



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Física

Tese de Doutorado

**AÇÃO DE UM LASER RANDÔMICO NO REGIME DE
LOCALIZAÇÃO INDUZIDA EM UMA SUSPENSÃO
COLOIDAL CORRELACIONADA**

Anderson Alexandre Vieira Gomes

JOÃO PESSOA

- 2021 -

Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Física

Tese de Doutorado

**AÇÃO DE UM LASER RANDÔMICO NO REGIME DE
LOCALIZAÇÃO INDUZIDA EM UMA SUSPENSÃO
COLOIDAL CORRELACIONADA**

Anderson Alexandre Vieira Gomes

Tese submetida ao Departamento de Física da
Universidade Federal da Paraíba, sob orienta-
ção do professor Dr. Ernesto Vilar, como parte
dos requisitos para obtenção do Título de Dou-
tor em Física.

JOÃO PESSOA

- 2021 -

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G633a Gomes, Anderson Alexandre Vieira.

Ação de um laser randômico no regime de localização induzida em uma suspensão coloidal / Anderson Alexandre Vieira Gomes. - João Pessoa, 2021.
136 f. : il.

Orientação: Ernesto Villar.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Física da matéria condensada. 2. Luz de Anderson.
3. Random laser. 4. Localização de Anderson. 5.
Sistemas tridimensionais. I. Villar, Ernesto. II.
Título.

UFPB/BC

CDU 538.9(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de
Doutorado do aluno **Anderson Alexandre
Vieira Gomes**, candidato ao Título de Doutor
em Física na Área de Concentração Física da
Matéria Condensada.

Aos três dias do mês de setembro do ano de dois mil e vinte e um, às 09:00, reuniram-se, remotamente, os membros da Banca Examinadora constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria Condensada, **Anderson Alexandre Vieira Gomes**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores: *Ernesto Jimenez Villar* (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, *Jesus Pávon López* (UFPB), *Carlos Antônio de Sousa Pires* (UFPB), *André de Lima Moura* (UFAL), *Francisco das Chagas Marques* (UNICAMP). Dando início aos trabalhos, o Prof. Ernesto Jimenez Villar comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado “*Ação de um laser randômico no regime de localização induzida em uma suspensão coloidal correlacionada*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Jose Sérgio Trindade Silva, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **03 de setembro de 2021**.

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

Prof. Dr. Jesus Pávon López
PPGF/UFPB

Prof. Dr. Carlos Antônio de Sousa Pires
PPGF/UFPB

Prof. Dr. André de Lima Moura
UFAL

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques
UNICAMP

Link da reunião: meet.google.com/osi-opjw-ygx

Jose Sérgio Trindade Silva



*”Deus seja louvado em minhas
atitudes.”*

Zé da Luz

Agradeço ao Prof. Dr. Ernesto Villar, pela orientação.

Agradeço ao Prof. Dr. Christian Sorrentino por sua valiosa colaboração, saiba de meu apreço.

Aos funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba pelo aprendizado.

Aos professores e amigos Valdir Bezerra e Carlos Pires pelo apoio durante toda minha caminhada acadêmica.

Ao amigo Edvaldo, pela simplicidade da construção de uma amizade que prezo.

À minha companheira, Patrícia. Ao meu filho, Perseu.

À presença dos meus companheiros de quatro patas Yang e Pandora, grandes amigos (*in memoriam*)

Ao Mestre Zé da Luz, um amigo.

A Dr Romano, por ter me proporcionado um novo olhar para a luz.

*À minha Mãe e ao meu Pai (in
memorian).*

Lista de Figuras

1.1	Microesferas contendo um corante promovendo múltiplos espalhamento e posteriormente um ganho na emissão. Este é o princípio fundamental de funcionamento de um random laser. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[31]	8
1.2	Experimento realizado como um RL O meio e ganho é um sólido de um material baseado em Neodínio (Nd_3^+) dopado com óxido de latânio(La_2O_3). A figura a mostra o espectro de emissão abaixo do limiar e a figura b mostra este espectro acima do limiar. Como se pode ver, há um forte estreitamento nas condições apresentadas na figura b. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[29]	11
1.3	Forte flutuação no padrão de intensidade calculado em um guia de onda bidimensional plano com poros randômicos. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[29]	16
1.4	A linha pontilhada representa o limiar laser qaundo $\alpha = 1$. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[48]	22
2.1	Esta é a relação de espalhamento de fótons espalhados coerentemente em uma rede cúbica de face centrada de esferas dielétricas, mostrando o gap de frequências existente para alguns valores de $\mathbf{K}$ [64].	42

2.2	A densidade de estados de fótons para o regime de baixas frequências é dominada pelo espalhamento de Rayleigh e pelos princípios dos raios clássicos na óptica geométrica. Para o pseudogap, os estados são fortemente localizados, representados pela região em sombra na figura [64]	43
2.3	Representação de dois raios de luz que se superpõem, percorrendo o mesmo caminho óptico, em sentidos contrários, dentro de um meio espalhador desordenado, definindo desta maneira uma condição de coerência.	46
3.1	Secção transversal de espalhamento em função do comprimento de onda da luz proveniente de uma fonte de onda plana. Observa-se a forte variação da secção transversal de espalhamento com o comprimento de onda λ da luz incidente [70].	53
3.2	Dois fótons se deslocando em sentidos contrários(invariância de reversão espacial), em um meio espalhador com alta densidade de espalhadores, presos em um looping que possibilita o fenômeno de localização forte. . . .	59
3.3	A figura mostra que a transição de fase de um sistema difusivo para um sistema localizado, ou seja, quando há mudanças de valores negativos para positivos só é encontrada em sistemas 3D. Nos sistemas 2D e 1D, há localização, porém sem a possibilidade da transição que ocorre em sistemas 3D. Esta figura foi retirada da referência[78].	61
3.4	A figura mostra o perfil de transmissão para o caso estacionário através de um meio espalhador em formato de laje bidimensional. Vê-se a diferença entre a parte difusiva e de localização, com um esquema dessa última de sua transmissão, junto com os parâmetros estatísticos relevantes nesse problema. A figura foi retirada da referência [89]	64

3.5	A figura mostra a evolução da largura da nuvem de fótons para diferentes localizações e comprimentos de difusão. Ela traz uma solução numérica para σ^2 de um coeficiente transmissão dependente do tempo $T(\rho, t)$ de uma laje desordenada no regime difusivo ($kl^* = 3$), na borda de mobilidade ($kl^* = 1$) e, também, no regime localizado ($L\xi^{-1} = 1, 2, 4$). A largura da laje é da ordem de $L = 100l^*$).	66
3.6	A figura mostra o princípio do backscattering coerente para um dado caminho com fótons se propagando em sentidos opostos, porém mantendo a fase. Aqui o ponto de partida e de chegada são mantidos a uma distância d formando um padrão de interferência semelhante ao experimento da fenda dupla. Para um índice de refração da amostra grande o bastante, as reflexões internas representadas pela linha pontilhada aumentará e a largura do cone diminuirá, ou seja kl^* é superestimado. A figura foi retirada da referência [98]	67
4.1	A figura acima representa a estrutura química de um corante da família da rodamina, que é a rodamina 6G, bastante utilizada em lasers, tintas, células biológicas e como corante têxtil para algodão. Esta figura foi retirada da referência [99]	73
4.2	Espectros de absorção (linha cheia) e fluorescência (linha pontilhada) da rodamina 6G diluída em etileno/glicol. Observa-se à figura o deslocamento da banda de fluorescência em relação à banda de absorção. Esta figura foi retirada da referência [103]	74

4.3	Na figura acima as linhas horizontais mais densas representam os subníveis vibracionais dos estados eletrônicos, enquanto que as linhas mais finas representam os subníveis dos estados rotacionais excitados[106]	76
4.4	Formas estruturais do TiO_2 . À esquerda temos a forma estrutural do Rutilo e à direita a forma estrutural da Anastase[114].	77
4.5	Visão reducionista do Mecanismo de fotoativação de uma partícula de TiO_2 [115].	78
5.1	Imagem TEM do núcleo de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. A imagem mostra a presença de sílica(luz sinza) no topo da NPs de TiO_2 (mais escuro). A flecha preta indica uma NP de sílica isolada também sintetizada durante a hidrólise TEOS. As felchas pequenas indicam a espessura da camada de sílica em torno de aproximadamente 70nm.	85
5.2	(a)Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado no estudo do RL para a coleta frontal. Uma amostra do espectro do RL da $TiO_2@SiO_2$, em (b), e da $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, em (c), para fluência de bombeio abaixo de $0,4mJcm^{-2}$ (linha tracejada) e acima de $4,3mJcm^{-2}$ (linha sólida) é mostrada. A figura (d) traz uma comparação do espectro de emissão dos sistemas $TiO_2@SiO_2$ (linha preta) e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (linha vermelha) para fluências de bombeio abaixo de $0,4mJcm^{-2}$ e a figura (e) para fluência de bombeio acima de $4,3mJcm^{-2}$	87

- 5.3 (a) Diagrama esquemático do arranjo experimental para coleta de emissão do RL por trás, a figura (b) traz a deconvolução do espectro de emissão por trás acima do limiar do RL, $45mJcm^{-2}$ (círculos pretos) para as duas bandas do espectro: Emissão do RL (esferas azuis) e Fluorescência do corante (quadrados vermelhos). A figura (c) trás O espectro de emissão por trás para fluências de bombeio abaixo (linha pontilhada) e acima (linha sólida) do limiar do RL do sistema $TiO_2@SiO_2$ e a figura (d) trás o mesmo para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. A comparação do espectro de emissão por trás dos dois sistemas $TiO_2@SiO_2$ (linha preta) e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (linha vermelha), para fluências de bombeio abaixo do limiar do RL $1,6mJcm^{-2}$ e acima do limiar do RL $38mJcm^{-2}$, são mostradas nas figuras (e) e (f) respectivamente. 88
- 5.4 Para $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (círculos vermelhos) e $TiO_2@SiO_2$ (quadrados pretos), a influência da fluência de bombeio em (a) onde temos a intensidade do pico de emissão, RL_{eff} para fluências $< 15mJcm^{-2}$ (linha verde pontilhada), a linha pontilhada de cor magenta é a RL_{eff} para fluências maiores que $50mJcm^{-2}$ e menores que $110mJcm^{-2}$ para o sistema $(TiO_2@SiO_2 - SiO_2)$ e maiores que $35mJcm^{-2}$ e menores que $75mJcm^{-2}$ para o sistema $(TiO_2@SiO_2)$, (b) trás a largura espectral do RL à meia altura (FWHM), (c) Posição do pico do espectro de emissão e (d) intensidade do pico de emissão na coleta por trás, com RL_{eff} (linha pontilhada azul) para fluências meores que $90mJcm^{-2}$ ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$) e menores que $70mJcm^{-2}$ ($TiO_2@SiO_2$). 91

5.5	Luz difratada coletada na configuração de backscattering para ambos os sistemas $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$. O padrão de difração (estrutura hexagonal) extraído do sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (fig. 3a) é melhor definido do que o do sistema $TiO_2@SiO_2$ (fig. 3b).	97
-----	---	----

Lista de Tabelas

3.1	Efeitos não-lineares para a superposição de duas ondas	69
-----	--	----

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xvi
Abstract	xviii
1 Aspectos Gerais do Random Laser	1
1.1 Sobre a teoria da localização	2
1.2 Sobre a teoria do Laser	4
1.3 O desenvolvimento do Random Laser	6
1.4 Princípio de funcionamento do Random Laser	8
1.5 Propriedades de Emissão de Um Random Laser	10
1.6 Estrutura de Modos de um Random Laser	15
1.6.1 Regime Estatístico das Flutuações de um Random Laser	16
1.6.2 Estatística de Fótons e Coerência na Emissão de um Random Laser	23
1.6.3 Aplicações do Random Laser	29
2 Localização da Luz	32
2.1 Localização de elétrons e fótons	34

2.2	Espalhamentos Independentes	37
2.3	Espalhamentos Coerentes	40
2.4	Backscattering Coerente	44
3	Presença de efeitos não-lineares na Localização de Anderson	51
3.1	Tipos de espalhamento da luz	52
3.1.1	Espalhamento Simples	52
3.1.2	Múltiplos Espalhamentos	53
3.2	Localização de Anderson	58
3.3	Teoria da Escala	60
3.4	Teoria da Auto-Consistência	62
3.4.1	Solução Temporal de Transmissão 1D através de uma Laje	63
3.4.2	Perfil de Transmissão 2D	63
3.4.3	Parâmetros Relevantes do Backscattering	66
3.4.4	Efeitos Não-Lineares em Meios Randômicos	69
4	Aspectos Técnicos experimentais	72
4.1	Corantes, o que são?	72
4.2	Sobre o Dióxido de Titânio (TiO_2)	76
5	Random Lasers em Sistemas Coloidais Correlacionados	80
5.1	Materiais e Métodos	84
5.1.1	Síntese das NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$	84
5.1.2	Caracterização	85
5.1.3	Preparação das Amostras do Random Laser e Arranjo Experimental	86
6	Conclusões	99

Resumo

A localização da luz de Anderson e a ação random laser na transição de localização são um campo aberto de pesquisa. A primeira abordagem para demonstrar experimentalmente a localização de Anderson em sistemas tridimensionais foi baseada no aumento de dispersão de uma amostra pelo aumento da densidade de espalhadores com o propósito de se obter o critério de Ioffel-Regel $kl=1$, onde k é o vetor de onda e l é o comprimento de transporte. Contudo, esta estratégia diminui a separação entre os espalhadores e consequentemente aumenta o comprimento do campo próximo, o que dificulta a localização de Anderson. Uma segunda abordagem, mesmo que menos conhecida, é introduzir uma correlação na posição dos espalhadores, isto é, induzir uma certa ordem na desordem ou, em outras palavras, introduzir desordem em uma estrutura fotônica ordenada. Esta estratégia foi recentemente demonstrada de maneira teórica por Kravtsov e colaboradores e também por Dal Negro e colaboradores, que mostraram a universalidade do fenômeno. Eles chamaram este fenômeno de salto correlacionado de longo-alcance **localização de correlação induzida**. Já foi demonstrado anteriormente a localização da luz em 3D, induzida pela correlação dos espalhadores de maneira experimental, se dá pela interação coulombiana de longo alcance. Além disso, propomos que um aumento na espessura da camada de sílica leva a um aumento do diâmetro hidrodinâmico, que faz crescer a interação coulombiana de longo alcance entre os núcleos espalhadores.

Nesta tese, mostramos que ação random laser em sistemas com estruturas coloidais correlacionadas originadas pela interação coulombiana de longo alcance entre os núcleos-casca NPs de $TiO_2@silica$ suspensas em solução de etanol de Rodamina 6G (R6G). As NPs de TiO_2 com espessuras de sílica diferentes (40 nm and 70 nm) foram preparadas. Nós encontramos que o desempenho do Random Laser melhora quando a espessura da sílica é mais espessa (70nm). E, também, que o padrão de difração em ambas as suspensões de $TiO_2@silica$ mostraram uma forte correlação na posição dos espalhadores, sendo também maior para a camada de sílica com espessura maior. Junto com outras evidências experimentais, demonstramos que uma interação coulombiana maior entre os núcleos espalhadores, causado pela camada de NPs de $TiO_2@silica$ mais espessa, causa uma localização da luz mais forte (alta densidade de estados localizados) induz uma forte correlação na posição dos espalhadores.

Palavras-chave: Luz, Laser Randômico, Localização.

Abstract

Anderson localization of light and random lasing at the localization transition are an open research frontier. The first approach to demonstrate experimentally Anderson localization of light in three dimensional systems was based on the increase of the samples dispersion by increasing the scatterer density with the goal of obtaining the Ioffe-Regel criterion of $kl = 1$, where k is the wavevector and l is the transport length. However, this strategy decreases the separation between scatterers and consequently increases near field coupling which hampers Anderson localization. Another, second and less well-known approach, is to introduce correlation in the scatterers position, that is, inducing a certain order in the disorder or, in other words, to introduce disorder in an ordered photonics structure. This strategy was recently demonstrated theoretically by Kravtsov et al and also Dal Negro et al, showing the universality of this phenomenon. They called this phenomenon of correlated long-range hopping **correlation-induced localization**. We demonstrated experimentally localization of light in 3D induced by correlation in the scatterers position, which was attributed to the long-range Coulomb interaction between the scatterers. Additionally, we proposed that an increase of the silica shell thickness should lead to an increase of the scatterer's hydrodynamic diameter, which would induce a stronger and longer-range Coulomb interaction between the scatterers.

In this manuscript we show random lasing in correlated colloidal systems origi-

nated by long-range Coulomb interactions between core-shell $TiO_2@Silica$ nanoparticles suspended in ethanol solution of Rhodamine 6G. TiO_2 nanoparticles with two different silica shell thicknesses (40 nm and 70 nm) were prepared. We find that the Random laser performance improves when the silica shell is thicker (70 nm). Also, light diffraction patterns in both $TiO_2@Silica$ suspensions showed strong correlation in the scatterers position, being stronger when the silica shell is thicker. Together with other experimental evidence, we demonstrate that stronger and longer-range Coulomb interaction between the scatterers, caused by a thicker shell in $TiO_2@Silica$ nanoparticles, causes a stronger localization of light (higher density of localized states) induced by stronger correlation in the scatterers position.

Keywords: Light, Random laser, localization, Correlation.

Capítulo 1

Aspectos Gerais do Random Laser

Dois tópicos fundamentais na teoria do Random Laser são a maneira como as ondas eletromagnéticas se propagam em um meio randômico e amplificador e como elas interagem com o próprio meio. O desenvolvimento desta linha de pesquisa é baseado na resposta que é obtida quando se leva em conta duas vertentes de investigação na área da física da matéria condensada: a localização de ondas e a física dos lasers. A primeira vertente, a teoria de localização de ondas, está associada a maneira como as ondas se propagam através de um meio randômico; enquanto que a teoria dos lasers nos mostra como as ondas eletromagnéticas interagem com uma cavidade em um meio de ganho.

Obviamente, não se esperava apenas estudar as propriedades físicas do Random Laser, mas, também, suas aplicações tecnológicas, uma vez que o desenvolvimento da óptica física e, a seguir, da óptica quântica, a partir da metade do século passado, vislumbra as mais diversas aplicações dos sistemas lasers em áreas como medicina, eletrônica e em outras tantas áreas onde se compreendia que sua aplicação podia trazer avanços que outros sistemas não proporcionavam até aquele momento. Porém, o estudo dos sistemas de random laser nos ajuda a compreender a maneira como os efeitos de localização se

relacionam com a amplificação coerente e, também, com a construção de como um modo do random laser evolui para o laser propriamente dito.

A seguir, trazemos um pouco da história do desenvolvimento da teoria de localização para que possamos compreender, mais adiante, os princípios do que fizemos neste trabalho. Revisamos, também, a história da teoria do laser para que possamos aprofundar sua contextualização dentro do mesmo propósito de compreensão da fundamentação do problema de uma maneira geral.

1.1 Sobre a teoria da localização

Por volta do final do século XIX e início do século XX, Langevin e Einstein estudaram o movimento Browniano. A equação de difusão foi obtida e com o coeficiente de difusão o problema do Random Walk para partículas clássicas pode ser quantitativamente compreendido. O problema clássico de transporte em não-equilíbrio foi estudado por Boltzmann, que desenvolveu a equação que leva seu nome, a partir dos fundamentos da mecânica estatística. Equação que também pode ser deduzida utilizando os operadores levantamento e abaixamento da teoria quântica, o que faz dela uma ferramenta muito importante uma vez que traz correções precisas para o estudo das propriedades de transporte. Porém, a dedução da equação de Boltzmann leva em consideração partículas de um ponto de vista clássico, muito embora, uma vez que as propriedades quânticas devem ser levadas em consideração, devamos reconsiderar a formulação desenvolvida por Boltzmann. Esta reformulação foi iniciada por Anderson, em 1958, ao introduzir o conceito de localização[1], quando se referiu à súbita mudança no sentido de propagação do elétron quando submetido a um potencial randômico espacial. Os problemas relacionados à localização estão associados a uma questão de escala, quando se compara o caminho

livre médio l ao comprimento de onda, λ , da luz no meio. Esta condição é expressa pelo critério de Ioffe-Regel[2],

$$2\pi l/\lambda \approx 1 \quad (1.1)$$

Edwqard e Thouless, em 1972, propuseram um critério de escala para os fenômenos de localização baseado na sensibilidade da função de onda eletrônica nas vizinhanças da amostra, dando início a teoria de escala para a localização. Porém, somente no ano de 1980, Anderson, Thouless, Abrahams e Fischer[3] desenvolveram o estudo. A teoria da escala sugere que para um sistema de dimensão menor ou igual a 2, todos os estados são localizados. Mas para um sistema tridimensional só existirão estados localizados sob a condição de forte aleatoriedade.

Existem várias maneiras de se observar o fenômeno de localização. Uma delas é observar as propriedades de transporte dos elétrons considerando, neste cenário, um coeficiente de difusão que tende a zero. Outro método é analisar os auto-estados dos elétrons em um sistema randômico. Neste outro cenário, se observarmos que todos os elétrons, dentro de uma certa faixa de energia, migram exponencialmente para o centro espacial desta faixa, dizemos que estes estados são localizados. Porém, os estados localizados, ao contrário dos outros estados, chamados de estendidos, não são sensíveis às mudanças nas condições de contorno. Esta é a razão para se levar em conta o argumento de escala de Thouless. Há ainda a possibilidade de transição dos estados estendidos para os estados localizados, transição esta que é chamada de **Transição de Localização ou Transição de Anderson**. Uma vez que a energia dos estados estendidos e dos estado localizados são diferentes e que, ainda, há uma possibilidade de transição daqueles para estes. Sendo assim, podemos definir a energia que separa os dois estados como sendo a **borda de mobilidade**.

A aplicação do conceito de localização para ondas clássicas - ondas eletromagnéticas

- foi trazida pela primeira vez por S. Jonh [4], simultaneamente, Bergmann[5] introduziu o conceito de **coerência de backscattering** como uma assinatura do princípio de localização. Esta imagem construída mostra que o princípio de interferência das ondas são a causa da localização. A interferência construtivas de duas ondas que se deslocam em sentidos contrários, com reversão temporal, dará origem a uma partícula quântica; enquanto que as ondas clássicas preferem permanecer em seu estado de origem. Sendo assim, há uma dificuldade maior em transportar as partículas quânticas do que as partículas clássicas, o que possibilita a existência de estados localizados na matéria. O transporte caberá essencialmente às partículas clássicas. E, em relação à assinatura do backscattering, há duas possibilidades de construção, uma delas é que seja mantida uma coerência de fase para o backscattering e a outra é que exista uma simetria de reversão temporal para o mesmo. Trabalhos realizados a partir dos anos 80 do último século foram realizados nesse sentido e construíram evidências sobre a existências dos ditos estados localizados da luz[6][7][8].

1.2 Sobre a teoria do Laser

Para podermos avançar nos princípios da teoria de localização, vamos obedecer à cronologia da pesquisa. Sendo assim, faremos uma passagem pela história do desenvolvimento do laser e conduziremos esta revisão a partir desse momento.

A história dos LASER (**Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation**) vem sendo desenvolvida desde a década de 60 do século passado e praticamente se tornou uma área independente dentro da física, tamanha foram as perspectivas criadas a partir de sua evolução. Foi Einstein, no ano de 1917, quem lançou o postulado acerca da emissão estimulada, dando origem assim a possibilidade de construção e desenvolvimento dos

lasers.

A partir do ano de 1960, a engenharia e a física dos lasers impulsionaram os primeiros experimentos com o laser de ruby[9]. Já em 1964, Lamb[10] sugeriu uma descrição teórica para a oscilação dos multimodos laser com base à descrição clássica do campo eletromagnético em termos dos autos Q-modos de oscilação e uma descrição quantum mecânica do meio amplificador. A seguir, foi desenvolvida uma compreensão maior sobre os sistemas lasers, tal como os modos de competição, processos dinâmicos, entre outros.

A partir de então, outras teorias mais complexas foram desenvolvidas com a evolução da teoria eletromagnética e da compreensão da interação do campo atômico e do campo eletromagnético. O desenvolvimento da teoria dos lasers dependia diretamente do desenvolvimento da teoria quântica, que avançou bem nos anos 60 do século passado, proporcionando, por consequência, uma melhor compreensão sobre a teoria dos lasers, muito embora uma compreensão de reservatórios térmicos e processos de excitação, que são fundamentais para a compreensão da teoria dos lasers, não sejam tão simples do ponto de vista da teoria quântica. Portanto, foi necessário o surgimento de outras teorias para servir de suporte para o desenvolvimento da teoria dos lasers.

No ano de 1966, Haken[11], introduziu as equações clássicas de Langevin na formulação de Heisenberg e criou um novo método de se estudar os sistemas lasers. Em 1968, Scully e Lamb[12] fizeram uso da matriz densidade para descrever o sistema e consideraram o reservatório térmico como uma perturbação. Baseando-se nas equação de Fokker-Planck, Risken[13] e Haken[14], introduziram o terceiro método.

Nos anos 70 e 80 do século passado, depois dos refinamentos apresentados pela mecânica quântica, outros conceitos relacionados à óptica quântica, tais como estados coerentes e estados squeezed da luz, paradoxo EPR, computação quântica e caos quântico,

entre outros, foram desenvolvidos e aplicados à física dos lasers[15]. Os lasers continuaram a ser desenvolvidos, porém o random laser só foi usado na teoria de Lamb [16].

1.3 O desenvolvimento do Random Laser

A proposta do random laser foi lançada em 1968 por Lethokov[17] fazendo uso da equação de difusão. Entretanto, o random laser permaneceu sem ser anunciado por cerca de 35 anos. Durante anos acreditava-se que o espalhamento em sistemas randômicos acontecia devido a luz tender a um comportamento semelhante ao laser, pelo fato de que o espalhamento causa uma redução do feedback de coerência da luz em sistemas lasers, fato confirmado e explicado no experimento do grupo de Lawandy, onde foi observado que há um estreitamento no espectro de emissão espontânea quando a densidade de espalhamento ultrapassa um certo valor específico[18], fenômeno que foi denominado de emissão tipo laser. Este trabalho provocou uma corrida por parte de experimentais e teóricos que desenvolveram seus experimentos e teorias praticamente à mesma velocidade, promovendo avanços significativos nesta área. Muitos outros experimentos foram realizados e comprovaram o estreitamento espectral[19] e, também, o estreitamento do pico de coerência do backscattering[20].

A partir destes vários estudos desenvolvidos nesta área, foi possível perceber a importância do fenômeno de localização nos sistemas conhecidos como random laser. Métodos como integrais de trajetórias[21], combinação das equações de população de elétrons com a equação de difusão[22], que mostraram teoricamente o estreitamento espectral típico dos efeitos de localização. Ainda foram utilizados métodos como matriz de transferência independente do tempo[23], comparações entre a teoria de Letokhov e a teoria de Lamb com extensão desta relação para sistemas com um background periódico[24].

No final do século XX, o Grupo de Caos da universidade de Northwestern, ao mesmo tempo que o Grupo de Vardeny da universidade de Utah, encontrou propriedades de anisotropia além de **multi-larser-peak** no espectro de emissão dos random laser[25][26]. Porém, os pesquisadores se defrontaram com um fenômeno não previsto que provocou uma grande movimentação e uma corrida frenética por explicações. Afinal de contas, os modos laser que surgiram como novidade naquele momento não haviam sido previstos em teorias anteriores e, portanto, não se conhecia suas propriedades. Naturalmente, abria-se ali uma nova vertente para pesquisas relacionadas ao random laser.

A razão para a não previsão dos fenômenos que se apresentavam era que toda fundamentação teórica desenvolvida até então havia sido baseada na teoria do campo médio, muito embora se obtenha os resultados fazendo uso da matriz de transferência independente do tempo. Mas os teóricos que estudaram o assunto construíram médias sob configurações randômicas para explicar os resultados. Contudo, toda vez que se opta pelo uso de métodos estatísticos independentes do tempo, corre-se o risco de não se perceber os fenômenos que acontecem acima do limiar bombeamento, razão pela qual esses novos fenômenos causaram tanto impacto epistemológico. Obviamente, diante de algo tão surpreendente, algumas técnicas foram desenvolvidas para explicar o fenômeno.

Para dar sequência ao nosso objetivo faremos uma abordagem na fundamentação teórica da localização de ondas, uma vez que este é o princípio fundamental do que analisamos em nosso trabalho. Porém, para darmos início a esta análise, devemos compreender um pouco do funcionamento do random laser. Para tanto, a seguir fazemos uma revisão os princípios de seu funcionamento e algumas de suas aplicações.

1.4 Princípio de funcionamento do Random Laser

Um Laser é constituído essencialmente por duas unidades básicas: Um material que promove um ganho óptico por estimulação induzida e uma cavidade óptica que aprisiona parcialmente a luz. Quando o ganho dentro da cavidade é maior que as perdas, o sistema alcança seu limiar e assim permanece. É esta cavidade que determina os modos de oscilação do laser, ou seja, a maneira como acontecerá a emissão e, também, a frequência associada a esta emissão. O random laser funciona seguindo o mesmo princípio, exceto pelo fato de que não é a cavidade que define a emissão, esta é definida pelos múltiplos espalhamentos que nela ocorrem. Os múltiplos espalhamentos são um fenômeno que ocorrem em materiais ópticos que parecem opacos devido às diversas reflexões da luz que neles ocorrem. Ou seja, a luz, ao penetrar neste tipo de material, sofre milhares de reflexões antes de haver o ganho que se espera em um laser propriamente dito.

Este tipo de espelhamento da luz se assemelha ao Random Walk de partículas suspensas em uma superfície de um líquido, por exemplo.

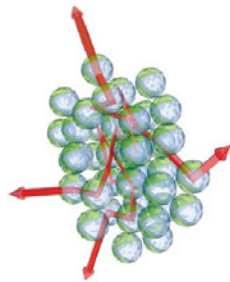


Figura 1.1: Microesferas contendo um corante promovendo múltiplos espalhamento e posteriormente um ganho na emissão. Este é o princípio fundamental de funcionamento de um random laser. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[31]

Portanto, uma maneira de descrever o random laser é considerar a mesma dinâmica que ocorre com as partículas no Random Walk. Para tanto, devemos procurar os

parâmetros associados a esse tipo de espalhamento, como o caminho livre médio para as partículas, por exemplo, bem como a coeficiente de difusão, para buscar descrever qual a dinâmica do fenômeno associado a luz neste problema.

Os espalhamentos em meios desordenados são bastante complexos, mas mantêm uma coerência de fase. Esta coerência de fase em meios desordenados emergirá de um meio com uma fase que varia efetivamente de maneira randômica ao longo da frente de onda[27], considerando-se que a amplitude da onda resultante é a soma de um grande número de amplitudes de ondas não-correlacionadas e que a amplitude total nos pontos diferentes são separadas por poucos comprimentos de onda que são não-correlacionadas, então a intensidade da onda flutuará por uma quantidade de ordem de grandeza igual a de sua média. Isto significa que cada onda que sofre o espalhamento no meio óptico é submetida a uma espécie de random walk e os efeitos de interferência podem ocorrer, ainda que o meio seja completamente desordenado. Ainda assim, não se deve confundir o fenômeno de múltiplo espalhamento com a difusão da luz. A diferença entre difusão da luz e múltiplos espalhamentos é que a difusão é uma imagem simplificada dos múltiplos espalhamentos quando desprezamos os efeitos de interferência da luz.

Múltiplos espalhamentos, devido à sua aleatoriedade, não ocorrem tão somente em materiais naturais; eles, também, se apresentam em materiais fotônicos, tal como cristais fotônicos, necessários à produção de dispositivos ópticos. Nestes materiais, os múltiplos espalhamentos são uma propriedade indesejada, e são decorrentes da sua própria estrutura. Sendo assim, este tipo de material representa uma dificuldade e, sabemos, este gargalo industrial deve ser evitado de qualquer maneira. Entretanto, a utilização de múltiplos espalhamentos proporcionou a criação de novas perspectivas no estudo da desordem de meios fotônicos.

1.5 Propriedades de Emissão de Um Random Laser

Letokhov, durante a década de 60 do século passado, mostrou que nos processos difusão da luz em meios de ganho, as perdas são proporcionais à superfície da amostra, enquanto que os ganhos são proporcionais ao volume da mesma. Existe, porém, um volume crítico acima do qual os ganhos se tornam bem maiores que as perdas e, neste cenário, a intensidade do pico diverge e o sistema se torna instável[28]. Uma vez que os ganhos dependem do comprimento de onda, este modelo também mostra que há um estreitamento no espectro de emissão quando se está acima do limiar com máxima intensidade no comprimento de onda de ganho máximo. Ainda mais, oscilações de relaxamento bem como **laser spiking**¹ podem ser encontradas neste modelo de difusão, características que foram encontradas em alguns experimentos onde foi utilizado um pó fino como meio desordenado amplificador de transmissão[29][30]. Nestes experimento, excitando-se opticamente um pó, foi possível observar uma transmissão onde houve um ganho óptico através da emissão estimulada e dos espalhamentos múltiplos. Este fato é observado no estreitamento do espectro de transmissão, ao mesmo tempo que o crescimento da intensidade do pico do espectro, quando se investiga a dependência destes parâmetros em função da energia de bombardeamento, a figura a seguir ilustra este resultado.

Outra estratégia para se obter múltiplos espalhamentos com ganho em um meio randômico é utilizar micropartículas suspensas em um corante laser como no trabalho de lawandy et al[31]. Utilizando desta técnica, é possível controlar os múltiplos espalhamento controlando a densidade de partículas suspensas. Isto representa uma vantagem experimental significativa uma vez a densidade de partículas suspensas é, naturalmente, um parâmetro de controle com manipulação relativamente fácil.

¹O termo original foi mantido por não termos encontrado uma tradução adequada.

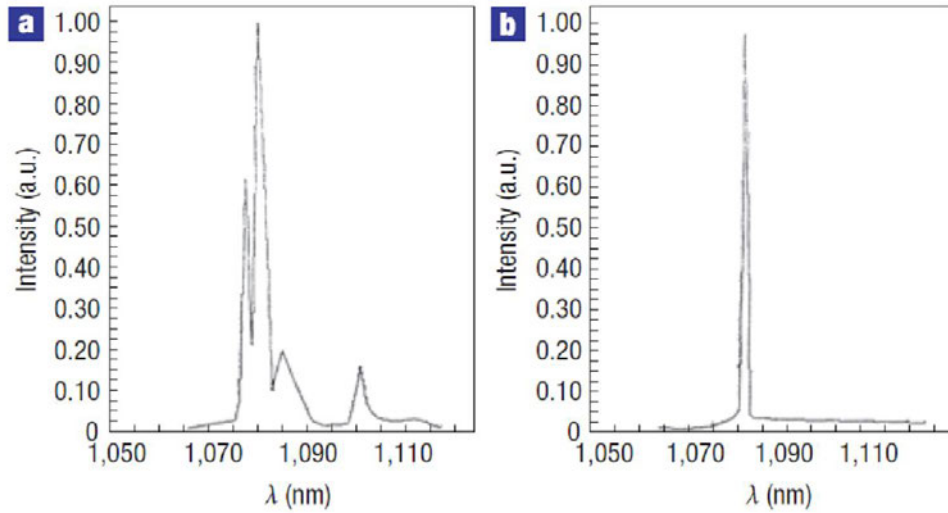


Figura 1.2: Experimento realizado como um RL. O meio e ganho é um sólido de um material baseado em Neodímio (Nd_3^+) dopado com óxido de lantânio (La_2O_3). A figura a mostra o espectro de emissão abaixo do limiar e a figura b mostra este espectro acima do limiar. Como se pode ver, há um forte estreitamento nas condições apresentadas na figura b. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[29]

Nos estudos posteriores, uma questão interessante foi abordada. Foi verificado que a estatística de fótons na emissão randômica, a emissão do random laser, em muitos aspectos, se assemelha à estatística de fótons da emissão do laser convencional. Sabe-se, por exemplo que, nos lasers convencionais, há um ruído proveniente da interferência entre a emissão estimulada e a emissão espontânea[32]. O mesmo ocorre no funcionamento do random laser quando opera acima do limiar. Deste modo, a distribuição de fótons obedece a uma distribuição de Bose-Einstein, ou seja, eles são emitidos de forma amontoadas, ao contrário da distribuição de Poisson que ocorre para os estados coerentes do laser, onde os fótons são igualmente distribuídos. Este resultado pode ser alcançado fazendo uso das propriedades de coerência do random laser baseadas no formalismo da equação

master generalizada para descrever os múltiplos espalhamentos e as excitações atômicas, incorporando o caráter probabilístico de emissão e absorção dos fótons necessários para caracterizar a coerência óptica. A estatística dos fótons pode ser descrita fazendo uso da equação master para a função de distribuição de probabilidade dos fótons. Este resultado pode ser deduzido levando-se em conta apenas os espalhamentos múltiplos e deixando de lado o feedback na coerência[34].

Vejamos que, mesmo que o modelo simplificado de difusão com ganho seja bastante eficaz na previsão das propriedades de um laser randômico, ele não é totalmente abrangente. É possível notar a negligência deste modelo em relação a outros aspectos importantes, como, por exemplo, o fato dos raios de luz, enquanto sofrem os múltiplos espalhamentos - ao longo de seu random walk - podem estar sujeitos a efeitos de interferência, pois são estas interferências decorrentes dos múltiplos espalhamentos que determinam a estrutura nos modos do random laser. Modos estes que para um laser convencional são determinados pela cavidade e usualmente consistem em padrões de ondas estacionárias. Já no random laser, esses padrões são determinados por speckles¹ visto pela variação gradual do pacote de ondas.

Diante desta discussão, é necessário definir o que é um random laser até mesmo para que não cometamos o erro de fazer uma distinção entre o que é o laser difusivo do laser coerente. Esta distinção é fundamentada no fato de que, em alguns materiais, o espalhamento da luz está sujeito a efeitos de interferência, já em outros materiais não. Sabe-se que para todo material que produz um random laser os múltiplos espalhamentos são elásticos, para que os efeitos de interferência estejam presentes e sejam parte do problema físico. Mesmo que sejam utilizados pulso laser longos de excitação ou disparos

¹Uma espécie de padrão parecido com os "respingos" na superfície da água contida em um recipiente quando deixamos cair objetos sobre ela.

laser, que seriam pulsos curtos, os efeitos de interferência podem ser calculados. Já os efeitos remanescentes após os cálculos, tal como o estreitamento suave no espectro, podem ser descritos por um modelo de difusão com ganho sem ter que levar em conta os efeitos de interferência. Ainda assim, é possível observar para o mesmo material que serve como random laser espectro suaves ou picos estreitos. Porém, este último, só pode ser modelado se levarmos em conta os efeitos de interferência.

A modelagem correta de um random laser requer a solução das equações de Maxwell para um sistema que leva em conta uma variação randômica do índice de refração com a parte imaginária positiva. Os modos ópticos de oscilação que são encontrados nesse modelo são complexos e podem ser os modos localizados de Anderson, ou mesmo confinados ou estendidos no espaço, dependendo da extensão do livre caminho médio da amostra, voltando aqui a caracterizar a importância da escala no sistema. Em complemento, outras propriedades podem definir a natureza dos modos, estas propriedades podem ser, por exemplo:

- O grau de correlação do índice de refração
- Presença parcial de ordem
- Forte anisotropia

Visto que há uma gama muito grande de materiais que são bons à construção de um random laser e a física rica por trás do conceito do random laser, traremos a seguir a definição do que significa um random laser em dois critérios que devem ser obedecidos.

1. A luz sofre múltiplos espalhamentos de maneira randômica e é amplificada por emissão estimulada;

2. Existe um limiar, devido aos múltiplos espalhamentos, acima do qual o ganho total é maior que as perdas.

Esta definição serve para todos os sistemas com ganho por via dos múltiplos espalhamentos dentro de uma vasta margem de caminhos livres médios; mesmo que não haja limite inferior para o caminho livre médio e sendo o tamanho do sistema o limite superior para ele, pois, caso o caminho livre médio seja maior que este limite superior, o sistema torna-se transparente e não observar-se-á o fenômeno em questão.

Algo importante para se compreender o funcionamento de um sistema random laser é saber qual sua relação com a emissão espontânea amplificada. Então vejamos como podemos entender o que é a emissão espontânea amplificada. Este tipo de emissão trata-se da luz que se origina a partir da emissão espontânea e, a seguir, é amplificada por emissão estimulada. É um processo que ocorre mesmo sem a necessidade de uma cavidade óptica e ainda pode ocorrer em meios completamente transparentes pelos quais a luz se propaga livremente. O espectro da emissão espontânea é determinado pela curva de ganho do material por onde a luz se propaga, enquanto que a emissão estimulada pode produzir uma alta coerência para a luz em determinadas condições.

Vamos levar em conta dois tipos de coerência, a de primeira e de segunda ordem. A coerência de primeira ordem mede as flutuações do campo, enquanto que a coerência de segunda ordem é um efeito não linear associado às flutuações da intensidade do campo. Para uma fonte cuja a largura de banda é suficientemente estreita, a coerência de primeira ordem é alta. Portanto, se um arranjo experimental é capaz de selecionar uma banda de comprimento de ondas estreitos, surgirá automaticamente uma coerência de primeira ordem associada às medidas realizadas à execução deste experimento. Porém, neste arranjo experimental, a medida da coerência de segunda ordem será comprometida

uma vez que, por ser uma largura de banda estreita, os fótons que podem ser detectados estarão amontoados e criarão uma flutuação bastante grande na intensidade da luz a ser medida. Este efeito não-linear limita as flutuações da intensidade e, dessa forma, aumenta a coerência de segunda ordem. Portanto, se a luz é coerente em primeira e segunda ordem, a emissão será coerente, não sendo necessário uma cavidade para se obter informações sobre a coerência da luz e, conseqüentemente, o random laser. A cavidade em si, deixa de ser a razão primeira para se obter a emissão laser coerente que se deseja.

Para complementar, vale ressaltar que o mecanismo criado pela cavidade laser é ideal para se obter informações sobre a coerência de segunda ordem, uma vez que, para toda cavidade, chega-se a uma saturação de ganho que é a condição necessária para este tipo de coerência.

1.6 Estrutura de Modos de um Random Laser

O desenvolvimento de uma teoria que descreva um random laser em todos os seus aspectos é algo bastante complexo. Só para trazer um pouco da razão desta complexidade, um modelo completo deveria trazer consigo o mecanismo da dinâmica devido à formação de aspectos intrínsecos de um sistema de amplificação acima do limiar, lembrando-se que a estrutura de modos é descrita a partir dos fenômenos de interferência e, portanto, estes devem ser incluídos. Para deixar mais claro a necessidade de se incluir os fenômenos de interferência, eles geram uma distribuição granular de intensidade que é chamada de SPECKLE. Como já citado anteriormente. A figura abaixo mostra uma estrutura que possui essa natureza. Esse é o padrão de alguns materiais randômicos, a intensidade é espalhada por toda a amostra e os modos são assim estendidos.

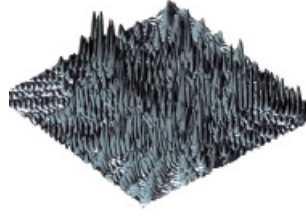


Figura 1.3: Forte flutuação no padrão de intensidade calculado em um guia de onda bidimensional plano com poros randômicos. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[29]

1.6.1 Regime Estatístico das Flutuações de um Random Laser

O transporte óptico em materiais desordenados pode ser descrito por múltiplos espalhamentos randômicos, nos quais ondas de luz sofrem espalhamentos nos diversos elementos que compõem o dielétrico. Esses diversos espalhamentos no material dielétrico obedecem uma dinâmica semelhante ao transporte de elétrons nos condutores sólidos[35], por exemplo.

É importante, para fins de observação, a situação onde um material randômico promove um ganho óptico, quando a luz nestes materiais, além de sofrerem os ditos múltiplos espalhamentos, é também amplificada, como no caso da adição de um corante ao material espalhador, como já citamos anteriormente.

Ainda, observando a forma de comportamento mais simples por vias do padrão difusivo de feedback, esses materiais apresentam um limiar quando os ganhos totais, após os espalhamentos múltiplos, são maiores que as perdas[36]. Esses padrões de lasers difusivos já foram observados em diversos sistemas lasers[30][38], tais como:

- Pós
- Suspensão de corantes

- Sistemas orgânicos
- Entre outros

Percebe-se uma semelhança entre o comportamento destes sistemas e os sistemas lasers convencionais[39]. Decorrente destas semelhanças, cogita-se que, na emissão complexa dos random lasers, que contém estreitamento em suas estruturas espectrais, há a possibilidade de emissões laser provenientes de modos de localização de Anderson[40]. A descrição teórica do transporte da luz em meios desordenados e em random lasers pode ser baseada em mecanismos difusivos usando, como já citamos anteriormente, a aproximação da equação master[34].

Foram propostos, também, estados anormalmente localizados como forma de justificar a existência de efeitos de localização relacionados aos fenômenos de regimes difusivos [41][42][43], bem como a Teoria de Matrizes Aleatórias(TMA)[44]. E, uma vez que as propriedades estatísticas de um sistema óptico desordenado sofrem modificações com o meio de ganho, a emissão de um random laser foi utilizada para demonstrar as flutuações em seu limiar[45]. Seria, portanto, bem difícil descrever a dinâmica do sistema, a partir da estrutura do meio de ganho, principalmente se este meio sofrer modificações com o tempo, por isso a descrição desta dinâmica a partir das informações de entradas e saídas da luz através dele se justifica, daí o uso da TMA para compreender o problema[].

É possível também observar uma estatística do tipo Lèvy na distribuição das intensidades do random laser[46]. Esta estatística da luz emitida pode ser obtida a partir de uma amostra de um material opticamente ativo por onde fótons podem se propagar e sofrer difusão. A descrição desta estatística é válida para o cenário de um regime difusivo, no qual é assumido um parâmetro λ menor que o caminho livre médio l ($\lambda < l$). Esta estatística de flutuações na intensidade de emissão de um meio amplificador randômico(MAR)

pode ser obtida fazendo uso de várias realizações aleatórias.

Um MAR é basicamente um meio dispersor com corante por onde a luz deve passar; como, por exemplo, uma solução de rhodamina e etanol, na qual os pontos dispersores são as pequenas esferas de poliestireno suspensas nesta solução. Como já vimos, não há uma cavidade ressonante neste meio, como nos lasers convencionais, a emissão laser dependerá dos múltiplos espalhamentos que a luz sofrerá dentro deste meio e são estes espalhamentos que darão origem ao ganho que é medido na saída. O corante é bombardeado opticamente para promover a inversão de população que dará origem à emissão. Haverá, assim, uma amplificação de qualquer fóton que viajar na região de bombardeamento. Devido ao poliestireno suspenso na solução, o fóton sofrerá vários espalhamentos antes de sair do MAR e, devido a isto, será amplificado. Sendo assim, a amplificação da luz é potencializada até que a emissão laser aconteça, quando os ganhos superam as perdas dentro do MAR.

Baseado no fato de que, no MAR, acontecem dois fenômenos com a luz, os múltiplos espalhamentos e a amplificação, definiremos aqui dois parâmetros que serão utilizados para compreender o problema

1. O caminho livre médio de espalhamento l_s - a distância que o fóton anda entre dois espalhamentos consecutivos e é dado por $l_s = 1/n\sigma$, sendo n a densidade numérica de esferas espalhadoras e σ a seção transversal de espalhamento de um único espalhador cuja dependência é dada em função do tamanho de um único espalhador, do comprimento de onda da luz incidente e da diferença do índice de refração de cada espalhador e sua vizinhança;
2. O caminho livre médio de transporte l_t - é da distância média que a luz viaja antes de passar a ter um comportamento randômico e é dado por $l_t = l_s/(1 - g)$, sendo $g = \langle \cos\theta \rangle$ é chamado de parâmetro de anisotropia, com θ sendo o Ângulo de

espalhamento.

Definimos também, devido à sua relevância, os parâmetros de escala para a amplificação dentro do MAR. São eles:

- O comprimento de ganho, l_g ;
- O comprimento de amplificação l_{amp}

No meio de ganho sem espalhamento, tem-se que a intensidade I , aumenta exponencialmente em função de l , desta forma:

$$I(l) = I_0 e^{l/l_g} \quad (1.2)$$

Além disso, devido ao caminho que a luz percorre no MAR durante seus múltiplos espalhamentos, o caminho real que um fóton percorre torna-se muito maior que a distância entre sua posição inicial e final, dando origem ao parâmetro conhecido como comprimento de amplificação, l_{amp} , que é a distância média entre os pontos inicial e final, para o qual o comprimento do caminho real do fóton é l_g . Esses parâmetros se relacionam como segue

$$l_{amp} = \sqrt{\frac{l_s l_g}{3}} \quad (1.3)$$

A emissão laser é resultante de uma competição entre os ganhos e as perdas dentro do MAR. Os ganhos acontecem devido a amplificação que ocorre nos múltiplos espalhamentos promovidos pelo meio, enquanto que as perdas ocorrem quando fótons escapam pelas bordas do mesmo e, também, pela absorção do próprio corante. O comportamento laser aparece em um drástico estreitamento no espectro da emissão, ou seja, no espectro de ganho. Sua ordem de grandeza é de cerca de dezenas de nanômetros a poucos nanômetros e ocorre em uma região bem definida acima do limiar de bombardeamento[46].

Em se tratando do comprimento do percurso do fóton em um meio difusivo, diz-se que é uma variável randômica cuja distribuição de probabilidade é exponencial e pode ser calculada através da expressão que segue

$$p(l) = \frac{\exp\left(-\frac{l}{\langle l \rangle}\right)}{\langle l \rangle} \quad (1.4)$$

onde $\langle l \rangle$ é o comprimento médio do percurso do fóton dentro da amostra. Uma estimativa para $\langle l \rangle$ é considerar que para um sistema difusivo com constante de difusão D , temos

$$\langle l \rangle = \frac{v}{D\Lambda} \quad (1.5)$$

onde v é a velocidade da luz no meio e Λ é o menor autovalor do Laplaciano no domínio ativo.

Combinando as equações (1.2) e (1.4) obtemos a lei de potências para a distribuição de probabilidades da intensidade emitida:

$$p(I) = \frac{l_G}{\langle l \rangle} I^{-(1+\alpha)}, \quad \text{com} \quad \alpha = \frac{l_G}{\langle l \rangle} \quad (1.6)$$

As propriedades da distribuição de Lévy já são conhecidas, porém uma propriedade importante aparece no limite onde $0 < \alpha < 2$, quando $\langle I \rangle$ existe, porém a variância, junto com os momentos de ordem maior, divergem. Como consequência tem-se dados altamente irreprodutíveis e grandes flutuações de amostra para amostra. De maneira surpreendente, há uma contrapartida para quando o valor de $\alpha > 2$, pois, neste limite, o teorema central do limite é válido e a distribuição passa a ser gaussiana, carregando consigo todas as propriedades estatísticas já conhecidas, além de um controle experimental consistente[47].

A inversão de população é o agente controlador do comprimento de ganho l_G . Quando se aumenta a latência, l_G e o valor de α observa-se uma diminuição das flutuações, de forma que quanto maior for a intensidade com que se bombardeia a amostra, mais forte será o efeito obtido. Por outro lado, numa amostra como a que foi comentada anteriormente, l_G é dependente do tempo e, neste caso, ele deve ser determinado de maneira auto-consistente pela própria dinâmica do sistema. Sendo assim, a liberação de uma grande quantidade de fótons pode ser a razão de uma saturação da inversão de população que força um aumento em l_G . Ou seja, se esse aumento é suficientemente grande é possível que as flutuações passem a não serem detectadas.

Fazendo uma estimativa para o tempo de vida da inversão de população como função do bombardeamento, é possível construir o cenário acima descrito. Partindo da condição do limiar[36]

$$r = \frac{v}{l_G} - D\Lambda > 0 \quad (1.7)$$

cujas interpretação é chamada de condição de ganhos maiores que as perdas, Sendo as perdas provocadas pela saída da luz amostra de forma difusa. o Limiar laser ocorre quando o valor de $\alpha = 1$, isto ocorre exatamente quando $r = 0$.

Para pulsos de bombardeio curtos, o tempo decorrido para que a intensidade torne-se grande é proporcional ao inverso do crescimento do fator r . Na condição deste tempo ser menor que a média do tempo de permanência na amostra, $\langle l \rangle / v$, ocorrerá uma amplificação significativa para cada emissão espontânea de fóton, o que implicará rapidamente em uma forte diminuição da inversão de população. Neste cenário, a distribuição passa a ser gaussiana e, desta forma, a descrição do campo médio passa a ser válida. Sendo assim, a condição da distribuição de Lèvy, $\frac{1}{r} > \frac{\langle l \rangle}{v}$ com $\alpha = 2$ pode ser escrita

como:

$$\frac{1}{2} \frac{v}{D\Lambda} < l_G < 2 \frac{v}{D\Lambda} \quad (1.8)$$

Considerando uma placa infinita bidimensional de espessura L , existem três possibilidades de distribuição estatística:

1. Estatística de Lèvy abaixo do limiar - mostrada na figura a seguir pela região sombreada acima da linha pontilhada ($\alpha = 1$). Esta condição requer que $1 < \alpha < 2$
2. Estatística de Lèvy acima do limiar - Região de emissão fraca mostrada na figura a seguir pela região sombreada abaixo da linha pontilhada ($\alpha = 1$). Esta condição requer que $\frac{1}{2} < \alpha \leq 1$
3. Gaussiana - Região de emissão forte do tipo gaussiana para $\alpha < 1/2$ e para $\alpha > 2$ emissão fraca com flutuações gaussianas.

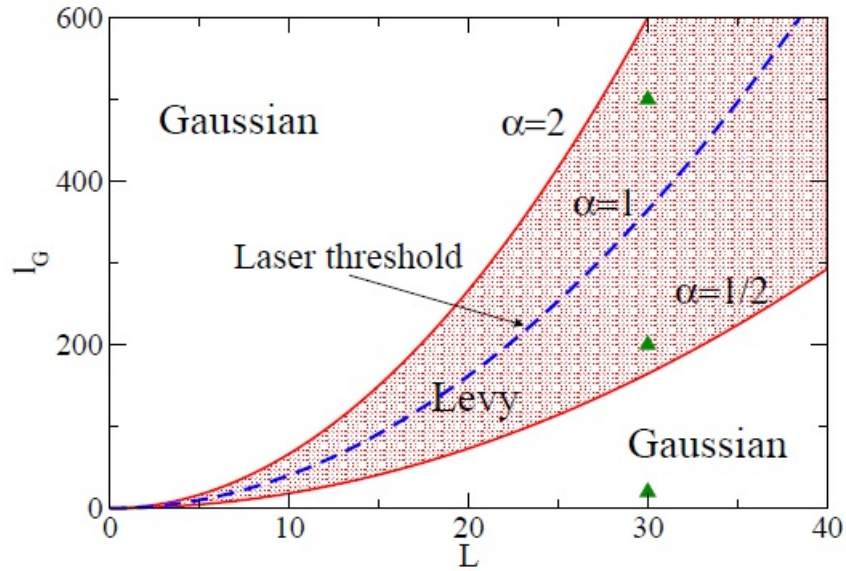


Figura 1.4: A linha pontilhada representa o limiar laser quando $\alpha = 1$. Esta imagem foi retirada do trabalho da referência[48]

1.6.2 Estatística de Fótons e Coerência na Emissão de um Random Laser

É possível se estudar as propriedades de coerência de um random laser fazendo uso do formalismo da equação master que descreve os múltiplos espalhamentos da luz e as excitações atômicas[34]. Essa descrição pode ser construída incorporando-se os processos de emissão e absorção de fótons que são necessários para se caracterizar a coerência óptica. Fazendo-se uso da equação master para a função de distribuição de probabilidades de fótons pode-se descrever a estatística dos mesmos[51]. Isto pode ser realizado trocando-se os termos de perdas na cavidade na equação master de um laser convencional pelos termos que descrevem o transporte radiativo devido aos múltiplos espalhamentos sofridos pela luz no meio de ganho. Para se construir este procedimento, considera-se que o feedback é atribuído ao transporte de ondas que conduzem a ação laser dentro do meio de randômico na média. Neste modelo, a equação master generalizada é capaz de estabelecer de forma direta uma descrição do random laser em termos de parâmetros experimentais definidos, tais como a densidade de espalhamento e a concentração de ganho. Calculando-se, então, o grau de coerência óptica de segunda ordem, é possível se concluir que, acima de um limiar específico de bombardeamento, a estatística de fótons muda de uma estatística de Bose-Einstein, que é característica de uma luz incoerente, para a estatística de Poisson, que por sua vez caracteriza o laser. Porém, a coerência local cresce e o limiar laser decresce quando o caminho livre médio do fóton no meio randômico torna-se menor.

Uma luz de frequência ω se deslocando no vácuo apresenta um comprimento de onda $\lambda = 2\pi c/\omega$ e, em um meio randômico, apresenta um caminho livre médio de transporte de fótons l^* , que é o deslocamento espacial médio do fóton para perder a correlação com seu vetor de onda inicial. Divide-se, então, a amostra em células cúbicas de aresta l^*

centradas em uma rede cúbica cuja constante de rede é $a = l^*$. Cada célula, através dos processos de difusão trocará fótons com as suas vizinhas e o número de fótons em cada uma delas mudará com o tempo devido aos eventos de emissão e absorção que acontecem em cada uma delas. A rotulação de cada célula é dada por um vetor de onda, r . Uma vez considerado que $l^* \gg \lambda$, é possível simultaneamente associar a posição aproximada r e o vetor de onda arbitrário k com os fótons no meio. Utilizando-se a função de coerência óptica de Wigner é possível se obter uma descrição mais precisa da verdadeira amplitude do campo de onda[52]. Cada célula cujo rótulo é r terá associada a ela uma função de distribuição conjunta $P_r^{n,N}$ e esta função nos dá a probabilidade de termos n fótons e ainda N átomos dentro desta célula em seu estado excitado. Sendo assim, pode ser definida uma função e distribuição de probabilidades dada por

$$P_r^n = \sum_N N P_r^{n,N} \quad (1.9)$$

e, também, o número médio de átomos excitados na célula posicionada em $\mathbf{r}$, com ocupação de $\mathbf{n}$ fótons nesta célula, como:

$$N(n, r) \equiv \frac{\sum_N N P_r^{n,N}}{P_r^n} \quad (1.10)$$

É fácil intuir que P_r^n muda com o tempo devido ao transporte de fótons entre células vizinhas e, também, pelos eventos de absorção e emissão dos átomos dentro das células.

Considerando o átomo como um sistema de quatro níveis, para os quais o nível mais baixo dos múltiplos estados de excitação sofre uma diminuição de população quando existe emissões para o estado fundamental. Neste modelo, o espectro de absorção e de emissão tem uma superposição desprezível. Isto significa que não se considera a possibilidade de um fóton ser emitido e reabsorvido. Na equação master convencional a taxa com a qual fótons são adicionados a uma célula por meio de emissão quando n fótons já estão

presentes na célula é dada por $\gamma_{sp}(n+1)N(n,r)P_r^n$, onde γ_{sp} é chamada de taxa de emissão espontânea de um único átomo. Isto leva a um estado com $(n+1)$ fótons e um correspondente decaimento com o tempo do fator de distribuição P_r^n . Por outro lado, P_r^n pode crescer com o tempo caso existam inicialmente $(n-1)$ fótons e apenas um deles é emitido por um dos $N(n-1,r)$ átomos presentes na célula. Neste caso, a taxa de crescimento de P_r^n será dada por $\gamma_{sp}nN(n-1,r)P_r^n$.

A nova dinâmica da distribuição de probabilidade de fótons emerge do fato que eles entram e saem de uma célula específica devido aos processos de espalhamentos randômicos. Se, adicionalmente, for considerado um espalhamento isotrópico, os fótons viajarão de maneira balística com velocidade $\mathbf{c}$ pela amostra, por uma distância $\mathbf{l}^*$, após a qual serão espalhado por alguma outra célula vizinha. A taxa com a qual estes espalhamentos acontecem pode ser escrita como

$$\omega = \frac{c}{l^*} \quad (1.11)$$

É possível, também, se construir um modelo no qual considera-se os espalhamentos acontecendo de maneira anisotrópica, para isto deve ser utilizada a função de coerência óptica de Wigner[34].

Num laser convencional de fator de cavidade de alta qualidade, contendo um par de espelhos, ω é o análogo da taxa de vazamento da luz. E, enquanto num laser convencional há um grande de número de modos que não contribuem com a emissão laser, no random laser todos os modos podem contribuir igualmente com os processos de emissão laser superpostos, uma vez que a luz espalhada e que sai de uma célula entra em uma célula vizinha e participa com igual probabilidade da construção da radiação laser. Em outras palavras, a taxa de fótons emitidas por um átomo dentro de modo laser, γ_{las} , é igual à taxa de fótons transmitida espontaneamente, γ_{sp} . Considerando que há uma taxa de

relaxação não radiativa, chamada de γ_{nr} , a real eficiência do laser diminui por um fator definido como

$$\beta \equiv \frac{\gamma_{las}}{(\gamma_{sp} + \gamma_{nr})} \quad (1.12)$$

Porém há um fator que atinge drasticamente a eficiência. É o fato de que ela é afetada de forma severa, pois a taxa de deteriorização da cavidade é maior que a taxa de emissão espontânea, ou seja, as células do random laser atuam como cavidades pouco eficientes.

A taxa $(\frac{\omega}{2})n'$ representa os fótons que chegam à célula r que são provenientes de suas vizinhas posicionadas em $r + \delta$ e que contém n' fótons. Nesta taxa, deve-se levar em conta o fator de peso probabilístico, $P_{r+\delta}^{n'}$, de que existem de fato n' fótons na célula vizinha no local $r + \delta$. Nestes termos, temos que:

- Haverá um aumento em P_r^n se for provado que existem $(n - 1)$ fótons à célula r
- Haverá uma diminuição em P_r^n se for provado que existem (n) fótons à célula r

Caracterizando assim a relação de fluxo de fótons entre as células vizinhas. De uma forma geral, porém, haverá um crescimento do número de fótons em uma célula específica, devido à sua vizinhança posicionada em $(r + \delta)$, dada por[34]

$$\sum_{n'} n' \left(\frac{\omega}{2}\right) (P_r^{n-1} - P_r^n) P_{r+\delta}^{n'} \quad (1.13)$$

Para que a descrição seja completa, isto ainda deve ser somado sob todas as possibilidades de escolha de δ das células vizinhas. Porém, por simplicidade, aqui se leva em conta apenas o bombardeamento por ondas planas de uma amostra do tipo laje. Neste caso o problema passa a ser unidimensional e o fluxo de fótons que se leva em consideração é o que for normal à superfície das faces da laje. Portanto, a taxa de variação da ocupação em cada

célula posicionada em r será dada pela equação master a seguir

$$\begin{aligned} \dot{P}_r^n = & -\gamma_{sp}N(n, r)P_r^n + \gamma_{sp}nN(n, r)P_r^{n-1} + \omega[(n+1)P_r^{n+1} - nP_r^n] + \\ & + \frac{\omega}{2} \sum_{n'} n' (P_r^{n-1} - P_r^n) [P_{r-\delta}^{n'} + P_{r+\delta}^{n'}] \end{aligned} \quad (1.14)$$

A forma desta equação é similar à equação para um laser convencional[52]. A adaptação é feita substituindo os termos de perda pelos termos de difusão de fótons e suplementados pela difusão aleatória de fótons na célula r proveniente de suas células vizinhas. No caso do espalhamento anisotrópico mais geral do vetor k para o vetor k' , com probabilidade $\omega_{k,k'}$, uma equação semelhante pode ser deduzida pela probabilidade $P_{r,\hat{k}}^n(t)$, sendo n é o número de fótons que viajam na direção $\hat{k}$ existente na célula no instante de tempo t . Lembrando que a equação (1.14) representa apenas as propriedades de um meio aleatório. Dito isto porque de uma forma geral ω já tem, por si só, um comportamento randômico que varia de local para local, dependendo do tipo de distribuição estatística de espalhamento. Nesta leitura do fenômeno, considera-se apenas um coeficiente de difusão $D \equiv \frac{\omega}{2}(l^*)^2$ e despreza-se as outras contribuições do random laser provenientes de configurações locais altamente improváveis do potencial de espalhamento, que podem gerar algum tipo de contribuição da atividade laser para estados abaixo do limiar[53].

Uma vez que o número médio de fótons na célula posicionada em r pode ser escrito como

$$\bar{n} = \sum_{n'} n' P_r^{n'} \quad (1.15)$$

para o limite contínuo, ou seja, considerando $\delta \rightarrow 0$, o último grupo de termos na equação (1.14) torna-se igual a $[D\nabla_r^2 \bar{n}(r) + \omega \bar{n}(r)][P_{n-1}^r - P_r^n]$, e assim, multiplicando-se (1.14), fica

$$\dot{\bar{n}}(r) = D\nabla_r^2 \bar{n}(r) + \gamma_{sp}[\bar{n}(r) + 1]\bar{N}(r) \quad (1.16)$$

que nos dá o número de átomos excitados na célula em questão. Para o bombardeamento de estado estacionário, a solução para a função distribuição de fótons correspondente às transições de balanceamento entre os estados de número para células vizinhas é dada por

$$[\gamma_{sp}(n+1)N(n, z) + D\nabla_r^2 \bar{n}(r) + \omega \bar{n}(r)]P_r^n = \omega(n+1)P_r^{n+1} \quad (1.17)$$

cuja solução é

$$P_r^n = P_r^0 \prod_{k=0}^{n-1} \left[\frac{\gamma_{sp}N(K, r)}{\omega} + \frac{D\nabla_r^2 \bar{n}(r) + \omega \bar{n}(r)}{\omega(k+1)} \right] \quad (1.18)$$

As propriedades estatísticas e de coerência podem ser estudadas a partir de um parâmetro conhecido como FATOR DE FANO-MANDEL, dado por

$$F \equiv \frac{[\bar{n}^2 - \bar{n}^2 - \bar{n}]}{\bar{n}} \quad (1.19)$$

que descreve a flutuação do número de fótons trocados entre a célula posicionada em r e as suas vizinhas. Temos na (1.19) que $\bar{n}^2 = \sum_n n^2 P_r^n$ e $g^{(2)} \equiv \bar{n}^2 - \bar{n}/(\bar{n})^2 = F/\bar{n} + 1$ é o fator conhecido como grau de coerência de segunda ordem, que aponta o tipo de luz na amostra, tal que se

- Se $g^{(2)} = 0$ tem-se uma luz caótica (incoerente);
- Se $g^{(2)} = 1$ tem-se uma luz Poissoniana (coerente).

E, para o laser operando bem abaixo do limiar, em um estado térmico fracamente excitado, bem como para um laser operando bem acima do limiar de coerência, temos que $F \rightarrow 0$. Quando o laser é convencional, esse fator exibe um pico bem nítido como função da intensidade de bombardeamento do limiar laser[51]. As maiores flutuações na região do limiar laser são indicativos de transição de fase.

1.6.3 Aplicações do Random Laser

A maior vantagem do random laser sobre os lasers regulares reside no fato de que sua produção é de baixo custo e requer uma tecnologia relativamente simples. Não se faz necessário, por exemplo, os métodos de alta precisão necessários à produção de microcavidades ultraprecisas usadas em diodos. Ainda como vantagem, os materiais podem ser produzidos em larga escala e ainda com um alto índice de eficiência.

As propriedades que tornam esse tipo de laser mais viável que os convencionais são, por exemplo, a cor e a dependência angular e, ainda, suas complexas características em seu espectro de emissão. Sua distribuição angular é muito larga e pode ser efetuada sob um ângulo sólido de 4π . A largura angular da emissão é em princípio ideal para utilização em aplicações de displays, muito embora, para que este fim seja posto em prática, é necessário que se tenha controle sobre a emissão[57].

Outra vantagem à utilização de um random laser é que ele pode ser produzido à forma de suspensão de partículas e, com isso, pode ser aplicado em superfícies de formato arbitrário. O que pode ter uma aplicação interessante quando se trata de iluminar um ambiente, como, por exemplo, no propósito de iluminar as vias públicas, ele pode ser aplicado diretamente às estradas, e ainda em veículos ordinários, navios e aviões. Essa mesma tecnologia foi patenteada para fins militares, na identificação de veículos amigos e inimigos[58].

É possível também se fazer um ajuste de temperatura a partir da emissão do random laser funcionando acima de seu limiar[59]. Para esta situação, o espectro do random laser depende fortemente da temperatura do ambiente e o mesmo pode ser levado acima ou abaixo do limiar a partir de uma mudança controlada na temperatura. Uma aplicação interessante deste fato é quando se deseja medir a temperatura de um ambiente hostil;

para tanto, coloca-se uma porção do material emissor no ambiente em questão e faz-se a sondagem da emissão de maneira remota, com um telescópio, por exemplo.

A combinação da emissão randômica e dos efeitos de localização da luz é algo interessante de se investigar uma vez que toda fonte individual de random laser produz um espectro único de emissão provenientes de modos localizados em cada amostra. Este fenômeno pode ser aplicado, por exemplo, na codificação de objetos, desde que se incorpore nele uma porção do random laser que emitiria um espectro que lhe é característico, ou seja, uma espécie de identidade de emissão exclusiva daquela porção do material emissor que foi incorporado ao objeto, porém apenas quando for iluminado por uma fonte de luz brilhante.

O fenômeno de localização é relativamente fácil de se obter para sistemas de baixa ordem dimensional, como por exemplo, multicamadas aleatórias ou mesmo guias de ondas plano desordenados. Uma evidência deste fato é a obtenção de modos localizados em multicamadas randômicas amplificadoras, onde os sistemas 1D podem ser levados à emissão. Além do output ser semelhante ao do laser convencional, o espectro pode se tornar muito estreito e o output voltar a ser coerente[60].

Ainda no campo das diversas áreas onde o random laser foi utilizado temos a medicina, onde é possível ser medido o espectro de emissão do tecido humano com câncer, quando dopado com um corante laser, como um contraste que pode distinguir os tecidos saudáveis dos tecidos atingidos pela enfermidade[61]. Isto pode ser uma estratégia alternativa para diagnosticar tumores. Este resultado tem utilidade bastante significativo no campo da imagem biomédica e é fundamentado no princípio de que diferentes tecidos e ossos possuem estruturas diferentes e, portanto, diferentes estruturas ópticas e caminhos livres médios. A análise de ondas de densidade de fótons e a espectroscopia de onda

difusa são todas baseadas no fato de que os múltiplos espalhamentos da luz no random laser tem seu valor já constatado na caracterização de tecidos e no monitoramento do fluxo sanguíneos durante tratamentos diversos e em cirurgias[62].

Capítulo 2

Localização da Luz

Desde o início das pesquisas relacionadas à natureza da luz é senso comum a importância que este objeto de pesquisa tem à compreensão do mundo físico em sua escala microscópica ou mesmo em escalas ainda menores. A natureza dual da luz desperta sempre um nível de curiosidade entre os físicos - e, também, entre os leigos no assunto - e suas propriedades, como por exemplo a coerência, são utilizadas no desenvolvimento do laser como algo fundamental. Nessa escala, os fenômenos são essencialmente governados pelas interações eletromagnéticas entre átomos, moléculas e mesmo na matéria condensada de forma geral. Portanto, qualquer alteração no eletromagnetismo trará fenômenos novos em todos esses campos.

Sabe-se que, em nível atômico, as partículas possuem um comportamento semelhante a ondas de luz. Por exemplo, elétrons num sólido cristalino produzem condutividade elétrica a partir da interferência construtiva dos vários espalhamentos em sua trajetória. A partir disto, a natureza ondulatória de um elétron dá origem a bandas de energias permitidas e saltos "proibidos" em suas trajetórias em seu movimento dentro do sólido. Uma vez que a desordem no cristal dificulta a eletrocondutividade para algumas

energias, as funções de onda eletrônicas podem ser localizadas neste espaço. Como já pontuamos, este fenômeno foi discutido por Philip W Anderson, em 1958 - muito embora tenha vindo à tona apenas à década dos anos 80, no século passado - é decorrente dos princípios de interferência e são comuns tanto para elétrons, quanto para os fótons. A questão, não tão antiga, que imediatamente surgiu foi a de que em uma estrutura dielétrica microscópica apropriada o princípio de localização acontece também com a luz[63].

Sabe-se que os semicondutores são materiais importantes, dentro do campo da tecnologia, no que se refere à condução de elétrons. Este foi o ponto de partida para o novo campo que emergiu. Encontrar uma estrutura dielétrica microscópica, análoga aos semicondutores para os elétrons, que desempenhasse com os fótons o mesmo papel que os semicondutores desempenham com os elétrons. Ou seja, a busca de um fenômeno de localização para luz dentro de um meio apropriado. A localização da luz, como pode-se hoje se comprovar experimentalmente, é um fenômeno decorrente de princípios de coerência nos múltiplos espalhamentos da luz dentro do meio e do fenômeno de interferência no mesmo, podendo ser compreendida, em primeira análise, puramente do ponto de vista do eletromagnetismo clássico.

A propagação de ondas em um dielétrico ocorre quando os espalhamentos acontecem em escalas maiores que o próprio comprimento de onda da luz. A localização da luz, da mesma maneira que ocorre com os elétrons, surge quando esta escala de coerência é reduzida ao tamanho do próprio comprimento de onda da luz. Este é um regime óptico promissor no campo da tecnologia, como já citamos à última seção do capítulo anterior. Fótons em um meio dielétrico sem perdas promovem uma situação ideal para uma excitação única num meio randômico estático à temperatura ambiente. Técnicas ópticas de alta resolução também oferecem a possibilidade de se estudar a dependência angular, es-

pacial e temporal da intensidade das ondas próximo ao regime de transição de localização. De maneira prática, a espectroscopia de múltiplos espalhamentos já demonstrou ser uma ferramenta valiosa no estudo de colóides hidrodinâmicos, suspensões e em outros fluidos densos complexos.

A teoria de localização da luz, que ocorre em níveis clássicos, tem consequências fundamentais também no nível quântico. Certas estruturas dielétricas possuem modos que não se propagam em direção alguma para uma certa faixa de frequência e exibem o que é chamado de **gap completo de banda fotônica**.

2.1 Localização de elétrons e fótons

Na natureza não faltam materiais que nos permitam estudar e observar o fenômeno de localização de elétrons. Nos sólidos desordenados, por exemplo, isto é mais uma regra do que uma exceção. Se observarmos, por exemplo, a equação de Schrödinger para um elétron de massa m^* movendo-se em um potencial $V(x)$ que varia randomicamente no espaço, temos

$$\left[-\frac{\hbar}{2m^*}\nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

Neste contexto, elétrons com energia suficiente negativa permanecem aprisionados nas regiões onde o potencial é profundo, com a possibilidade de tunelamento para fora desta região. Esta probabilidade de tunelamento aumentará à medida que a energia do elétron aumentar[64].

Para se ter uma ideia das escalas envolvidas nestes processos, façamos uma pequena análise. Consideremos a amplitude do valor médio quadrado do potencial $V(x)$ como sendo V_{rms} e a escala de comprimento a , onde acontecem as flutuações do potencial. A relação

entre o comprimento $\mathbf{a}$ e a desordem define uma escala de energia que será dada por $\epsilon_a \equiv \hbar^2/(m^* a^2)$. Considerando o limite de baixa desordem, $V_{rms} \ll \epsilon_a$, a energia de transição será dada por $E_c \simeq -V_{rms}^2/\epsilon_a$. Se o elétron possui energia suficientemente grande, ele passará por sucessivos processos de tunelamento e, dessa maneira, será conduzido por toda extensão do sólido, ainda que por um processo difusivo e próximo à condutividade elétrica. Obviamente os elétrons que não alcançarem esta energia permanecerão aprisionados e não conduzirão energia elétrica através do sólido.

Em 1958, Anderson foi quem primeiro discutiu esta transição e Nevill Mott chamou este valor crítico de energia de transição, representado por E_c , de borda de mobilidade [65]. Sabe-se que, para energias muito maiores que o valor de E_c o sistema entra no regime para o qual os espalhamentos assumem valores maiores que o comprimento de onda de de Broglie do elétron e estes atravessam o sólido com relativa facilidade. Entretanto, com o crescimento da desordem, ou seja $V_{rms} \gg \epsilon_a$, a borda de mobilidade pode mover-se pela banda de condução contínua ($E > 0$) e, eventualmente, a banda inteira pode estar preenchida pelos estados que são conhecidos como **estados localizados de Anderson**. Uma vez que os materiais reais apresentam desordem quase que como uma característica intrínseca da natureza, a localização de elétrons é onipresente na descrição das propriedades elétricas, ópticas e em outras propriedades da matéria condensada.

Para o caso de ondas eletromagnéticas monocromáticas de frequência ω se propagando em um meio dielétrico não-homogêneo, porém não-dissipativo, a equação de onda para amplitude do campo elétrico $\mathbf{E}$ pode ser escrita num formato que lembra a equação de Schrödinger

$$-\nabla^2 E + \nabla(\nabla \cdot E) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{fluct}(x) E = \epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} E \quad (2.2)$$

onde foi separada a constante dielétrica do meio em duas partes relacionadas, respectiva-

mente, a seu valor médio ϵ_0 e uma parte flutuante $\epsilon_{fluct}(x)$, sendo esta a representação do potencial flutuante $V(x)$ na equação de Schrödinger e faz o papel de espalhador da onda eletromagnética.

Num material ideal, para o qual a constante dielétrica é sempre real e positiva, há importantes analogias entre as duas equações (2.1) e (2.2). Vamos listá-las:

- A quantidade $\epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}$ na equação clássica da onda eletromagnética, faz o papel dos autovalores da equação quântica de Schrödinger. Ela é real, positiva, impedido assim a existência de estados ligados da luz elementares nos poços de potencial mais profundos. É importante lembrar, também, que a frequência do laser, ω , multiplica o potencial espalhador $\epsilon_{fluct}(x)$.
- A condição de que $\epsilon_0 + \epsilon_{fluct} > 0$ é interpretada de maneira que em todos os lugares haverá a condição de que o auto-valor de energia seja sempre maior de que o potencial efetivo $|(\omega^2/c^2)\epsilon_{fluct}(x)|$.

Um fato importante de se pontuar é que para os sistemas fotônicos, ao contrário do que acontece com os elétrons, onde a localização é favorecida pelos níveis de energia mais baixos, os fótons com os mais baixos níveis de energia perdem completamente a possibilidade de serem espalhados. Em oposição aos limites de mais altas frequências, para os quais a óptica geométrica torna-se válida e há cada vez menos eficácia nas correções de interferência do transporte óptico. Em ambos os limites, os modos normais do campo eletromagnético são estendidos e não localizados.

Sendo assim, a localização da luz deve ser encontrada dentro de uma janela de frequência intermediária no continuum do espectro positivo de energias que se encontra à parte superior das mais altas barreiras de potencial. É por esta razão que os dielétricos comuns que aparecem na natureza não apresentam localização da luz facilmente[66].

2.2 Espalhamentos Independentes

Quando tratamos de espalhamento da luz, é possível compreender melhor a física que advém dos limites de altas e baixas frequências, se considerarmos o espalhamento da luz provocado por uma única esfera dielétrica. Devemos, para tanto, considerar uma onda plana de comprimento de onda λ atingindo uma pequena esfera dielétrica de raio $a \ll \lambda$, cuja constante dielétrica é ϵ_a incorporada a um meio tridimensional cuja constante dielétrica é ϵ_b , rotulada por um parâmetro $d = 3$. Chamaremos de intensidade da luz espalhada de I_{scatt} a uma distância R da esfera e esta é uma função apenas da intensidade incidente I_0 , das constantes dielétricas do ϵ_a e ϵ_b e dos comprimentos R , λ e a . Ainda sobre a intensidade espalhada, I_{scatt} , de maneira particular ela pode ser uma função do quadrado do momento de dipolo induzido na esfera e, por conservação de energia, decresce com $R^{(d-1)}$ do centro espalhador. Sendo assim temos

$$\frac{I_{scatt}}{I_0} = f_1(\lambda, \epsilon_a, \epsilon_b) \frac{a^{2d}}{R^{(d-1)}} \quad (2.3)$$

Sendo $\frac{I_{scatt}}{I_0}$ adimensional, segue que

$$f_1(\lambda, \epsilon_a, \epsilon_b) = \frac{f_2(\epsilon_a, \epsilon_b)}{\lambda^{(d+1)}} \quad (2.4)$$

onde $f_2(\epsilon_a, \epsilon_b)$ é outra função adimensional das constantes dielétricas. O desaparecimento da secção transversal de espalhamento obtido para grandes comprimentos de onda com dependência em $\lambda^{(d+1)}$ é obtido aqui por argumentos puramente dimensionais, representa uma generalização de um resultado que explica a cor azul do céu.

Os modos eletromagnéticos estendidos em sistemas tridimensionais ocorrem principalmente devido à dispersão fraca com a dependência em $\lambda^{(d+1)}$. Se considerarmos um conjunto de alta densidade de espalhadores aleatórios, teremos também a validade deste resultado. Neste caso, o caminho livre médio l é proporcional a $\lambda^{(d+1)}$ para comprimentos

de onda grandes. Esta generalização do espalhamento de Rayleigh para d dimensões é, também, aplicável para o caso onde podemos ter um sistema dielétrico distribuído por espalhadores de maneira anisotrópica. Vê-se então a construção, nessa extensão, de um sistema que pode promover espalhamentos da maneira mais randômica possível. Por exemplo, se o meio randômico for composto por camadas e cujo espalhamento é confinado na direção perpendicular às camadas, ele será descrito pelo rótulo d com valor 1 ($d = 1$). Já uma coleção de hastes uniaxiais, também distribuídas de maneira randômica, é rotulada por $d = 2$.

A teoria de escala para a localização se aplica tanto a elétrons em sólidos desordenados, quanto a ondas eletromagnéticas em meios dielétricos. Uma consequência disto é que todos os estados localizados estão em uma ou duas dimensões. Para ondas eletromagnéticas em meios dielétricos desordenados o comprimento de localização ξ_{loc} diverge devido ao espalhamento de Rayleigh no limite de baixas frequências, tendo seu comportamento em uma dimensão dado por $\xi_{loc} \sim l$ e em duas dimensões dado por $\xi_{loc} \sim \exp\left(\frac{\omega l}{c}\right)$.

Vamos analisar agora o limite oposto, ou seja o limite onde o comprimento de onda λ da luz é muito menor que as dimensões das estruturas de espalhamento. Sabendo-se que, para que haja espalhamento a partir de um único elemento espalhador, a secção transversal satura quando se chega a um valor de $2\pi a^2$, quando $\lambda \ll a$, resultado este obtido da óptica geométrica, sendo o fator 2 resultante do fato de que os raios são fracamente refratados para fora da direção frontal da esfera espalhadora. Sendo assim, para um meio onde, ao invés de apenas um elemento espalhador tem-se uma distribuição randômica de espalhadores idênticos, é necessário que se faça a introdução do conceito de comprimento de onda de correlação a . Para escalas menores que a a constante dielétrica não varia apreciavelmente, exceto às interfaces ocasionais onde os princípios da difração e da refração

são aplicados. Sendo o ponto essencial residindo no fato de que o livre caminho médio elástico nunca venha a ser menor que o comprimento de correlação. O que indica que o livre caminho médio elástico desempenha um papel importante na física da localização.

Considerando que, em um meio desordenado, onde existe a possibilidade de vários espalhamentos da luz, é razoável considerar que existirão eventos de interferências da luz. Estes eventos conduzem a grandes flutuações espaciais na intensidade da luz. Se $l \ll \lambda$, entretanto, as flutuações permanecem na média e darão uma impressão de que não está havendo a interferência, o que nos leva a concluir que os espalhamentos são o caminho para o transporte eletromagnético. Porém, quando $l \rightarrow \frac{\lambda}{2\pi}$, a interferência que ocorre devido aos múltiplos espalhamentos modificam a média das propriedades de transporte de maneira extremamente drástica, neste cenário ocorre a transição dos modos estendidos para os modos localizados.

Se a condição particular para a localização for considerada, a saber, $\frac{2\pi l}{\lambda} \simeq 1$, sendo λ , nesta condição, o comprimento da luz no vácuo, ou mesmo num meio eficaz teórico para o espalhamento, segue que os estados serão esperados para altas e baixas frequências. Entretanto, em espalhamentos intensos, surge a possibilidade de localização dentro de uma faixa estreita de frequências quando $\frac{\lambda}{2\pi} \simeq a$. Esta condição é conhecida como **condição de Ioffe-Regel de fóton livre**. Este critério é baseado na teoria de perturbação para múltiplos espalhamentos dos estados de fótons livres de objetos puntiformes e, também, na média sobre todas as possíveis posições de espalhamento. Considerando a equiprobabilidade das configurações das posições dos espalhadores, ou que o meio tem essencialmente um fator de estrutura plana.

É necessário, porém, que se faça algumas correções no cenário que foi descrito. Por exemplo, quando se associa uma estrutura não trivial para os espalhadores de maneira

individual, como no caso em que a secção transversal dos espalhadores torna-se grande sempre que o tamanho deles estiver próximo a um múltiplo do comprimento de onda λ da luz, devido ao que se chama de **estrutura de Mie** na dispersão das esferas dielétricas. Para estes estados ressonantes existem significativas consequências para o caminho livre médio elástico. Na condição em que $\frac{\epsilon_a}{\epsilon_b} \simeq 4$ a primeira ressonância de Mie ocorre em uma frequência dada por $\frac{\omega}{2\pi a} \simeq 1$ e uma secção transversal $\sigma = 6\pi a^2$. Para um conjunto de esferas relativamente diluídas com densidade numérica $\mathbf{n}$, o caminho livre médio elástico clássico é dado por $l \sim \frac{1}{n\sigma} = \frac{2a}{9f}$, onde o volume de preenchimento das esferas é representado por $\mathbf{f}$. Considerando uma densidade alta de espalhamento, fazendo $f \simeq \frac{1}{9}$, a condição de Ioffe-Regel para o fóton livre deve ser satisfeita na ressonância, levando a intuir que quando aumentamos ainda mais a densidade dos espalhadores, o caminho livre médio dos fótons diminuiria e a luz seria localizada com maior facilidade. Mas, a existência de ressonâncias requer que as esferas que influenciam na dispersão não se sobreponham. Uma vez que a secção transversal de ressonância é seis vezes maior que a secção transversal geométrica, uma determinada esfera perturba o campo de ondas em distâncias maiores que seu próprio raio. De fato, se a densidade de esfera aumenta além do raio de ressonância, pode-se considerar que as esferas estão opticamente conectadas e o caminho livre médio começa a aumentar ao invés de diminuir. Para um único espalhamento ou ressonância macroscópica, o critério do fóton livre para a localização é muito delicado de se alcançar, como se pode hoje observar em diversos experimentos[67].

2.3 Espalhamentos Coerentes

O exemplo de espalhamento de Bragg de um elétron em um cristal periódico mostra que a aproximação baseada em espalhadores independentes não correlacionados é algo

importante. O problema que segue é tido como teorema fundamental da física do estado sólido, ele é construído sob arranjos geométricos de espalhadores idênticos que podem gerar ressonâncias macroscópicas. A média estatística sobre todas as posições dos espalhadores ignora as consequências do teorema em questão. O teorema ainda tem consequências quando tratamos do espalhamento da luz em meios desordenados no limite de altas densidades de espalhadores exibindo uma ordem de distribuição espacial de curto alcance. Vejamos, então, a aplicação deste teorema para o espalhamento da luz.

Seja um meio com constante dielétrica que possui uma parte flutuante devido a presença de um potencial, $V(x)$, podemos escrevê-lo assim $\epsilon_{flut} = \epsilon_1(x) + V(x)$. Esta construção por via desta soma, onde $\epsilon_1(x) = \epsilon_1 \sum_G U_G e^{iG \cdot x}$ surge de uma super-rede de Bravais² de um vetor recíproco de $\mathbf{G}$ e uma pequena perturbação $V(x)$ advinda da desordem da distribuição dos espalhadores. Nesta soma, a componente dominante de Fourier U_G à soma sobre o vetor da superfície recíproca é escolhido de tal forma que a condição de Bragg $k \cdot \hat{G} = \frac{1}{2}G$ deve ser satisfeita para um fóton cujo vetor de onda é $\mathbf{K}$. Muito embora, se considerarmos uma pequena constante dielétrica entre o espalhador e o meio, essa estrutura deve ser construída a partir da utilização de pequenas esferas de poliestireno carregadas e suspensas na água.

A suspensão exibe uma carga induzida cúbica de face centrada e uma super-rede cúbica de corpo centrado dispostos, bem como um número de fase desordenados. Para início, podemos definir que $V(x) = 0$. Se assim for, a modulação do espectro do fóton

²A rede de bravais é o nome dado às configurações básicas que resultam da combinação de sistemas de cristalização com uma disposição de partículas em cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina que conserva as características gerais do retículo, o que permite que, em um processo de replicação, todo o sólido cristalino possa ser reconstruído. Ela carrega este nome devido à homenagem feita a Auguste Bravais, que demonstrou sua existência em 1848

para uma distribuição periódica dos espalhadores deve ser estimada dentro de uma faixa próxima ao fóton livre. Ao contrário dos elétrons, que são descritos por uma função de onda escalar, o campo do fóton possui duas componentes de polarização e são degenerados. Se o vetor campo elétrico for perpendicular ao plano definido pelos vetores $\mathbf{K}$ e $(\mathbf{K}-\mathbf{G})$, a disposição de fótons resultante é a mesma que para o espalhamento de uma onda escalar. Se, por outro lado, o vetor polarização se situa no plano de espalhamento de Bragg, a amplitude de espalhamento diminui de um fator $\cos(\theta)$, sendo θ o ângulo entre os vetores $\mathbf{K}$ e $(\mathbf{K}-\mathbf{G})$. Nestes termos, o espalhamento resultante do fóton é o mesmo que ocorre com uma onda escalar. A figura a seguir ilustra esse comportamento.

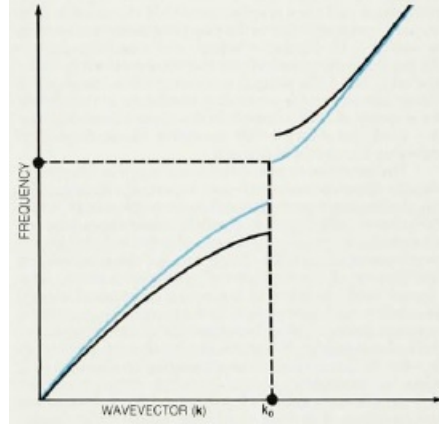


Figura 2.1: Esta é a relação de espalhamento de fótons espalhados coerentemente em uma rede cúbica de face centrada de esferas dielétricas, mostrando o gap de frequências existente para alguns valores de $\mathbf{K}$ [64].

As características de existência do gap na densidade de estados do fóton desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades de transporte e localização da luz[63]. A partir deste comportamento, pode-se ver que a condição de Ioffe-Regel assume um valor para a densidade de estados de fótons essencialmente livres e ignora completamente a possibilidade do gap e concomitantemente a modificação no caráter

dos estados propagantes. A amplitude do campo elétrico da onda propagante com energia abaixo da faixa proibida é uma boa aproximação de uma superposição linear de um campo de fóton livre de vetor de onda $\mathbf{K}$ e seu padrão de reflexão de Bragg em $\mathbf{K}-\mathbf{G}$. Como ω se move na banda permitida, esta onda estacionária é modulada por uma função envelope cujo comprimento de onda é dado por $\frac{2\pi}{q}$, onde q é a amplitude(extensão) do desvio de $\mathbf{K}$ do plano de Bragg. Sendo assim, o comprimento de onda que deve entrar nos critérios de localização é aquele que envolve toda essa banda, ou seja, a do envelope. Portanto, temos uma condição que deve ser satisfeita à presença da desordem, ainda que seja fraca, esta condição é $\frac{2\pi l}{\lambda_{envelope}} \sim 1$, é válida para quando a frequência dos fótons se aproxima da frequência da borda de banda. De fato, próximo a uma borda de banda ω_c , temos que $\lambda_{envelope} \sim |\omega - \omega_c|^{-1/2}$. Na presença de uma banda de gap fotônica completa, o espaço de

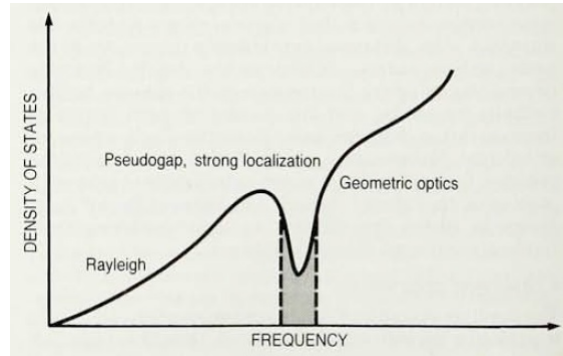


Figura 2.2: A densidade de estados de fótons para o regime de baixas frequências é dominada pelo espalhamento de Rayleigh e pelos princípios dos raios clássicos na óptica geométrica. Para o pseudogap, os estados são fortemente localizados, representados pela região em sombra na figura [64]

fase disponível para a propagação de fótons se restringe a um conjunto bastante estreito, relacionados a uma simetria cônica no espaço de $\mathbf{k}$, análogo a um bolsão de estados de elétrons próximos a banda de condução conhecida fisicamente como semicondutores.

A aleatoriedade na posição dos espalhadores dielétricos leva o sistema a uma mistura de todos os ramos de fótons quase degenerados, ainda que a desordem $V(x)$ seja fraca e tratada perturbativamente. Em analogia com os semicondutores, a banda de gap é tratada como um pseudogap que contém os estados localizados.

2.4 Backscattering Coerente

Para se trazer uma analogia entre o comportamento dos elétrons e dos fótons é requerida a construção de uma nova classe de materiais dielétricos, chamados de fotônicos, cuja função seja similar ao que os semicondutores exercem com os elétrons. Nesta nova classe de dielétricos, que exige um arranjo periódico de espalhadores, surge uma banda de gap fotônica. Uma desordem na configuração destes elementos altera significativamente o cenário. Como o que acontece nos semicondutores, uma banda de gap apresenta-se como um pseudo gap de estados localizados. Sendo assim, se faz necessária uma compreensão sobre todo o processo de propagação de fótons, para o qual estes se tornam localizados. Para que esta compreensão seja desenvolvida, busca-se elementos experimentais que envolvem este fenômeno fundamentados nos princípios da eletrodinâmica clássica. Nesta sessão, faremos uma análise qualitativa dos princípios que conduzem a este fenômeno.

Um fóton que se desloca em um meio dielétrico desordenado reproduz, por assim dizer, um princípio fundamental que fundamenta a compreensão dos sistemas descritos pela mecânica estatística clássica: o random walk problem. Para os fótons se deslocando randomicamente em um meio dielétrico é feita a analogia entre o passo do random walk problem e o caminho livre médio, l , do fóton. Para isto, devemos estar atentos aos fatores de escala, uma vez que a onda eletromagnética possui um comprimento de onda característicos que é fator preponderante à compreensão de sua interação com o próprio

meio dielétrico.

Uma escala de comprimento que é grande, quando comparada ao caminho livre médio l , é conveniente para se tratar este fenômeno como difusão da luz, com coeficiente de difusão dado por $D = \frac{1}{3}cl$. Sendo c a velocidade da luz no meio dielétrico. Porém, ao contrário do que se considera no random walk problem, pelo fato da luz ser uma onda, o problema deve ser tratado em função da intensidade da luz, ao invés de uma probabilidade de posição, uma vez que todas interferências entre todos os processos de difusão clássicos devem ser considerados na avaliação do transporte da energia eletromagnética.

Para o caso de ondas ópticas em deslocamento em um meio desordenado, alguns experimentos trazem um clareamento para a compreensão das questões pertinentes à difusão da luz e dos processos de interferência, que originam os ditos estados localizados[68]. Nestes experimentos, convencionalmente chamados de **leitura de backscattering coerente**, um laser de frequência ω , incide em um meio dielétrico desordenado e a intensidade do backscattering é medida. Para uma luz incidente circularmente polarizada, a intensidade do backscattering, para o canal de helicidade preservado, é um fator duas vezes maior que a intensidade da luz de fundo. O backscattering coerente no canal de helicidade reversa, entretanto, produz uma redução significativa na intensidade do backscattering. A largura angular do pico em qualquer um dos casos é aproximadamente $\delta\theta \sim \frac{\lambda}{2\pi l}$.

A figura a seguir mostra um processo no qual a luz penetra em um meio de espalhadores desordenados e é espalhada em alguns pontos, produzindo assim estados virtuais intermediários, cujos vetores de onda são chamados de $K_1, K_2, K_3 \dots K_{n-1}$ e, finalmente, no estado $K_n = K_f$, que é detectado em sua saída. Considerando que as amplitudes de espalhamento são as mesmas, em cada um dos pontos, para um raio incidente e um raio que percorre o mesmo caminho, em reversão temporal, a natureza das interferência entre

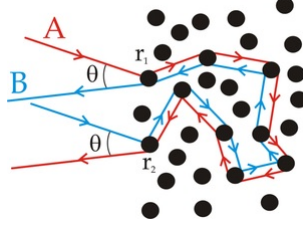


Figura 2.3: Representação de dois raios de luz que se superpõem, percorrendo o mesmo caminho óptico, em sentidos contrários, dentro de um meio espalhador desordenado, definindo desta maneira uma condição de coerência.

os caminhos é inteiramente determinada pelos comprimento de seus caminhos ópticos relativos, com relação de fase resultante dada por $\exp[i(K_i + K_f) \cdot (x_n - x_1)]$. Na direção exata do backscattering $q \equiv k_i + k_f = 0$, existe uma interferência construtiva que dobra a intensidade sobre o fundo incoerente. Se o ângulo entre $-K_i$ e K_f é θ , então a condição de coerência para pequenos θ torna-se $q \cdot (x_n - x_1) = 2\pi\theta|x_n - x_1|\lambda < 1$. Na aproximação de difusão $|x_n - x_1|^2 \simeq D(t_n - t_1) \simeq \frac{lL}{3}$, onde D é o coeficiente de difusão e L é o comprimento inteiro do caminho percorrido pelo raio de luz. Sendo assim os caminhos com comprimentos L contribuem para a intensidade de coerência, para ângulos menores que $\theta_n = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\left(\frac{lL}{3}\right)}}$. Para ângulos grandes poucos caminhos contribuirão e a intensidade do backscattering cai rapidamente.

A incorporação de um backscattering coerente na teoria de difusão da onda conduz a uma renormalização de grupo no cenário de transporte, assim interferência de ondas desempenha um importante papel em sua determinação, como ocorre no backscattering, por exemplo. Mas o transporte da onda de energia não é difuso no sentido de que o fóton realiza um random walk elástico. Entretanto, há uma maneira de se aplicar os conceitos de uma difusão clássica, mesmo que isso represente uma situação mais complicada, desde

que possamos fazer algumas conexões à maneira clássica de pensar. A saber, não devemos mais pensar no coeficiente de difusão como uma quantidade local determinada pelo livre caminho médio e pela velocidade de propagação; ao contrário, devemos considerar as propriedades macroscópicas de coerência de toda amostra iluminada.

Em um meio randômico é razoável esperar que os espalhadores mais distantes não causem, em média, grandes correções na interferência no cenário da difusão clássica. Assim existe um comprimento de coerência $\xi_{coh} \geq l$ que representa a escala para a qual devemos incorporar cuidadosamente os efeitos de interferência de forma que possamos determinar o coeficiente de difusão efetivo em qualquer ponto dentro do volume de coerência.

Podemos trazer como exemplo, a dependência do coeficiente de difusão da amostra com o tamanho da mesma. Consideremos uma amostra linear de comprimento L , há uma dependência do número de caminhos de difusão com o comprimento da amostra. Para a faixa de vizinhança da borda de mobilidade, $l < L < \xi_{coh}$, o transporte de energia é naturalmente subdifusivo como resultado do backscattering coerente, o qual dá origem a correções na interferência das ondas para a difusão clássica. Nesta faixa, a energia da onda deve ser interpretada em termos de um coeficiente de difusão dependente da escala, cujo comportamento é aproximadamente dado por $D(L) \simeq \left(\frac{cl}{3}\right)\left(\frac{l}{L}\right)$. Já para escalas de comprimento grandes, quando comparadas com ξ_{coh} , o fóton limita seu movimento difusivo, exceto com um valor renormalizado dado por $D(L) \simeq \left(\frac{cl}{3}\right)\left(\frac{l}{\xi_{coh}}\right)$ do coeficiente de difusão.

A teoria de localização do elétron[69] baseada nas ideias de Thouless, também traz uma síntese do cenário físico já descrito. A teoria mostra que quando a frequência do laser ω é próxima da borda de mobilidade ω^* , a dependência do coeficiente de difusão para três

dimensões pode ser escrita como

$$D(L) \simeq \frac{cl}{3} \left(\frac{l}{\xi_{coh}} + \frac{l}{L} \right) \quad (2.5)$$

que diverge quando $\omega \rightarrow \omega^*$, uma vez que $\xi_{coh} \simeq |\omega - \omega^*|^{-1}$.

Para ilustrar, consideremos um experimento óptico de transmissão na ausência de dissipação ou absorção. Considerando inicialmente o caso para o qual o comprimento de coerência é curto comparado com a espessura da laje. O tempo necessário para que o fóton incidente atravessasse o comprimento L é dado por $\tau(L) = \frac{L^2}{d(L)}$. Se estivermos no limite no qual $l \leq \xi_{coh} \ll L$, o deslocamento médio R do fóton em função do tempo é dado pela relação de difusão clássica $R \sim t^{1/2}$. No caso da localização incipiente, dada por $l \ll L \ll \xi_{coh}$, o coeficiente de difusão será dado por $D(L) = \left(\frac{cl}{3} \right) \frac{l}{L}$. O tempo gasto pelo fóton para percorrer toda extensão da amostra, ou seja, para sair de uma face à outra, está na escala $\tau(L) \sim L^3$. assim, quando o fóton se encontra próximo à borda de mobilidade sofre uma "desaceleração"e, no intervalo de tempo t , percorre a distância $R \sim t^{1/3}$, ao invés da maior distância prevista pelos princípios do random walk problem $t^{1/2}$.

Anomalias associadas à localização incipiente podem aparecer na transmissão total da intensidade através da laje iluminada por uma fonte de onda monocromática plana. Para o caso da difusão clássica, o coeficiente de transmissão T , que é definido como a razão entre a transmissão total, e a transmissão incidente, pode ser escrita pela relação $\frac{l}{L}$, sendo l o caminho livre médio elástico clássico. Isto ainda pode ser escrito como $T = \frac{3D}{cL}$, para o qual se infere que $T \sim \frac{l^2}{\xi_{coh}L}$, quando se considera que $l \leq \xi_{coh} \ll L$, e mais uma nova dependência de escala que leva a $T \sim \frac{l^2}{L^2}$ surge no regime de localização incipiente $l \ll L \leq \xi_{coh}$.

Em relação ao número de elementos no regime de localização, no caso dos elétrons

uma lei de conservação impede uma mudança no número total de elétrons. Ao contrário do que ocorre com os fótons, que podem ser absorvidos. Por isso, quando se discute a localização dos fótons não se pode deixar de considerar a análise da propagação de uma onda em um meio desordenado fracamente dissipativo, sujeita a ser absorvida, a passar pelos processos de difusão e interferência. Ou seja, não se desconsidera os fenômenos relacionados à propagação de ondas. Lembrando que meio dissipativo é aquele que apresenta um caminho livre médio inelástico, ou a distância característica entre dois eventos de absorção, é grande quando comparada com l . Mas, mesmo assim, ainda pode ser modelado adicionando uma pequena constante dielétrica imaginária ξ_2 à constante dielétrica, de tal forma que podemos escrevê-la como $\epsilon(x) = \epsilon_0 + \epsilon_{fluct}(x) + i\epsilon_2$.

O coeficiente de absorção óptico α é definido como sendo a constante para o decaimento da intensidade em função da distância: $I = I_0 e^{-\alpha x}$, ele descreve a absorção média em escalas longas quando comparadas ao caminho livre médio de transporte l . Porém, isto não deve ser confundido com o espalhamento do feixe incidente, que de fato deve ter seu comprimento de espalhamento menor que l . A teoria do eletromagnetismo clássico diz que $\alpha = (\omega\epsilon_2/D)^{1/2}$ para radiações cuja frequência é ω . Os efeitos de interferência de ondas coerentes devem ser incorporados neste cenário usando a teoria de escala de localização. Se $L \rightarrow \infty$ o comprimento de difusão some quando o comprimento de coerência diverge. Se $l_{inel} > \xi_{coh}$, segue um aumento no coeficiente de absorção como na borda de mobilidade de frequência ω^* tem um valor próximo do tamanho do estado estendido, pode ser obtido a partir de mudanças no coeficiente de absorção, isto pelo fato de que $D(\omega) \sim |\omega - \omega^*|$ e $\alpha(\omega)$ variam com $(\epsilon_2/|\omega - \omega^*|)^{1/2}$. Por outro lado, se o comprimento de coerência torna-se maior que o comprimento inelástico, então l_{inel} atua a longas distâncias das ondas coerentes. Neste caso, existe um resíduo difusivo dado por $D(\omega^*) \simeq \left(\frac{cl}{3}\right) \left(\frac{l}{l_{inel}}\right)$. Uma vez

que $l_{inel} = (D\tau_{inel})^{1/2}$ e $\tau_{inel} \sim 1/\epsilon_2\omega$, se substituirmos o valor da difusividade residual na expressão para α chega-se ao resultado de que o coeficiente de absorção exibe um comportamento exótico de escala com $\epsilon_2\alpha(\omega^* \sim \epsilon_2^{1/3})$. Onde o expoente crítico não-trivial surge porque o fóton desacelera à medida que se aproxima da localização, o que conduz a uma grande probabilidade de absorção. As anomalias associadas à localização são uma indicação geral de um acoplamento do campo eletromagnético com a matéria. Isto origina alguns fenômenos profundos à física atômica, que podem ser descritos de um ponto de vista da quantum eletrodinâmica.

Capítulo 3

Presença de efeitos não-lineares na Localização de Anderson

Nos capítulos anteriores apresentamos um panorama teórico de alguns princípios mais fundamentais da localização da luz, buscando repetir uma sequência cronológica da construção destes princípios. O nosso propósito a partir de agora é trazer uma conceituação dos princípios que norteiam as técnicas experimentais relacionadas à comprovação deste fenômeno. Portanto, mesmo que pareça redundante, vamos trazer uma revisão, muito embora de maneira mais sintética, de alguns pontos que já foram discutidos, porém com um enfoque voltado mais para aos parâmetros experimentais relevantes relacionados a este fenômeno.

3.1 Tipos de espalhamento da luz

3.1.1 Espalhamento Simples

A luz sofre espalhamento sempre que se depara e interage com uma mudança no índice de refração de um meio material por onde ela deve se propagar. Dependendo da extensão do meio, que será rotulada por **a**, o índice de refração poderá sofrer variações e a luz com comprimento de onda λ estará sujeita a diferentes mecanismos de espalhamento, a depender da relação entre a extensão do meio material e do comprimento de onda da luz que nele penetra. Podemos destacar algumas possibilidades destes espalhamentos:

- **Espalhamento de Rayleigh** - Acontece quando o comprimento de onda da luz é muito maior que a extensão do meio espalhador ($\lambda \gg a$). Neste caso a dependência da intensidade da luz espalhada é dada por[79]

$$I(l) \propto \frac{a^6}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.1)$$

- **Espalhamento de Mie** - No limite onde o comprimento de onda da luz se equipara a extensão do meio ($\lambda \approx a$) o mecanismo de espalhamento para partículas esféricas pode ser descrito pelo espalhamento de Mie. Ao contrário do que ocorre com o espalhamento de Rayleigh, a seção transversal de espalhamento varia fortemente com λ e o tamanho do meio espalhador. A figura 3.1, ao final desta sessão, mostra este comportamento para duas situações.
- **Limite da Óptica Geométrica** - Se o meio espalhador é muito maior que o comprimento de onda da luz ($\lambda \ll a$) estamos dentro dos limites da óptica geométrica, onde a simples aplicação da lei de Snell é suficiente para descrever o fenômeno de espalhamento da luz em questão.

Como se vê, o espalhamento da luz depende de uma questão de escala que relaciona o comprimento de onda da luz em espalhamento e as dimensões do meio espalhador. Vale lembrar que estamos considerando o espalhamento elástico em todos os três tipos de espalhamentos simples descritos acima. Portanto, não havendo perda de energia a frequência se mantém constante.

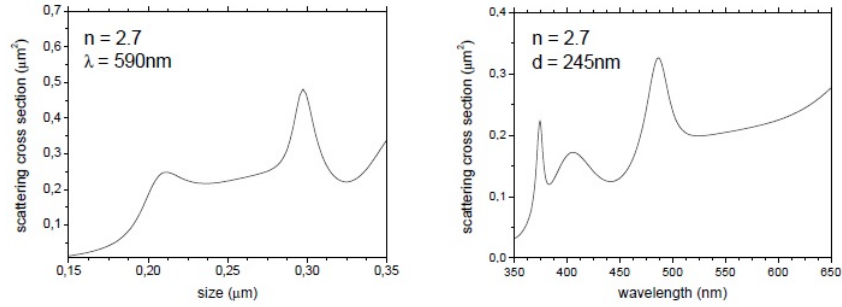


Figura 3.1: Secção transversal de espalhamento em função do comprimento de onda da luz proveniente de uma fonte de onda plana. Observa-se a forte variação da secção transversal de espalhamento com o comprimento de onda λ da luz incidente [70].

3.1.2 Múltiplos Espalhamentos

Consideremos agora uma amostra de um meio espalhador contendo muitos espalhadores distribuídos randomicamente ao longo de sua extensão. Obviamente a luz que interagir com este meio sofrerá múltiplos espalhamentos, que serão definidos pela relação entre λ e a , como visto à sessão anterior.

Diante da impossibilidade de se observar os múltiplos espalhamentos sofridos pela luz de maneira individual, buscaremos definir uma série de parâmetros experimentais que nos auxiliam à compreensão da dinâmica de espalhamento num meio onde os espalhadores estão randomicamente distribuídos. A saber:

- Largura da Amostra L
- Caminho livre médio elástico l (distância percorrida pela luz entre dois eventos de espalhamentos consecutivos)
- Caminho livre médio de transporte l^* (comprimento do caminho para o qual a relação de coerência da luz é perdida)
- Caminho de absorção microscópico (comprimento do caminho para o qual a intensidade da luz é atenuada por um fator de $\frac{1}{e}$ e conectada ao tempo de absorção medido $l_a = \tau_{abs} C_0 / n_{eff}$)
- Comprimento de absorção macroscópico $L_a = \left(\frac{ll^*}{3} \right)^{1/2}$

Além dos parâmetros que descrevemos acima, é importante conhecer os regimes de espalhamentos que estão relacionados com as dimensões da amostra, fator determinante para o tipo de interação com a luz que por ela penetra. Sendo assim, destacamos:

- $L \ll l$ (regime balístico) - Os fótons se propagam pela amostra sem sofrer espalhamento.
- $L \approx l$ - Muitos dos fótons que viajam através da amostra sofrerão espalhamento pelo menos uma vez.
- $L \gg l$ Os fótons viajam através da amostra e sofrerão diversos espalhamentos neste caminho. Sendo assim, e como já foi visto no capítulo anterior, o movimento do fóton pode ser descrito pelo princípio estatístico do Random Walk Problem, com passo δr (em uma dimensão) durante o tempo δt

Neste contexto, o espalhamento do fóton após N passos pode ser calculado por

$$\langle r^2(t_i) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^N r_j^2(t_i) \quad (3.2)$$

Reescrevendo esta equação com $r(t_i) = r(t_{i-1}) + \delta r$ e tomando a média no ensemble, perde-se o termo linear e, portanto, a simetria do random walk manterá a nuvem de fótons centrada e ficamos com

$$\langle r_j^2(t_i) \rangle = \frac{t}{\Delta t} \Delta r^2 \quad (3.3)$$

que está conectado com o coeficiente de difusão de Boltzmann, definido por $D_0 = \frac{\Delta r^2}{2\Delta t}$, que, para o caso tridimensional, nos levará a

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle r_i^2 \rangle = 6D_0t \quad (3.4)$$

desprezando a possibilidade de absorção, ou seja, o número de fótons não varia, a equação de continuidade para o fluxo de fótons $\mathbf{j}$ é dada por

$$\partial_t \rho = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (3.5)$$

e deve ser válida para esta situação. Mas, se introduzirmos a possibilidade do fóton ser absorvido, ou seja, se introduzirmos a possibilidade de variação no número de fótons $\frac{1}{\tau_{abs}\rho}$ e usarmos a lei de Fick $\mathbf{j} = -D_0\nabla\rho$, chegamos a uma boa aproximação dada por

$$\partial_t \rho = D_0 \Delta \rho - \frac{1}{\tau_{abs}} \rho \quad (3.6)$$

Cuja solução é um pacote gaussiano para um meio infinito sem condições de contorno e com dimensionalidade $\mathbf{d}$, dado por

$$\rho(r, t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_0 t} - \frac{t}{\tau_{abs}}\right) \quad (3.7)$$

O comprimento característico do random walk problem **1** inclui os detalhes dos processos de espalhamentos independentes por via da secção transversal de espalhamento σ e da densidade de espalhadores ρ_s é dado por

$$l = \frac{1}{\sigma \rho_s} \quad (3.8)$$

Para amostras cuja configuração de espalhadores promovem o espalhamento de Mie ($\lambda \approx a$), sendo a direção longitudinal a que possui maior probabilidade de se observar o espalhamento, l deverá ser repassado para l^* e usando o fator de anisotropia, temos

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int \cos\theta \sigma(\theta) d\Omega}{\int \sigma(\theta) d\Omega} \quad (3.9)$$

sendo θ o ângulo entre a luz incidente e a luz espalhada e $\sigma(\theta)$ a dependência angular da secção transversal de espalhamento. Temos, então, que

$$l^* = \frac{l}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \quad (3.10)$$

Se assumirmos, além disso, uma distribuição exponencial para o comprimento do passo, para um passo Δr , temos que $p(\Delta r) = \frac{1}{l^*} \exp\left(-\frac{\Delta r}{l^*}\right)$ para o qual temos que $\langle \delta r \rangle = l^*$ e $\langle \Delta r^2 \rangle = 2(l^*)^2$ e, portanto,

$$\langle r^2 \rangle = 2sl^* \quad (3.11)$$

onde $s = ml^*$, com m sendo o número de passos que levam a este caminho. Levando à equação 3.3 e fazendo $v_E = st$, temos que

$$D = \frac{v_E l^*}{d} \quad (3.12)$$

Uma quantidade para se comparar quão intensa é a diferença de várias amostras de espalhamento sofridas pelas ondas incidentes é o produto da amplitude do vetor de onda e l^* . Fazendo, então,

$$Kl^* = \frac{2\pi}{\lambda} l^* \quad (3.13)$$

temos uma comparação direta entre a escala de comprimento de onda em uso e o livre caminho médio de transporte.

A aproximação de difusão tratada anteriormente é válida para um meio infinito com uma nuvem de fóton sendo espalhada no meio. Experimentalmente, tem-se sistemas

finitos e os fótons necessitam serem injetados neles. Para tanto, vamos considerar lajes de múltiplos espalhamentos e medir, a partir de então, a transmissão da luz através dela. Usando o método da imagem pontual e a aproximação de difusão já vista, tem-se uma expressão para a transmissão de intensidade de uma fonte puntiforme através da espessura L da laje[71].

$$I(t) = -2 D_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{abs}}\right) \sum_n (-1)^n \frac{l^*}{L} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_0}{L^2} t\right) \quad (3.14)$$

cujo comportamento para tempos longos é dado por

$$I(t) \propto \exp\left(-\left(\frac{1}{\tau_{abs}} + \frac{\pi^2 D_0}{L^2}\right) t\right) \quad (3.15)$$

uma vez que os maiores n não trazem contribuições significativas à soma.

Introduzindo o tempo de difusão

$$\tau_D = \frac{L^2}{\pi^2 D_0} \quad (3.16)$$

pode-se calcular, também, o tempo máximo $I(t)$, usando $n=1$ na soma, considerando apenas os dois primeiros termos e desprezando os demais, temos que:

$$I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{abs}}\right) \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) - 4 \exp\left(-4\frac{t}{\tau_D}\right) \right] \quad (3.17)$$

Derivando a equação acima e igualando a zero, depois multiplicando todos os termos por $\exp\left(\frac{1}{\tau_{abs}}\right)$ e, também, por $\exp\left(\frac{1}{\tau_D}\right)$, chegamos a

$$0 = -\left(\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_{abs}}\right) + 4\left(\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_{abs}}\right) \exp\left(-\frac{3\tau_{max}}{\tau_D}\right) \quad (3.18)$$

Dessa maneira temos que

$$\tau_{max} = \frac{\tau_D}{3} \ln \left[\frac{16 + 4 \frac{\tau_D}{\tau_{abs}}}{1 + \frac{\tau_D}{\tau_{abs}}} \right] \quad (3.19)$$

Uma vez que as propriedades, D_0 e τ_{abs} , da amostra são intrínsecas, não mudam com a largura da laje, vê-se que τ_{max} é aproximadamente proporcional a τ_D , entretanto os termos

logarítmicos dependem da absorção. Contudo, as propriedades da amostra são similares e o termo logarítmico varia suavemente, sendo assim é possível se encontrar uma boa aproximação para a dependência da curva de flutuação de L em função do eixo temporal de normalização τ_{max} .

3.2 Localização de Anderson

O processo de múltiplos espalhamentos da luz tem, em sua essência, a dependência da extensão do meio espalhador, bem como com o próprio comprimento de onda da luz que nele se propaga. Porém, no processo de difusão de fótons, já discutido anteriormente, não se leva em conta as características da luz e são estas características que possibilitam a interferência construtiva ou destrutiva da luz. Processos estes que levam à mudanças no comportamento difusivo da luz no meio aleatório de propagação.

Para ilustrar o fenômeno, consideremos dois fótons sendo espalhados várias vezes em um meio espalhador desordenado, originados de uma mesma fonte, se deslocando sobre a mesma trajetória, porém sem sentidos contrários. Se assim é colocado e considerando uma invariância de reversão espacial, os fótons podem interferir construtivamente, devido ao fato de que guardarão a mesma fase, uma vez que são originários da mesma fonte. Este fenômeno é chamado de **localização fraca** e é a razão do surgimento do backscattering coerente. Considerando, porém, dois fótons neste meio, se aumentarmos a densidade de espalhadores até que se chegue ao seu mais alto limite, o processo de difusão será dificultado e haverá a probabilidade dos fótons descreverem o mesmo looping fechado. Considerando, ainda, que os dois fótons, dentro do mesmo looping e em reversão espacial (vê figura abaixo), podem interferir construtivamente, teremos o que se chama de **localização forte**, fenômeno descrito por P W Anderson para um sistema eletrônico.

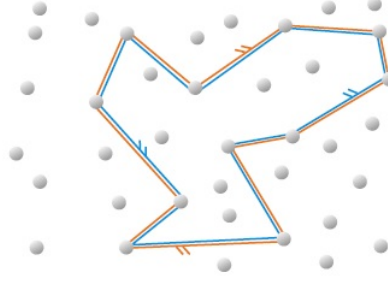


Figura 3.2: Dois fótons se deslocando em sentidos contrários(invariância de reversão espacial), em um meio espalhador com alta densidade de espalhadores, presos em um looping que possibilita o fenômeno de localização forte.

A dimensionalidade do sistema é outro parâmetro que também é importante à descrição do fenômeno de localização. Sabe-se que para sistemas 1D e 2D qualquer onda será localizada na presença de espalhadores ao longo do meio; porém, a transição de fase do processo de difusão para o processo de localização se dá apenas em meios 3D [78]. Além da dimensionalidade, a dependência do fenômeno de localização com a escala é fator intrínseco do fenômeno. Portanto, há de se relacionar alguns parâmetros que caracterizam o fenômeno e a amostra. Por exemplo, o comprimento microscópico de localização l_{loc} ³ com o comprimento de localização macroscópico ξ , por via da equação

$$\xi = \sqrt{\frac{l^* l_{loc}}{3}} \quad (3.20)$$

Diversos experimentos foram realizados em meios espalhadores randômicos em uma, duas e três dimensões - guias de onda quasi unidimensionais para espalhamento de microondas em contatos de alumínio, onde se mediu estatísticas de speckles e perfis de transmissão[80], largura de banda fotônica em laje "bidimensional"[81], são alguns exemplos - com diversos tipos de ondas buscando se obter informações acerca dos fenômenos

³o comprimento microscópico de localização é o parâmetro relacionado à escala necessária para que ocorra o looping dos fótons que possibilitam o fenômeno de localização

de difusão e localização das ondas. Como já foi comentado, no cenário fenomenológico já apresentado, o coeficiente de difusão torna-se dependente do comprimento da trajetória do fóton dentro da amostra. Dependendo das condições de distribuição randômica dos espalhadores dentro do meio pode-se alcançar até mesmo o fenômeno de localização forte da luz, desde que a densidade dos elementos espalhadores na amostra seja grande o suficiente para que os fótons emergentes de um elemento espalhador fiquem presos em um looping que os possibilite a interferência da maneira que já foi anteriormente apresentada.

Sabendo-se que o fóton gasta um tempo característico para percorrer o comprimento de sua trajetória, chamado de tempo de viagem do fóton através da amostra, é possível perceber a mudança do coeficiente de difusão da luz devido à localização da luz dentro do tempo de vôo através da amostra. Como se vê, este é apenas mais um aspecto do quão importante são as escalas envolvidas na construção de experimentos para se detectar os fenômenos de difusão e localização da luz.

3.3 Teoria da Escala

Já chamamos a atenção para o fato de que os problemas de difusão e localização da luz estão relacionados com o comprimento de onda da luz, tanto quanto às dimensões dos elementos que compõem o meio espalhador. Desta maneira, temos uma propriedade universal para o meio espalhador no sentido de que uma pequena fração de seu volume tem o mesmo comportamento que o volume total da amostra.

Introduzindo um parâmetro conhecido como condutância adimensional, g , como o único parâmetro necessário para descrever a transmissão devido aos múltiplos espalhamentos e, ainda, que

$$\beta = \frac{d \ln g}{d \ln L} \quad (3.21)$$

sendo β independente de $\mathbf{g}$. β contém todos os critérios para caracterizar o tipo de localização de ondas em meios espalhadores. Por exemplo, se β muda de valores positivos para negativos, a condutância diminui para valores grandes de $\mathbf{L}$. A lei de ohm afirma que $g \propto L^{d-2}$, então, de maneira intuitiva, é fácil ver que em um sistema 3D a condutância é dada por

$$g_{3D} = \frac{A}{\rho_g L^{d-2}} \quad (3.22)$$

onde ρ_g é a resistividade do meio.

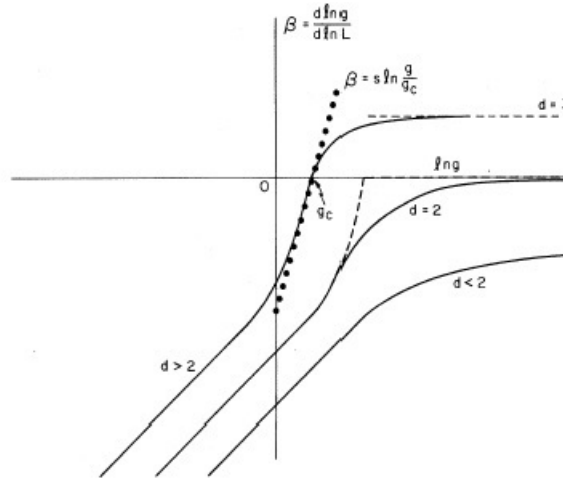


Figura 3.3: A figura mostra que a transição de fase de um sistema difusivo para um sistema localizado, ou seja, quando há mudanças de valores negativos para positivos só é encontrada em sistemas 3D. Nos sistemas 2D e 1D, há localização, porém sem a possibilidade da transição que ocorre em sistemas 3D. Esta figura foi retirada da referência[78].

Como se vê na figura acima podemos dizer que para um sistema 3D, $A \propto L^2$; para um sistema 2D, $A \propto L$; e, para um sistema 1D, $A = \text{const.}$

3.4 Teoria da Auto-Consistência

Já foi visto no cenário construído para se compreender a localização de Anderson que o coeficiente de difusão assume uma dependência temporal e espacial, conclusão esta que se chega até mesmo por construção intuitiva. A teoria que traz as propriedades e dependência do coeficiente de difusão é a teoria auto-consistência, como se pode conferir nos trabalhos de Vollhard e Wölfle [82][83]. Tendo complemento, depois, em um sistema 3D composto por lajes de um material multiespalhador, em um trabalho desenvolvido por S. Skipetrov e B. van Tigellen[85]. Nesta abordagem, representa-se a relação de dependência do coeficiente de difusão em equações construídas no espaço de Fourier.

A primeira equação traz a dependência do coeficiente de difusão com a posição e a frequência. Ela é escrita como

$$[-i\Omega - \nabla \cdot D(\Omega, r) \nabla] C(r, r', \Omega) = \delta(r - r') \quad (3.23)$$

Esta dependência espacial tem sua importância quando necessitamos estabelecer as condições de contorno do sistema. O fator $C(r, r', \Omega)$ é a intensidade da função de Green. Para o fóton que percorre a mesma trajetória, porém em sentido contrário e é proveniente do mesmo elemento espalhador, a intensidade da função de Green é dada por $C(r, r', t - t')$ e representa a densidade de energia em uma posição r , no instante t , de um pulso que foi emitido à posição r no instante t' . A outra equação é dada por

$$\frac{1}{D(\Omega, r)} = \frac{1}{D_0} + \frac{12\pi}{k^2 l^*} C(r, r', \Omega) \quad (3.24)$$

A expressão para o coeficiente de difusão renormalizado que advém da equação acima é dado por

$$D = D_0 \left(1 - \frac{1}{kl^*} \right) \quad (3.25)$$

Temos, a partir da equação acima, a condição de Ioffe-Regel pode ser recuperada se fizermos $kl^* = 1$.

3.4.1 Solução Temporal de Transmissão 1D através de uma Laje

A discussão para a difusão em uma amostra requer que o coeficiente de difusão D seja uma função do tempo: $D(t)$ e contabilizado na equação (3.14).

Já o caso da intensidade de transmissão para o caso da laje é dado por

$$I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{abs}}\right) \sum_n (-1)^{n+1} \left(\frac{D(t)}{D_0}\right)^2 n^2 \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D(t) t}{L^2}\right) \quad (3.26)$$

Sendo assim, qualquer desvio do decaimento exponencial por longos períodos indica um coeficiente de difusão dependente do tempo [86].

Para uma localização completa, onde o espalhamento dos fótons chega a ser nulo, temos que

$$\langle r^2 \rangle = D(t) t \equiv const. \quad (3.27)$$

Ou seja, podemos afirmar que decorrente da expressão (3.27) acima, a dependência temporal do coeficiente de difusão é dada por

$$D(t) \propto \frac{1}{t} \quad (3.28)$$

De forma que, de maneira quase que intuitiva, foi estabelecido o parâmetro de escala ξ necessário para que os fótons, por assim dizer, enxerguem a localização.

3.4.2 Perfil de Transmissão 2D

Podemos encontrar assinaturas para o regime de localização para uma nuvem de fótons na solução do caso bidimensional [87][88]. A ideia é que a largura à meia altura, σ^2 da nuvem de fótons, caso eles apresentem um comportamento difusivo, como mostra

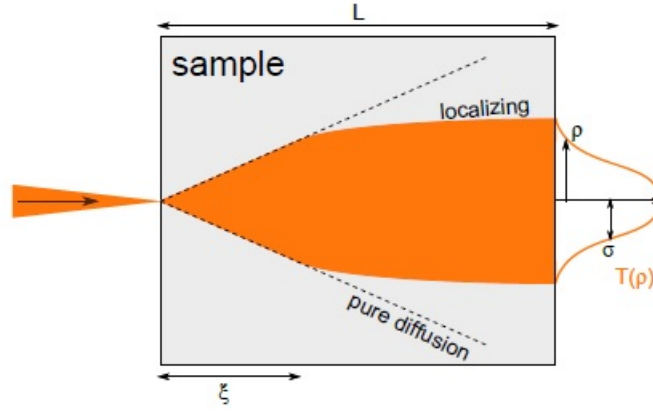


Figura 3.4: A figura mostra o perfil de transmissão para o caso estacionário através de um meio espalhador em formato de laje bidimensional. Vê-se a diferença entre a parte difusiva e de localização, com um esquema dessa última de sua transmissão, junto com os parâmetros estatísticos relevantes nesse problema. A figura foi retirada da referência [89]

a figura acima. Por outro lado, caso aconteça a localização, o espalhamento da nuvem de fótons dentro da amostra se encerra a partir da posição onde os fótons começam a perceber os efeitos de interferência, que ocorre no comprimento de localização ξ . A largura à meia altura para um perfil estático de uma fonte pontual, σ^2 , é definida por

$$\sigma^2 = \frac{\int \rho^2 T(\rho) d^2 \rho}{\int T(\rho) d^2 \rho} \quad (3.29)$$

E tem como resultado as seguintes expressões

$$\sigma^2 \approx \begin{cases} \frac{2L^2}{3} = \sigma_{diff}^2, & \text{se } l^* \ll L \\ 2L\xi = \sigma_{loc}^2, & \text{se } l^* \ll \xi \ll L \\ \frac{2L^2}{8} = \sigma_{ME}^2, & \text{para } kl^* = 1 \text{ borda de mobilidade} \end{cases} \quad (3.30)$$

desprezando-se as absorções. Observemos que no regime difusivo com baixa absorção que ocorre quando o Comprimento de absorção macroscópico é muito maior que o compri-

mento da amostra ($L_a \gg L$), a absorção produz

$$\sigma_{diff}^2 \approx \frac{2L^2}{3} - \frac{2L^2}{45} \left(\frac{L}{L_a} \right)^2 \quad (3.31)$$

e no caso da absorção forte ($L_a \ll L$), temos

$$\sigma_{diff}^2 \approx 2LL_a \quad (3.32)$$

que recupera, em estrutura, a forma da segunda equação 3.29, o que traz como resultado o fato de que a transmissão estática é incapaz de fazer distinção entre o que é a absorção forte e o regime de possível localização. Estes resultados foram obtidos para o experimentos realizados pelos autores das referências citadas nesta sessão.

Já para o caso dinâmico, onde temos $T(\rho, t)$, usando um pulso curto e observando-se a largura da nuvem de fótons ao longo do tempo é possível distinguir os efeitos da localização dos efeitos de absorção semelhante ao tempo total de transmissão[86], então

$$\sigma^2 = \frac{\int \rho^2 T(\rho, t) d^2 \rho}{\int T(\rho, t) d^2 \rho} \quad (3.33)$$

Nesta equação, o termo que representa a absorção e que tem uma dependência temporal do tipo $\exp - \frac{t}{\tau_{abs}}$ aparece no numerador e no denominador. Entretanto, a integral em ρ nos permite cancelar este termo. Isto significa que, para o caso dinâmico, σ^2 não é afetado pela absorção.

Uma solução numérica para equações de auto-consistência foi realizada fixando o valor de L e os resultados, uma vez que não há uma solução analítica fácil, para equação 3.33 são trazidos na figura abaixo, retirada da referência [89].

Para o regime difusivo, porém, é possível se encontrar uma solução analítica para longos intervalos de tempo. Neste caso, encontramos um resultado já conhecido, dado por

$$\sigma^2 \approx 4D_0 \left[1 - \frac{1}{kt^*} \right] \quad (3.34)$$

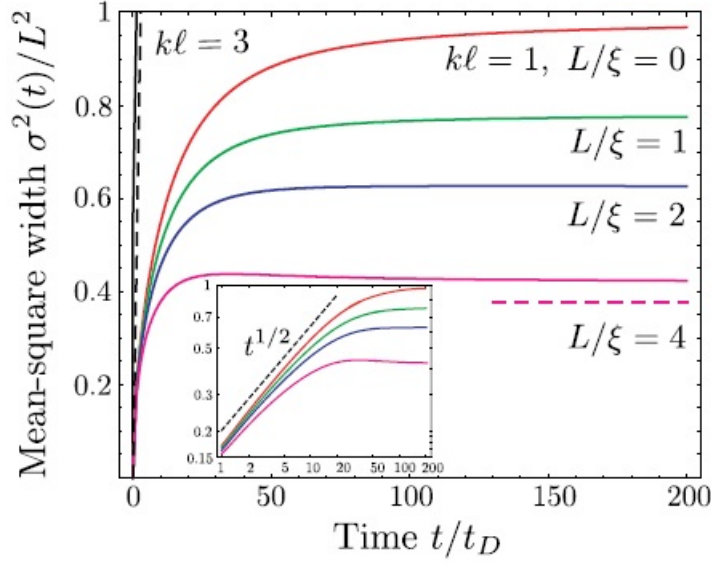


Figura 3.5: A figura mostra a evolução da largura da nuvem de fótons para diferentes localizações e comprimentos de difusão. Ela traz uma solução numérica para σ^2 de um coeficiente transmissão dependente do tempo $T(\rho, t)$ de uma laje desordenada no regime difusivo ($kl^* = 3$), na borda de mobilidade ($kl^* = 1$) e, também, no regime localizado ($L\xi^{-1} = 1, 2, 4$). A largura da laje é da ordem de $L = 100l^*$.

Podemos ver também na figura acima que o comportamento paracurtos intervalos de tempo de todos os $\sigma^2(t)$ tem uma dependência com $\sqrt{t}$, o que é um resultado surpreendente, uma vez que o que se esperava para a difusão convencional, uma dependência linear com um tempo, como o que se encontra no random walk problem no que se refere ao seu deslocamento médio quadrado.

3.4.3 Parâmetros Relevantes do Backscattering

Como já abordamos nesse trabalho, existe uma certa probabilidade de dois fótons provenientes da mesma frente de onda viajarem em uma dada trajetória em oposição de movimento, porém com fases iguais. Se a trajetória for fechada, isto é, caso estejam em

um loop, podemos observar a localização da luz dentro do sistema. Isto produzirá efeitos de interferência na direção do backscattering, o que pode ser visto na figura a seguir. Esse padrão de interferência assemelha-se ao experimento de fenda dupla com as fendas

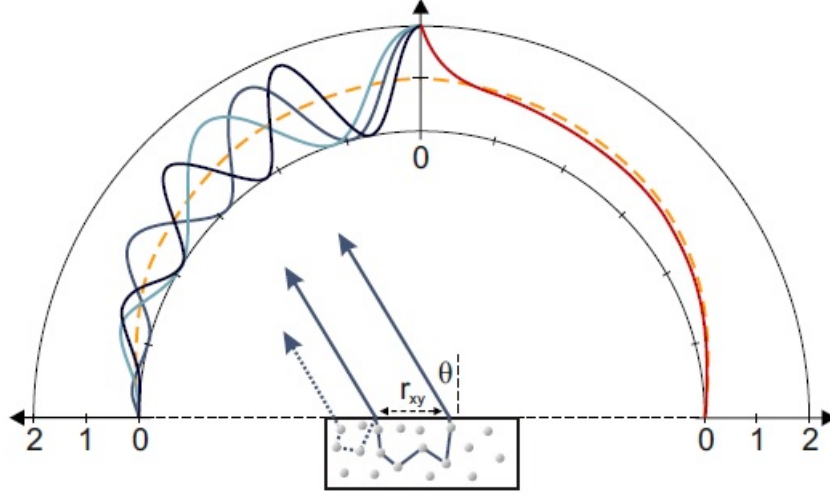


Figura 3.6: A figura mostra o princípio do backscattering coerente para um dado caminho com fótons se propagando em sentidos opostos, porém mantendo a fase. Aqui o ponto de partida e de chegada são mantidos a uma distância d formando um padrão de interferência semelhante ao experimento da fenda dupla. Para um índice de refração da amostra grande o bastante, as reflexões internas representadas pela linha pontilhada aumentará e a largura do cone diminuirá, ou seja kl^* é superestimado. A figura foi retirada da referência[98]

à distância d , sendo esse parâmetro a distância entre o ponto de partida e o ponto onde termina o loop. Isto resultará em uma intensidade de interferência de $1 + \cos qr_{xy}$. E, se todos os caminhos contribuem com a intensidade do backscattering, temos um peso de sua probabilidade que será dado pela expressão a seguir

$$\alpha = \int p(r_{xy}) \cos(qr_{xy}) dr_{xy} \quad (3.35)$$

que pode ser resolvida e resulta na expressão para a largura à meia altura para a intensidade de um cone de luz[90][91][92][93]

$$FWHM \approx \frac{1}{kl^*} \quad (3.36)$$

Caso o índice de refração da amostra seja alto o suficiente, reflexões iternas, como mostra a figura acima em sua linha pontilhada azul, pode prolongar os caminhos de difusão através a amostra e fazer com que o parâmetro kl^* cresça, o que provocará uma supervalorização de kl^* . O resultado já corrigido[94] é mostrado na equação abaixo

$$FWHM^{-1} = \left(1 + \frac{1+R}{1-R}\right) \frac{2}{3} kl^* \quad (3.37)$$

Sendo R dado pelas equações de Fresnel

$$R(\eta) = \frac{R_{\parallel} + R_{\perp}}{2} = \begin{cases} \frac{tg^2(\theta - \eta)}{2tg^2(\theta + \eta)} + \frac{sen^2(\theta - \eta)}{2sen^2(\theta + \eta)} & \text{para } \eta \leq arcsen\left(\frac{1}{\eta_{eff}}\right) \\ 1 & \eta > arcsen\left(\frac{1}{\eta_{eff}}\right) \end{cases} \quad (3.38)$$

Onde η é o ângulo de incidência (dentro da amostra) e θ do feixe de luz transmitido(em torno do meio), com esses dois ângulos conectados pela le de Snell

$$sen\theta = \eta_{eff} \sin \eta \quad (3.39)$$

Portanto, a reflectividade total é obtida por

$$R = \frac{3C_2 + 2C_1}{3C_2 - 2C_1 + 2} \quad (3.40)$$

Nestas equações temos ainda

$$C_1 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} R(\eta) \sin \eta \cos \eta d\eta \quad (3.41)$$

e

$$C_2 = \int_{-\frac{\pi}{2}}^0 R(\eta) \sin \eta \cos^2 \eta d\eta \quad (3.42)$$

3.4.4 Efeitos Não-Lineares em Meios Randômicos

Vamos apresentar uma breve discussão dos efeitos não lineares que incluem princípios de superposição, excluídos até então, muito embora já sejam conhecidos. Para esses meios, a dependência temporal da polaridade do mesmo é escrita como

$$P(t) \propto \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E(t)^2 + \chi^{(3)}E(t)^3 + \dots \quad (3.43)$$

que pode ser conectada a uma onda resultante da composição de duas outras

$$E(t) \propto E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + cc \quad (3.44)$$

onde o fator χ muito embora, para um caso mais geral, possa ser um tensor, é tratado aqui como um escalar. E, considerando apenas os termos de segunda ordem já se pode observar os efeitos da não-linearidade, mesmo que estes sejam sutis. A tabela a seguir traz alguns efeitos observados. Deve-se lembrar que na impossibilidade de haver reversibilidade

Tabela 3.1: Efeitos não-lineares para a superposição de duas ondas

P^2	Efeito observado
$\propto \chi^{(2)} E_1^2 e^{2i\omega_1 t} + cc$	Geração do 2nd harmônico
$\propto \chi^{(2)} 2E_1^2$ ou $\chi^{(2)} 2E_2^2$	Retificação Óptica
$\propto 2\chi^{(2)} E_1 E_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + cc$	Geração de diferença de frequência
$\propto 2\chi^{(2)} E_1 E_2 e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} + cc$	Geração de soma de frequência

temporal para os efeitos não lineares, se considerarmos que, em um dado caminho, esses efeitos são resultado de uma soma de invariância do caminho, o cenário pode, a princípio, ser obedecido.

Assumindo, então que, esse cenário simplificado de interferência de loops como válido dentro do regime de localização, intensidades bastante altas do campo E podem

estar presentes nos loops, dando origem aos efeitos não lineares de segunda ordem ou ordens superiores, ainda que os coeficientes não-lineares sejam pequenos.

Num meio randômico com múltiplos espalhamentos possíveis, todos os possíveis efeitos podem ocorrer dificultando a criação de um referencial teórico para se incluir os efeitos não-lineares. Entretanto, já há na literatura aproximações teóricas nesse sentido. A seguir, citamos de forma qualitativa dois destes trabalhos.

Solução da Equações de Maxwell para Meios não Lineares

Uma das soluções para o caso não linear se obtém quando consideramos um pulso laser se propagando em uma amostra de 1000 TiO_2 [95]. Há uma amplificação da luz que viaja pela amostra quando o termo não linear χ_2 é muito pequeno, mas ainda presente devendo ser levado em conta, quando a intensidade da luz atinge um certo limiar. Ou seja, assumindo que a densidade de energia é grande o bastante, o alargamento espectral pode ser observado.

Equações de Schödinger Não Linear

Usando uma equação de Schödinger não linear, na forma da que segue

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = V(\psi) - s \psi \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(x' - x) |\psi(x')|^2 dx' \quad (3.45)$$

onde $V(x)$ é o potencial randômico de espalhamento, χ é a função resposta normalizada do meio e s é uma espécie de interruptor de foco($s=1$) ou desfoco($s=-1$) não linear. Esta abordagem pode ser utilizada na óptica devido sua abordagem ondulatória por escolha, pois envolve derivada parcial de segunda ordem, a evolução temporal, além do próprio potencial de espalhamento V . Uma vez que ψ é conectado com uma quantidade física, o campo, a integral possui efeitos de não linearidade proporcionais à intensidade vezes o

campo. É possível conferir que no caso de $s = 1$ o comprimento de localização diminui [96], mas a não linearidade cresce para a luz viajando em uma superfície 2D - que pode ser vista como uma laje tridimensional, na verdade[81]. Este fenômeno é conhecido como **localização transversal**, considerando que em três dimensões Δk é tão pequeno que o critério de Ioffe-Regel é completamente preenchido. Ainda é possível se encontrar um decréscimo do comprimento de localização com não linearidade em guias de onda óptico unidimensionais [97].

Capítulo 4

Aspectos Técnicos experimentais

Trazemos neste capítulo uma abordagem sobre o que é o Dióxido de Titânio (TiO_2) utilizado em nosso experimento, mas vamos buscar entender, em primeiro lugar, a necessidade de utilização dele a partir da compreensão do que é um corante e qual o seu papel em um experimento como o que foi realizado nesse trabalho.

4.1 Corantes, o que são?

Corantes são substâncias obtidas a partir de compostos orgânicos, portanto contendo em sua composição o elemento carbono dentro de sua estrutura molecular e que são bastante utilizados na indústria têxtil, do couro, na indústria alimentícia, na produção de papel, em cosméticos, células fotoeletroquímicas, etc. Podemos destacar que, entre outras características, há uma fonte de banda de emissão e absorção nesses compostos, na região do espectro da luz nas faixas que vão do infravermelho ao ultravioleta. Sua estrutura química é formada por elementos de carbono que se alternam em ligações simples e duplas



O que determina a capacidade de emissão e absorção dos corantes são as cadeias de átomos com ligações conjugadas (simples e duplas alternadas) as quais são chamadas de grupo cromóforo.

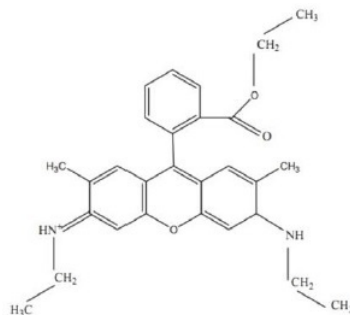


Figura 4.1: A figura acima representa a estrutura química de um corante da família da rodamina, que é a rodamina 6G, bastante utilizada em lasers, tintas, células biológicas e como corante têxtil para algodão. Esta figura foi retirada da referência[99]

A óptica física vem utilizando os corantes há anos como meio de ganho, desde a descoberta da emissão estimulada pelo composto orgânico chloroaluminiumphthalocyanine[100]. Desde então outros corantes vem sendo analisados para se constatar sua eficácia e posterior uso como meio de ganho. Destas análises, sucede que famílias de corantes como xantenes, coumarins e, mais recentemente, o pirometeno tem proporcionado aos experimentais cogitarem uma fonte laser como uma larga faixa espectral com possibilidade de sintonia. Uma vasta classe de corantes orgânicos possui uma largura de linha fluorescente cuja banda vai de 50nm a 100nm . Para se fazer uma seleção do comprimento de onda de operação do laser, pode-se inserir um elemento dispersor no trajeto da luz emitida, que, para dimensão específica, traz a possibilidade de se obter uma largura de linha de operação bastante estreita.

Sobre as possibilidades de estados físicos dos corantes, eles podem ser encontrados nos estados sólidos, líquidos e de vapor, o que faz com que possa se ter o controle sobre propriedades de ganho e absorção óptica, muito embora venha sendo os corantes líquidos os de melhor eficiência, uma vez que o meio óptico resultante seja de alta qualidade, fácil confecção e de fácil substituição, além de ser auto-reparante, pois ele adquire de maneira permanente os danos causados pelo feixe de bombeio, como no caso dos sólidos[101].

Há, também, a necessidade de uso de solventes (metanol, etanol, água) cuja escolha é feita a partir da análise da solubilidade e eficiência quântica do corante nesse solvente. Trazendo para conhecimento, a desvantagem de se utilizar um corante em seu estado líquido é que, devido à sua carga de toxicidade e carcinogenicidade, é possível que haja o contato com o operador, trazendo assim um risco de um possível contato entre eles[102]. Já sabemos, os corantes orgânicos normalmente apresentam duas propriedades básicas: absorção e fluorescência. Acontece porém, que a largura de banda

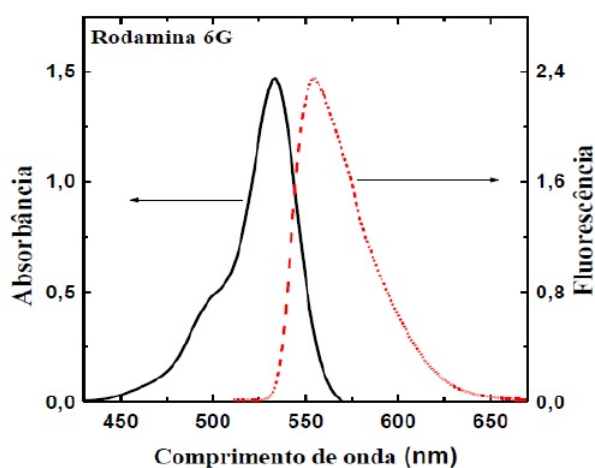


Figura 4.2: Espectros de absorção (linha cheia) e fluorescência (linha pontilhada) da rodamina 6G diluída em etileno/glicol. Observa-se à figura o deslocamento da banda de fluorescência em relação à banda de absorção. Esta figura foi retirada da referência[103]

de fluorescência apresenta-se com um deslocamento relativo lateral em relação à banda de absorção, formando uma espécie de imagem espelhada que obedece ao princípio de Franck-Condon[104]. A figura acima mostra o deslocamento citado.

Vamos buscar uma maneira de compreender este deslocamento relativo entre as bandas de absorção e fluorescência. Consideremos, para tanto, os níveis de energia de uma molécula de corante. A figura a seguir mostra como se estruturam tais níveis em uma solução. O estado fundamental é indexado por S_0 , enquanto que o primeiro estado singlete excitado é indexado por S_1 . da mesma maneira, T_1 e T_n representam a indexação do primeiro e do enésimo estados tripleto[104].

A estrutura consiste em bandas de energia dos singletos e tripletos. As moléculas corantes possuem uma vasta quantidade de níveis vibracionais, devido ao de possuírem um grande número de átomos. Os níveis vibracionais são acoplados a transições eletrônicas devido às mudanças de densidade dos níveis eletrônicos associados que constituem uma cadeia conjugada. Há ainda uma grande quantidade de estados rotacionais associados a todos os níveis vibracionais.

As colisões que ocorrem entre as moléculas do solventes vizinhos resultam em um alargamento desses estados. Uma vez que as moléculas são excitadas, elas permanecem no estado singlete S_1 , por um intervalo de tempo τ_1 da ordem de nano segundos, razão pela qual uma inversão nos níveis rotacionais e vibracionais mais baixos de S_1 e os níveis rotaconais e vibracionais de S_0 é criada. Adicione-se o fato de que esses níveis excitados de S_0 rapidamente relaxam e uma pequena população em S_1 pode ser submetida a uma inversão populacional.

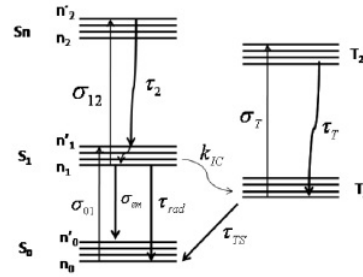


Figura 4.3: Na figura acima as linhas horizontais mais densas representam os subníveis vibracionais dos estados eletrônicos, enquanto que as linhas mais finas representam os subníveis dos estados rotacionais excitados[106]

4.2 Sobre o Dióxido de Titânio (TiO_2)

Em 1791, o químico metalurgista William Gregor, descobriu o titânio às areias feríferas que era constituída em sua maior parte pelo mineral ilmenita ($FeTiO_3$). Logo a seguir Martin Heinrich Klaproth o redescobriu, se assim podemos considerar, quando extraiu o material rutilo (TiO_2)[107]. Ele é um composto mais comum e não tóxico e pode ser utilizados em vários setores de indústria, como por exemplo, em células fotovoltaicas, sensores de gás, dispositivos eletrônicos, etc[108].

O dióxido de titânio (TiO_2) trata-se de um semicondutor que apresenta-se como um pó branco ultrafino, tendo sua granulação dentro de uma escala de comprimento da ordem de nanômetros e pode se apresentar à forma de três fases cristalinas

- Anatase
- Rutilo
- Brookita

Do ponto de vista das aplicações tecnológicas a brookita não desperta interesse, ao contrá-

rio do que ocorre com a anastase e o rutilo. Essas duas fases possuem estrutura tetragonal e a anastase possui um índice de refração em torno de 2,5, apresentando um estado metaestável quando submetido a altas temperaturas. Já o rutilo é termodinamicamente estável em altas temperaturas[109][110], com baixo poder catalítico e possuindo um índice de refração em torno de 2,7.

O semicondutor TiO_2 é classificado como tal por apresentar uma atividade de condutibilidade intermediária em relação a outros materiais condutores e isolantes. Ele possui uma banda de energia eletronicamente ocupada, a qual é denominada de banda de valência (BV) e por outra banda, esta desocupada, chamada de banda de condução (BC). Obviamente essas duas bandas, BV e BC, possuem energias próprias e a diferença de energias entre elas é chamada de banda de Gap. A fase do TiO_2 chamada de anastase, como vimos anteriormente, é considerada normalmente com maior atividade fotovoltaica[111][112], como banda de gap de 3,2ev. Já a fase do rutilo tem banda de gap de 3,0ev[113].

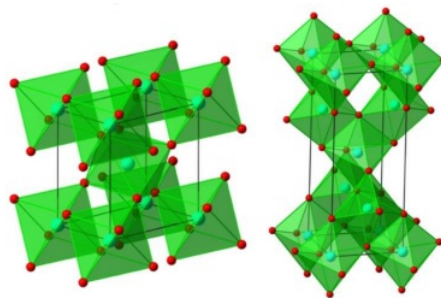
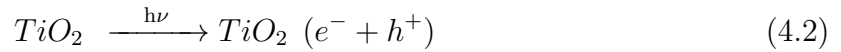


Figura 4.4: Formas estruturais do TiO_2 . À esquerda temos a forma estrutural do Rutilo e à direita a forma estrutural da Anastase[114].

O princípio de fotocatálise é baseado na incidência de radiação com um comprimento de onda adequado, possibilitando assim uma migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, cria um par elétron-buraco sendo responsável pelo

início da catálise da degradação dos compostos orgânicos[115].



À sequência, tem-se a formação do radical que atacará as moléculas orgânicas complexas, a partir de seu grande potencial de oxidação. Ou ainda, pode ocorrer oxidação/redução direta dessas moléculas através das cargas positivas e negativas que estão à superfície do semiconductor. É possível vê na figura abaixo que o buraco produzido na banda de

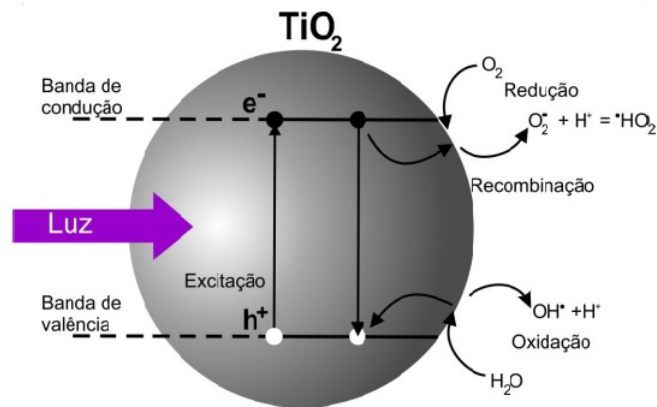
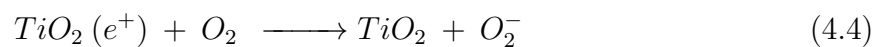


Figura 4.5: Visão reducionista do Mecanismo de fotoativação de uma partícula de TiO_2 [115].

valência na superfície de TiO_2 reage com a molécula de água presente no etanol tendo como resultado desta reação o radical hidroxila, que reage facilmente, OH^- e H^+ , enquanto o elétron que sofre a transição para a banda de condução, se une com o oxigênio molecular dissolvido, tendo como resultado para essa reação o superóxido O_2^- .



e



Para concluir, podemos listar algumas características que fazem com que o semiconductor possa ser um bom catalisador, entre elas:

- Área superficial suficientemente grande
- Distribuição de tamanho uniforme
- Formato esférico
- Ausência de porosidade interna
- Não toxicidade
- Insolubilidade em água

Capítulo 5

Random Lasers em Sistemas Coloidais Correlacionados

Nanopartículas de $TiO_2@silica$ mostram propriedades adequadas para aplicações biofotônicas, tais como a absorção de raios UV e UVB[116] e degradação fotocatalítica de corantes e drogas[117]. Em particular, nanopartículas de $TiO_2@silica$ vêm sendo introduzidas como meio espalhador para a localização da luz[118][119] e Random Lasers (RL)[120][121].

Neste trabalho, estudamos estruturas coloidais e ações laser em um meio espalhador composto por nanopartículas de $TiO_2@silica$ (com espessuras de $\sim 40\text{nm}$ e $\sim 70\text{nm}$) suspensas em uma solução de etanol de Rodamina 6G(R6G). A camada de sílica TiO_2 (Rutila, com diâmetro médio de 410nm) induz um campo eletrostático na superfície das nanopartículas de $TiO_2@silica$ que dá origem a uma forte interação coulombiana à medida que a $TiO_2@silica$ cresce[122]. Além disso, a camada de sílica produz estabilidade óptica coloidal (OCS, do termo cunhado no inglês: Optical Coloidal Stability)[123], melhora do acoplamento da luz com os núcleos espalhadores de TiO_2 [124] e baixa degradação

do corante[123][124][125], o qual possibilita inúmeras outras aplicações[126][127].

A referência [122] mostra que a correlação entre a posição dos núcleos espalhadores ($TiO_2@silica$), devido à interação coulombiana de longo alcance, favorece significativamente a fóton interferência (a localização da luz propriamente dita), que, por sua vez, aprimora a interação da luz com a matéria (melhorando a absorção e o comprimento do sinal Raman) trazido às referências [63][118][119][122]. A localização da luz ainda dá origem a outros fenômenos, tais quais estados ligados da fóton-molécula[128][129] que leva ao cancelamento do relaxamento vibracional e emissão espontânea[130].

Recentemente, Kravtsov e colaboradores mostraram a universalidade do fenômeno da localização em correlação de longo alcance em sistemas de dimensões superiores (localização da correlação induzida)[128]. Dal Negro e colaboradores previram também teoricamente que correlações aperiódicas incorporadas durante a engenharia de meios fotônicos (nanoestruturas metálicas) são plataformas fotônicas adequadas para a localização da luz, revelando um forte aprimoramento do acoplamento da luz com a matéria quando comparadas com meios randômicos periódicos e homogêneos [129][131].

A interação coulombiana de longo alcance (alcance maior que a distância entre os espalhadores) aumenta com a espessura da dupla camada das NPs de $TiO_2@silica$ [132][133]. O referencial teórico empregado à ciência dos colóides para estudo da interação da partícula-partícula vem sendo a teoria clássica de Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeck(DLVO)[132]. Esta teoria é baseada no fato de que um par de estruturas espalhadoras tem sua interação fundamentada à ação de duas forças:

- A força atrativa de Van der Walls
- A força repulsiva coulombiana, que, para este caso, é filtrada pela nuvem de íons de Debye-Hückel

Dependendo do tamanho da partícula e da espessura da dupla camada, o potencial de repulsão eletrostático (U_{el}) entre duas partículas coloidais de raio $\mathbf{a}$ (em geral a_1 e a_2) pode ser expresso como

$$U_{el}(r) = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r(2 + \Delta)\Psi_0^2 \exp[-k(r - 2\Delta - 2a)] \quad (5.1)$$

onde ϵ_r é a permissividade elétrica do meio, Ψ_0 é o potencial elétrico na superfície da partícula, que pode ser estimado por medidas da função ζ -potencial[135], k é o inverso do comprimento de onda de Debye λ_{Debye} , o qual tem a espessura da dupla camada e Δ é a espessura da camada de Stern.

Para partículas esféricas, potenciais de superfícies constantes e uma força iônica de fundo, a força de atração de Van der Waals entre duas partículas pode ser calculada como,

$$U_{vdw}(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right] \quad (5.2)$$

onde $\mathbf{A}$ é a constante de Hamaker. É preciso notar que o módulo das interações, U_{el} e U_{vdw} , aumenta com o raio $\mathbf{a}$ das partículas, promovendo uma forte interação entre elas. A espessura da dupla camada (λ_{Debye}) pode ser determinada por medida do diâmetro hidrodinâmico, D_{HYD} , que é dado por relação como o comprimento de onda de Debye, por via de $\lambda_{Debye} \approx \frac{D_{HYD}}{2} - a$. Quando a distância de separação média entre as partículas (r_m) é similar ou menor que D_{HYD} , uma forte interação entre as partículas é esperada, o que conduz a uma correlação entre elas[122][135].

Isto significa que quando o comprimento de onda de Debye (λ_{Debye}) é da ordem ou maior que $\frac{h_m}{2}$, onde h_m é a distância média entre as partículas, um nítido mínimo de potencial é esperado. Esse mínimo é chamado de **mínimo secundário de potencial**. A "cristalização" tem início quando a partícula coloidal cai em um destes mínimos secundários de potencial, cuja profundidade é maior que a energia térmica(KT). Neste sistema

coloidal, as NPs de $TiO_2@silica$ interagem fortemente uma com a outra (repelindo-se e atraindo-se) devido às forças de repulsão coulombiana e de atração de Van Der Waals, dentro de um líquido incompressível (etanol) cujo o papel é de manter o volume constante. Como consequência, as partículas tendem a ser distribuídas uniformemente ao longo do líquido, o que origina uma correlação à posição dos espalhadores. A referência[122] traz o argumento de que, quando a espessura da camada de sílica das partículas aumenta, cresce também o tamanho do diâmetro hidrodinâmico D_{HYD} , que, por sua vez, induz uma forte interação entre as NPs de $TiO_2@silica$, favorecendo a correlação na posição das mesmas e a consequente cristalização coloidal no sistema.

Neste trabalho, sintetizamos duas classes de Nps com 40nm e 70nm de raio e as colocamos em suspensão em uma solução de etanol de R6G, afim de estudarmos suas ações lasers. Além disso, estudamos também, nos dois sistemas coloidais, a correlação da posição para dos espalhadores (cristalização coloidal) por difração da luz do backscattering (luz retroespalhada). O diâmetro hidrodinâmico (D_{Hyd}) das NPs de sílica, $TiO_2@silica$, medido por espalhamento da luz à densidade muito baixa de partículas $TiO_2@silica$, mostra um diâmetro hidrodinâmico grande $D_{Hyd} \approx 1450nm$ para a camada de sílica mais espessa ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$), quando comparado com as nanopartículas cuja a camada de sílica é menos espessa ($TiO_2@SiO_2$). A difração da luz medida na configuração de backscattering, mostra uma forte correlação à posição dos núcleos espalhadores para as NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (camada de sílica mais espessa), em comparação às NPs de $TiO_2@SiO_2$ camada de sílica mais fina. Observa-se ainda que a eficiência do RL para as partículas cuja camada de sílica é mais espessa é maior que a eficiência das NPs cuja camada de sílica é mais fina. Atribuímos este fenômeno ao fato de existir uma forte localização da luz (alta densidade de estados localizados) às $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, a qual

produz uma forte correlação à posição dos núcleos espalhadores como consequência da interação coulombiana entre os núcleos de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (com D_{HYD} maior).

5.1 Materiais e Métodos

5.1.1 Síntese das NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$

AS NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ foram sintetizadas em dois estágios:

- No primeiro estágio, as NPs de TiO_2 (Dupont, Inc. R900) com diâmetro médio de 410nm foram revestidas com uma camada de sílica de $\sim 40nm$, formando as NPs de $TiO_2@SiO_2$, por meio do método de Stöber [118].
- No segundo estágio, o procedimento anterior é repetido, dessa vez com as NPs $TiO_2@SiO_2$ previamente sintetizadas, chegando-se desta vez uma maior espessura para a camada de sílica, atingindo-se 70nm e obtendo-se as NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$.

De maneira resumida, 5g de NPs de TiO_2 foram dispersas em 500ml de etanol espectroscópico (MERCK). Esta suspensão foi submetida a uma banheira ultrassônica por 30 minutos para que as partículas fossem dispersadas. A seguir, enquanto a suspensão era constantemente mexida, 100ml de TEOS (Sigma Aldrich INC) e 6,67ml de amônia P.A (NH_4OH 28-30%, MERCK) foram adicionadas alternadamente em um volume de 100 μ l e 200 μ l, respectivamente. A suspensão sintetizada de nanopartículas de $TiO_2@silica$ foi evaporada e postas para secar em um forno a 70°C, por 2 horas.

5.1.2 Caracterização

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM - Transmission Electron Microscopy) das NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (figura abaixo) mostra a camada de sílica em torno de 70nm de espessura. Sílica pura com nanopartículas com diâmetro

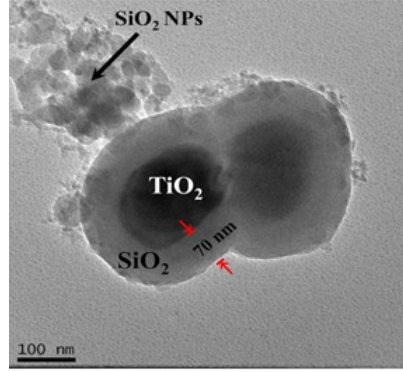


Figura 5.1: Imagem TEM do núcleo de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. A imagem mostra a presença de sílica(luz sinza) no topo da NPs de TiO_2 (mais escuro). A flecha preta indica uma NP de sílica isolada também sintetizada durante a hidrólise TEOS. As felchas pequenas indicam a espessura da camada de sílica em torno de aproximadamente 70nm.

em torno de $\sim 40 - 50nm$ são, também, observadas. A TEM foi realizada em um **Jeol 200kv** (Microscópico eletrônico de transmissão), modelo JEM-2100. A grade comercial de carbono revestido foi imersa em suspensão e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ previamente diluída em 1000-fold e então posta para secar antes de sua introdução no microscópio. As imagens TEM para $TiO_2@SiO_2$ podem ser encontradas na referência [118]. A razão estequiométrica ($\frac{Ti}{Si}$) das NPS de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$ foi determinada por fluorescência dispersiva de energia de Raio-X (ED-XRF). Para a caracterização da ED-XRF, 200mg de uma amostra de pó seco (de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$) foram pressionados em uma "pílula" com 12mm de diâmetro. O diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$ suspensas em etanol, o qual oferece uma estimativa

do alcance da interação coulombiana, foi determinado por espalhamento dinâmico da luz (DLS) à baixa densidade das nanopartículas. Uma Horiba model nano partica SZ-100 foi usado para medir o diâmetro hidrodinâmico.

5.1.3 Preparação das Amostras do Random Laser e Arranjo Experimental

Duas amostras do RL foram preparadas por dispersão de nanopartículas de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ em $[140 \times 10^{10} NPsmL^{-1}]$, o qual corresponde a uma fração de preenchimentos (Filling Fraction, FF) de TiO_2 (rutila) de 4.8%, dispersas em uma solução de etanol e R6G a $[10^{-4}M]$ foram adicionadas em ambas suspensões. Um estudo detalhado do random laser em suspensão de $TiO_2@SiO_2$ ($FF = 4.8\%$). Para realizar o estudo do RL, $400\mu l$ de cada amostra foram colocadas em uma cubeta de quartzo de $2mm$ de caminho óptico. As amostras foram bombardeadas pelo segundo harmônico de um $Q - switched Nd : YAG$ (Continuum Minilite II, $25mJ$, $532nm$, com largura de pulso $\sim 4ns$) com uma taxa de repetição de $10hz$ e com spot de tamanho $\sim 1,8mm$. O espectro de emissão foi coletado através de uma fibra óptica de multimodo ($200\mu m$), acoplado a um espectromômetro HR4000-VIS (OCEAN OPTICS), com uma resolução espectral de $0.17nm(FWHM)$. A fluência da energia de bombeio por pulso varia entre $0,01mJcm^{-2}$ e $160mJcm^{-2}$. O diagrama esquemático do arranjo experimental para o RL que foi estudado é mostrado na referência [136].

Experimento de Transmissão

Para ambas as mostras de NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ com $FF = 4,8\%$ e R6G em $10^{-4}M$, o perfil de intensidade do feixe de prova $I(x, y)$ (feixe laser de He-Ne linearmente polarizado) foi medido após se propagar por uma distância de $1,8mm$ através

de ambas as amostras. A câmera CCD fez a coleta da imagem da nuvem de fótons na face

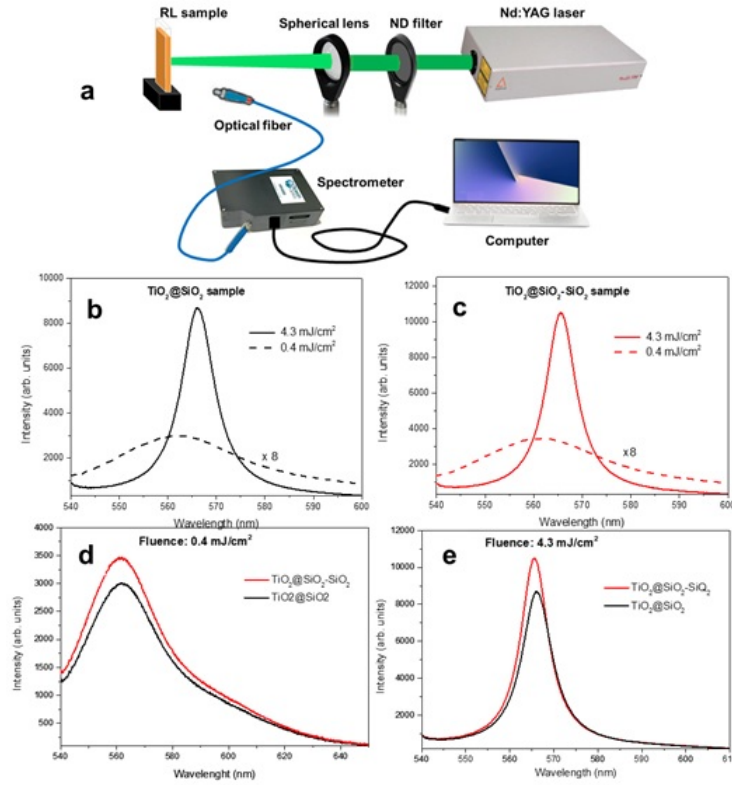


Figura 5.2: (a) Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado no estudo do RL para a coleta frontal. Uma amostra do espectro do RL da $TiO_2@SiO_2$, em (b), e da $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, em (c), para fluência de bombeio abaixo de $0,4 \text{ mJcm}^{-2}$ (linha tracejada) e acima de $4,3 \text{ mJcm}^{-2}$ (linha sólida) é mostrada. A figura (d) traz uma comparação do espectro de emissão dos sistemas $TiO_2@SiO_2$ (linha preta) e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (linha vermelha) para fluências de bombeio abaixo de $0,4 \text{ mJcm}^{-2}$ e a figura (e) para fluência de bombeio acima de $4,3 \text{ mJcm}^{-2}$.

de saída de cada uma das amostras. Uma quantidade de dez imagens para cada suspensão foi coletada com diferentes entradas e intervalos de tempo de coleta. O diâmetro do feixe de entrada é de $< 50 \mu\text{m}$ em sua largura de banda à meia altura (FWHM). O arranjo experimental relacionado a este experimento pode ser encontrado à referência[122].

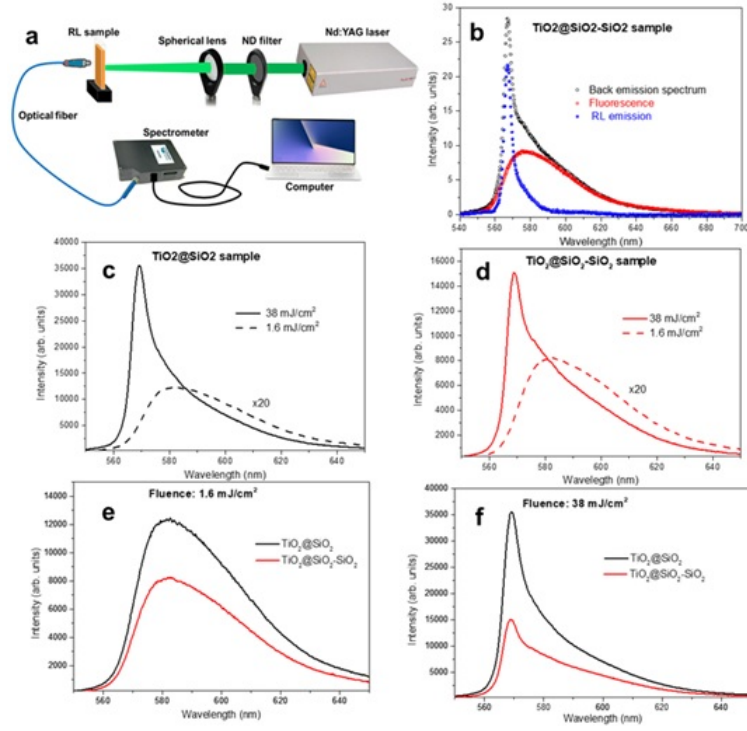


Figura 5.3: (a) Diagrama esquemático do arranjo experimental para coleta de emissão do RL por trás, a figura (b) traz a deconvolução do espectro de emissão por trás acima do limiar do RL, $45 mJ/cm^2$ (círculos pretos) para as duas bandas do espectro: Emissão do RL (esferas azuis) e Fluorescência do corante (quadrados vermelhos). A figura (c) trás O espectro de emissão por trás para fluências de bombeio abaixo (linha pontilhada) e acima (linha sólida) do limiar do RL do sistema $TiO_2@SiO_2$ e a figura (d) trás o mesmo para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. A comparação do espectro de emissão por trás dos dois sistemas $TiO_2@SiO_2$ (linha preta) e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (linha vermelha), para fluências de bombeio abaixo do limiar do RL $1,6 mJ/cm^2$ e acima do limiar do RL $38 mJ/cm^2$, são mostradas nas figuras (e) e (f) respectivamente.

Difração da Luz do Backscattering

Um feixe de laser de $He - Ne$ linearmente polarizado foi usado para se medir a luz difratada pelas NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ na configuração de backscattering. É sabido que a luz retroespalhada chegando do primeiro evento de espalhamento pode revelar a distribuição das posições dos núcleos espalhadores. O feixe laser foi focado através de uma lente de $+62,9mm$ de distância focal, com o propósito de se obter um feixe paralelo focado com sua largura ($\sim 6,1\mu m$ de diâmetro) localizado na entrada da amostra em sua superfície de entrada. A luz retroespalhada foi coletada perpendicularmente à superfície por uma câmera CCD, a $65mm$ da superfície. O ângulo de incidência foi de $\sim 45^\circ$ em relação a normal, o que corresponde a um ângulo de incidência dentro da amostra de $\sim 26^\circ$. A fim de se obter um significado estatístico e um padrão médio de speckle, 400 imagens foram gravadas para cada amostra. Desta maneira, para obter o padrão de interferência produzido por cada sistema Random Laser, uma transformada de Fourier foi determinada separadamente para uma das 400 imagens e, então, uma média da transformada de Fourier foi extraída. A seguir, um padrão de interferência é tomado a partir da transformada de Fourier da média da transformada de Fourier daquelas quatrocentas imagens. O tempo de coleta destas gravações foi de $70\mu s$ para cada imagem. O arranjo experimental deste procedimento pode ser encontrada na referência [122].

Note que as partículas na suspensão coloidal estão em contínuo movimento, então,

um curto intervalo de tempo de coleta é requerido. Assim, a transformada de Fourier é uma gambiarra para a contínua mudança do padrão de interferência, porque feita essa leitura em tempos pequenos, não haverá mudanças significativas nestas posições e estas posições podem ser consideradas as mesmas. Note que a saída da transformada de Fourier representa a imagem no domínio das frequências, dessa maneira, sempre que as partículas se movem, uma forte interação entre elas preservará a separação entre elas e sua estrutura. Deste modo, a transformada de Fourier da média da transformada de Fourier representa uma estrutura média da primeira camada do coloide.

Resultados e Discussões

- Caracterização Morfológica e Estrutural

A figura abaixo mostra a imagem TEM do núcleo de NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. Na imagem TEM, a sílica revestindo as NPs de TiO_2 mostra uma morfologia regular, com espessura em torno de $70 - 80nm$. Além disso, uma quantidade significativa de NPs de sílica com tamanho em torno de $40 - 50nm$ são também sintetizadas durante a hidrólise TEOS e podem ser observadas na imagem TEM. A fim de determinar a fração de sílica nas NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, a suspensão foi precipitada por centrifugação e a razão de percentual atômico $\frac{Ti}{Si}$ do pó seco foi estudada por ED-XRF, antes e depois da centrifugação, produzindo $\frac{Ti_{51}}{Si_{49}}$ e $\frac{Ti_{56}}{Si_{44}}$, respectivamente, mostrando que as NPs de sílica representam um percentual de 6,2% da massa e 13% do volume do pó. A razão de percentual atômico $\frac{Ti}{Si}$ para as NPs de $TiO_2@SiO_2$ em pó foi de $\frac{Ti_{70}}{Si_{30}}$. A espessura média da sílica pode ser estimada considerando a densidade típica da sílica obtida por TEOS HYDROLISIS sendo $\sim 2,1gcm^{-3}$, que produz $\sim 40nm$ e $\sim 70nm$ de espessura para as NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, respectivamente. O diâmetro hidrodinâmico D_{HYD} , medido por DLS depois da precipitação por centrifugação, é significativamente maior para

as NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ ($D_{HYD} = 1450nm$) do que para as NPs de $TiO_2@SiO_2$ ($D_{HYD} = 890nm$). O diâmetro hidrodinâmico D_{HYD} , medido por DLS depois da precipitação por centrifugação, é significativamente maior para as NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ ($D_{HYD} = 1450nm$) do que para as NPs de $TiO_2@SiO_2$ ($D_{HYD} = 890nm$).

- Comportamento do Random Laser

Para comparar a ação laser dos sistemas de NPs de $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, a emissão do RL foi coletada pela frente (coleta frontal) e por trás (coleta por trás) da cubeta. Para ambos os sistemas, a figura 5.4 mostra o comportamento da intensidade emitida (coleta frontal) como função da fluência da energia de bombeio. Podemos obser-

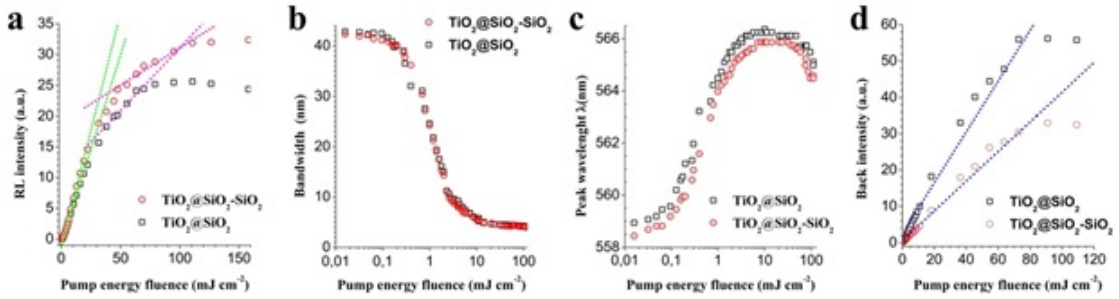


Figura 5.4: Para $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (círculos vermelhos) e $TiO_2@SiO_2$ (quadrados pretos), a influência da fluência de bombeio em (a) onde temos a intensidade do pico de emissão, RL_{eff} para fluências $< 15mJcm^{-2}$ (linha verde pontilhada), a linha pontilhada de cor magenta é a RL_{eff} para fluências maiores que $50mJcm^{-2}$ e menores que $110mJcm^{-2}$ para o sistema ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$) e maiores que $35mJcm^{-2}$ e menores que $75mJcm^{-2}$ para o sistema ($TiO_2@SiO_2$), (b) trás a largura espectral do RL à meia altura (FWHM), (c) Posição do pico do espectro de emissão e (d) intensidade do pico de emissão na coleta por trás, com RL_{eff} (linha pontilhada azul) para fluências meores que $90mJcm^{-2}$ ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$) e menores que $70mJcm^{-2}$ ($TiO_2@SiO_2$).

var, na figura 5.4a, que a eficiência do RL(RL_{eff}) para ambos os sistemas não é cons-

tante. Nota-se que, para $TiO_2@SiO_2$ (quadrados pretos), RL_{eff} diminui para fluência $\sim 15mJcm^{-2}$ até $\sim 35mJcm^{-2}$. Para energias acima de $\sim 35mJcm^{-2}$ até $\sim 75mJcm^{-2}$, RL_{eff} torna-se outra vez constante (linha de pontos magenta) e para energias de bombeio maiores que $\sim 75mJcm^{-2}$, uma saturação completa da emissão é observada. Já no sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (círculos vermelhos), RL_{eff} diminui para energias de $\sim 20mJcm^{-2}$ até $\sim 50mJcm^{-2}$, onde RL_{eff} começa outra vez ser constante (linha de pontos em cor magenta). Uma completa saturação da emissão é observada acima de energias $\sim 110mJcm^{-2}$.

Para ambos os sistemas, as linhas verdes pontilhadas representam a RL_{eff} para fluências abaixo de $\sim 15mJcm^{-2}$. O limiar do RL, determinado por extrapolação de linhas retas correspondendo a RL_{eff} (linha verdes pontilhadas) para a intensidade de emissão nula, é $\sim 1,2mJcm^{-2}$ para ambos os sistemas RL. Para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, RL_{eff} ($< 15mJcm^{-2}$) é 25% maior que para o sistema de $TiO_2@SiO_2$. A segunda inclinação da eficiência para $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, RL_{eff} (para energia de bombeio entre $\sim 50mJcm^{-2}$ e $\sim 110mJcm^{-2}$), é 70% menor que a do sistema $TiO_2@SiO_2$ (para energia de bombeio entre $\sim 35mJcm^{-2}$ e $\sim 75mJcm^{-2}$). A referência [136] mostra uma proposta de que RL_{eff} para baixas energias de bombeio (menores que $15mJcm^{-2}$ (linhas verdes pontilhada) é basicamente associada à emissão dos estados localizados. Portanto, os resultados aqui obtidos indicam uma forte localização (alta densidade de estados localizados) para os sistemas $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$.

Acima de energias de fluência de $\sim 75mJcm^{-2}$ (em sistemas $TiO_2@SiO_2$) e $\sim 110mJcm^{-2}$ (em sistemas $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$), uma saturação na emissão laser e uma apresentação de efeitos de cavitação (emergência de bolhas provocadas pela ebulição do etanol) é observada. Nós ressaltamos que a fluência de bombeio para emissão de saturação

(efeito de cavitação aparente) do sistema $TiO_2@SiO_2-SiO_2$ é 70% maior que o do sistema $TiO_2@SiO_2$, o que indicaria que a pressão exercida pela luz presa dentro dos estados localizados não provoca efeitos de cavitação significativos. Este fato é devido a forte estrutura formada pelos núcleos espalhadores (que indicam uma forte correlação em suas posições) como consequência de uma forte correlação em suas posições) como consequência de uma forte ligação entre eles. Se os estados localizados são resultado de uma forte correlação na posição dos espalhadores [122][128], então a pressão induzida pela luz aprisionada nos estados localizados deve se propagar por esta estrutura rígida sem, necessariamente, se propagar pelo líquido presente na solução. Além disso, devido à forte ligação entre os núcleos espalhadores, a amplitude da onda mecânica, induzida pelo pulso laser e propagada pela estrutura coloidal, decresceria e sua velocidade aumentaria, causando uma diminuição da pressão exercida na solução líquida. A figura 5.4b mostra o comportamento da largura espectral à meia altura (FWHM) para ambos os sistemas do RL em função da energia de fluência de bombeio. Um estreitamento na largura de banda similar (FWHM de $\sim 45nm$ até $\sim 5nm$) é observado para ambos os sistemas RL quando a fluência de bombeio aumenta, para o qual estima-se que o limiar do RL para ambos os sistemas RL são quase idênticos ($\sim 1,2mJcm^{-2}$).

Para ambos os sistemas o pico de emissão do RL, figura 5.4c, mostra um deslocamento para o vermelho que cresce rapidamente para fluências de $\sim 0,08mJcm^{-2}$ até $\sim 8mJcm^{-2}$. Para fluências entre $\sim 8mJcm^{-2}$ até $\sim 35mJcm^{-2}$, o deslocamento para o vermelho é aproximadamente constante para $TiO_2@SiO_2$, e coincide com o início da queda da RL_{eff} (figura 5.4a, quadrados pretos). Neste sistema, observa-se que o deslocamento para o vermelho começa a diminuir para fluência de bombeio maior que $35mJcm^{-2}$, onde a RL_{eff} começa a ser constante outra vez ($< 75mJcm^{-2}$). No caso da

$TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, o deslocamento para o vermelho é aproximadamente constante para a fluência de bombeio entre $\sim 8mJcm^{-2}$ e $\sim 50mJcm^{-2}$; e inicia a queda para fluências maiores que $\sim 50mJcm^{-2}$, quando RL_{eff} começa a ficar constante, até fluências menores que $\sim 110mJcm^{-2}$.

Em ambos os sistemas, o deslocamento para o vermelho máximo($\sim 7,6nm$) é maior quando comparado com o das NPs de TiO_2 , que gira em torno de $\sim 3 - 4nm$. Por comparação, o sistema de NPs de $TiO_2@SiO_2$ (regime difusivo) mostra um deslocamento para o vermelho menor que 1nm[123][124]. Para ambos os sistemas de NPs ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$), o comprimento de onda do pico de emissão do limiar laser (fluorescência) é consideravelmente pequeno ($\sim 558nm$) se comparado com aos sistemas TiO_2 e $TiO_2@SiO_2$ no regime difusivo, para o qual $\lambda \sim 564nm$. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira, o deslocamento para o vermelho foi previamente explicado por um modelo onde se considera a absorção e a transmissão na transição do estado fundamental, para o primeiro estado singlete excitado da molécula de corante[137][138]. A polarização das moléculas de R6G abaixo do limiar de inversão de população induzida pelo bombardeamento de fótons aprisionados nos estados localizados daria origem a uma fóton-molécula em estado ligado, devido à forte correlação existente entre estes fótons[139].

Depois de algum tempo(o tempo de residência dos fótons de bombeio), o estado quântico dos estados localizados muda devido a efeitos térmicos e/ou efeitos não-lineares[122] dá origem a emissão de fótons fortemente correlacionados(fluorescência), que se propagaria sem haver muita chance de absorção. Portanto, a banda de emissão com comprimentos de onda pequenos é observada quando comparado com $TiO_2@silica$, no regime difusivo. Nós observamos que para o RL de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, o comprimento de onda dos picos de emissão são $\sim 0,5 - 0,7nm$ menores que os do RL de $TiO_2@SiO_2$, o

que indicaria uma forte correlação dos fótons emitidos, i.e. uma alta densidade de estados localizados.

A emissão RL para sistemas $TiO_2@SiO_2$ [122], coletada pela frente, é resultado de uma sobreposição dos estados localizados e estendidos. Para estimar a contribuição dos modos RL, dos modos estendidos (banda de superfluorescência ou ASE) e dos modos localizados, a emissão laser foi também coletada por trás da cubeta. Notemos que a emissão dos modos localizados vêm essencialmente do backscattering, uma vez que estão muito próximos da superfície [122] e também por trás para ser função da grande atenuação. O espectro da luz coletada por trás implica na largura de banda de emissão ($\sim 50nm$ de largura de banda) com uma sobreposição de uma única banda de emissão, as quais a intensidade e a largura de banda dependem da energia de bombeio [122]. A banda de emissão simples representava a emissão dos modos estendidos ou ASE. A figura 5.4d, mostra o comportamento da intensidade do RL, coletado por trás da cubeta, como função da fluência de bombeio. Para ambos os sistemas $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, RL_{eff} (coletado por trás) foi constante para fluências de bombeio de $\sim 70mJcm^{-2}$ a $\sim 90mJcm^{-2}$, respectivamente. A intensidade de emissão de saturação e RL_{eff} (coletado por trás) para o RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ é 1,7 vezes menor que para o RL de $TiO_2@SiO_2$, o que corresponde à razão entre a segunda inclinação na eficiência da coleta frontal (figura 2a, linha pontilhada magenta). Esta última mostra que a emissão do RL coletado por trás e a eficiência da segunda inclinação na coleta frontal representa a emissão dos modos estendidos, que foram mostrados na referência [122]. Este fato vem corroborar com nossa hipótese de que a emissão laser frontal do sistema RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ apresenta uma alta contribuição dos modos localizados e, conseqüentemente, uma baixa emissão dos modos estendidos. Os resultados acima foram atribuídos à forte localização da luz (alta densidade de estados

localizados) no RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ quando comparado com o RL de $TiO_2@SiO_2$. Este último poderia ser induzido por uma forte correlação na posição dos espalhadores devido a forte interação de longo alcance entre as NPs de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (grande D_{HYD}). Para confirmar esta hipótese, medidas de comparação da transmitância e da difração da luz foram realizadas em ambos os sistemas.

- Medidas de Transmissão

Para ambos os sistemas, $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, o perfil da intensidade do feixe gaussiano de prova coletado depois de se propagar por uma distância $d \approx 1,8mm$ através das amostras. Para determinar a transmitância, a integração do perfil da intensidade ($\int I(x, y) \partial x \partial y = 2\pi \int I(r) \partial r$) foi determinado para ambos os sistemas, onde r é a distância radial a partir do centro do feixe de prova. Note que para um feixe de prova de comprimento de onda ($633nm$), a absorção da R6G é absolutamente desprezível quando comparada à $TiO_2@silica$ [118]. A transmitância relativa foi determinada

$$G = \frac{I_{(SiO_2)}}{I_{(SiO_2-SiO_2)}} \quad (5.3)$$

onde $I_{(SiO_2)}$ e $I_{(SiO_2-SiO_2)}$ são as intensidades das transmitâncias integradas para os sistemas $TiO_2@SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, respectivamente. Para se obter o significado estatístico, um total de 10 perfis de intensidade foram coletados para diferentes pontos de entrada e tempos de coleta e gravados para cada amostra. A transmitância obtida para os diferentes experimentos de transmissão foi de $1,78 \pm 0,02$, que indica uma queda significativa de transmitância para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. Este fato deve-se à queda da condutância e/ou aumento da absorção (acoplamento da luz com a matéria)[118][119]. Ambos os efeitos podem ser explicados a partir da consideração de haver uma forte localização da luz (alta densidade de estados localizados), que, por sua vez, pode ser causado por uma forte correlação entre a posição dos espalhadores em ambos os sistemas $TiO_2@SiO_2$

e $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$.

- Medidas do Padrão de Difração da Luz Retroespalhada

Nós propomos que a baixa transmitância do RL de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ é consequência

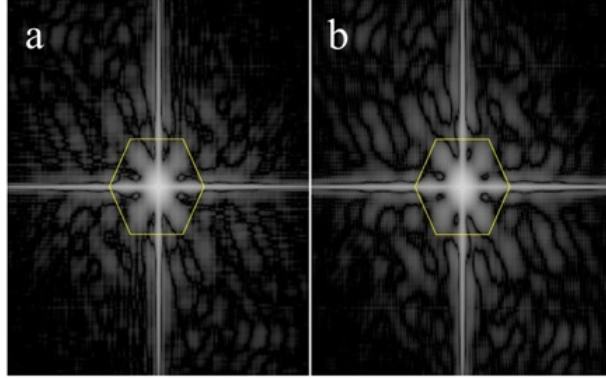


Figura 5.5: Luz difratada coletada na configuração de backscattering para ambos os sistemas $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$. O padrão de difração (estrutura hexagonal) extraído do sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ (fig. 3a) é melhor definido do que o do sistema $TiO_2@SiO_2$ (fig. 3b).

da forte localização que, por sua vez, é resultado da alta correlação entre as posições das NPs espalhadoras, devido a interação de longo alcance (interação coulombiana) entre elas. Em busca de evidências que dêem suporte à nossa hipótese, nós estudamos o padrão de interferência originado por ambos os sistemas, quando coletamos a luz retroespalhada numa direção perpendicular à superfície da amostra. Para cada amostra, o padrão de interferência foi extraído de 400 imagens. O padrão de difração produzido em cada sistema RL foi obtido tomando a Transformada de Fourier (TF) de cada uma das 400 imagens, de onde obremos uma TF média. A seguir, a difração média foi obtida a partir de uma nova TF desta média.

As figuras 6.a e 6.b mostram o padrão de interferência dos sistemas RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ e $TiO_2@SiO_2$, respectivamente. Para ambos os RL, o padrão de interferência

apresenta uma estrutura hexagonal no centro, sendo melhor definido para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$. Pois, para este sistema, o máximo da difração é pequeno e há uma sobreposição menor entre eles. O padrão de difração é uma estrutura cúbica orientada à direção (1, 1, 1). Esta estrutura cúbica com plano perpendicular (1,1,1) à superfície da amostra representa uma estrutura compacta de energia superficial menor. Note que as duas suspensões do RL estão contidas dentro de uma cubeta composta por dois planos ópticos(sílica fundida), os quais exercem uma força repulsiva adicional nas NPs TiO_2 mais próximas da superfície. Esta última deve favorecer uma compactação e um ordenamento mais próximo à superfície (onde há uma forte correlação entre os espalhadores próximos à superfície).

Capítulo 6

Conclusões

NPs de TiO_2 revestidas com uma camada de sílica ($\sim 70nm$ de espessura, para os sistemas que chamamos de $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$) dispersas em etanol, apresentam um diâmetro hidrodinâmico maior ($D_{HYD} = 1450nm$) quando comparadas às NPs de $TiO_2@SiO_2$ ($\sim 40nm$ de espessura) cujo diâmetro hidrodinâmico é $D_{HYD} = 890nm$. Estas duas estruturas apresentaram um forte correlação na posição de seus núcleos espalhadores quando foram submetidas a experimentos de difração da luz, sendo que o sistema RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ apresentou uma cristalização maior do que o que ocorre às NPs de $TiO_2@SiO_2$, devido ao maior tamanho do raio hidrodinâmico, que produz um alcance maior para a interação coulombiana de longo alcance.

Já os experimentos de transmissão no sistema RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ mostraram a transmitância $\sim 1,8$ vezes menor do que a transmitância do sistema RL $TiO_2@SiO_2$, indicando uma redução na condutância e/ou um aumento da absorção quando se lhes comparam.

A coleta frontal do RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ mostra uma eficiência RL_{eff} (fluência de bombeio $< 1,5mJcm^{-2}$) e uma saturação 23% maior que a do sistema RL $TiO_2@SiO_2$.

Além do mais, a fluência de bombeio para a saturação da emissão RL foi 70% para o sistema $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ do que a do sistema RL $TiO_2@SiO_2$. Fato que sugere que a pressão exercida pelo bombeio da luz aprisionada nos estados localizados não se propaga efetivamente dentro da solução líquida, fato que pode ser decorrente da rígida estrutura formada pelos espalhadores fortemente ligados, como consequência da interação entre eles. Este fenômeno tem como perspectiva a abertura de um caminho para a geração de ondas mecânicas através das ressonâncias das estruturas coloidais. É necessário, entretanto, um estudo da foto-acústica como uma função da cristalização coloidal que pode ser investigada por meio da análise da posição dos espalhadores.

A emissão do RL, que chamamos de coleta por trás, que permite a medida separada dos modos estendidos, trouxe como resultado que a RL_{eff} do $TiO_2@SiO_2 \text{ Å} \odot \sim 1,7$ vezes maior que a do sistema com NPs de raio hidrodinâmico maior, $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$, fator este que corresponde à razão dos valores da segunda inclinação da curva de eficiência do RL na coleta frontal. Aquelas medidas do RL (pela frente e por trás) demonstraram uma maior contribuição dos modos localizados para o sistema RL $TiO_2@SiO_2 - SiO_2$ em relação aos modos localizados do sistema RL $TiO_2@SiO_2$.

Em resumo, mostramos que as NPs de $TiO_2@silica$ revestidas em solução de etanol com espessura da camada de sílica maior ($TiO_2@SiO_2 - SiO_2$) apresentam um ordenamento maior em sua estrutura quando cristalizada, se comparada com a estrutura das NPs de $TiO_2@SiO_2$, que produz uma maior correlação à posição dos núcleos espalhadores cuja consequência é uma maior densidade de estados localizados que contribuem para que a luz seja aprisionada de maneira mais efetiva para estes sistemas. Este fato foi confirmado nos experimentos de difração realizados e que trouxeram os resultados aqui discutidos e apresentados.

Referências Bibliográficas

- [1] Anderson P. W.(1958). Absence of diffusion in certain random lattices. Phys. Rev. 109(5), 1492-1505.
- [2] A. F. Ioffe and A. R. Regel, Prog. Semicond. 4, 237 (1960).
- [3] Anderson, P. W., Thouless, D. J., Abrahams, E., Fisher, D. S. (1980). New method for a scaling theory of localization. Physical Review B, 22(8), 3519–3526.
- [4] S. John, Phys. Rev. Lett. 53, 2169 (1984) Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media, ed. by Ping Sheng (WoRandom Laserd Scientific, Singapore), 1990)
- [5] G. Bergmann, Phys. Rep. 107, 1 (1984), Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons,
- [6] Economou, E. N., Soukoulis, C. M., Zdetsis, A. D. (1984). Localized states in disordered systems as bound states in potential wells. Physical Review B, 30(4), 1686-1694
- [7] C. M. Soukoulis, E. N. Economou, G. S. G rest and M. H. Cohen Phys. Rev. Lett. 62 525 (1989)
- [8] John, S. (1987). Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. Physical Review Letters, 58(23), 2486-2489

- [9] T. H. Maiman, Nature 187, 493 (1960); T. H. Maiman, Phys. Rev. Lett. 4 564, 1960
- [10] Lamb, W. E. (1964). Theory of an Optical Maser. Physical Review, 134(6A), A1429-A1450
- [11] H. Haken, Laser Theory (Springer, Berlin, Heidelberg 1984)
- [12] M. O. Scully and W. E. Lamb(1968), Quantum Theory of an Optical Maser. II. Spectral Profile. Phys. Rev. 166(2), 246-249
- [13] Risken, H., Schmid, C. Weidlich, W. Fokker-Planck equation, distribution and correlation functions for laser noise. Z. Physik 194, 337-359 (1966).
- [14] H. Haken, Handbuch der Physik XXV/2c, ed. by L. Genzel (Springer-Verlag Random Laserag, Berlin 1969)
- [15] D. F. Walls, G. J. Milburn, Quantum Optics (Springer-Verlag Random Laserag, N.Y. 1995)
- [16] M. Sargent III, M. O. Scully, and W. E. Lamb. Jr, Laser Physics Addison-Wesley, Reading) (W. E. Lamb, Phys. Rev. A 134, 1429 (1964)
- [17] V. S. Letokhov, Sov. Phys. JEPT 26, 835 (1968)
- [18] W. L. Sha, C. H. Liu and R. R. Alfano, Opt. Lett. 19, 1922 (1994); R. M. Balachandran and N. M. Lawandy, Opt. Lett. 20, 1271 (1995); M. Zhang, N. Cue and K. M. Yoo, Opt. Lett. 20, 961 (1995); G. Van Soest, M. Tomita and A. Lagendijk, Opt. Lett. 24, 306 (1999); G. Zacharakis et. al. Opt. Lett. 25, 923 (2000)
- [19] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, S. S. Comers, and E. Sauvain, Nature 368, 436 (1994)

- [20] Wiersma, D. S., Lagendijk, A. (1996). Light diffusion with gain and random lasers. Physical Review E, 54(4), 4256–4265.
- [21] A. Yu. Zyuzin(1995). Transmission fluctuations and spectral rigidity of lasing states in a random amplifying medium. Phys. Rev. E 51(6), 5274-5278
- [22] John, S., Pang, G. (1996). Theory of lasing in a multiple-scattering medium. Physical Review A, 54(4), 3642-3652, and references therein
- [23] Zhang, Z.Q. (1995). Light amplification and localization in randomly layered media with gain. Physical Review B, 52(11), 7960-7964.
- [24] Xunya Jiang and C. M. Soukoulis(1999). Transmission and reflection studies of periodic and random systems with gain. Phys. Rev. B 59(9), 6159-6166
- [25] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, Phys. Rev. Lett. 82, 2278 (1999); 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 5584 (2000)
- [26] Frolov, S. V., Vardeny, Z. V., Yoshino, K., Zakhidov, A., Baughman, R. H. (1999). Stimulated emission in high-gain organic media. Physical Review B, 59(8), R5284-R5287.
- [27] Feng, S. Kane, C. Lee, P. A. and Stone, A. D. Correlations and fluctuations of coherent wave transmission through disordered media. Phys. Rev. Lett. 61, 834-838(1988)
- [28] Wiersma, D. S. and Lagendijk, A. Light diffusion with gain and Random Lasers. Phys. Rev. E 54 4256-4265(1996)

- [29] Markushev, V. M., Zolin, V. F. and Briskina, Ch. M. Powder laser. Zh. Prikl. Spektrosk. 45, 847-850 (1986)
- [30] Gouedard, C., Husson, D., Sauteret, C., Auzel, F. and Migus, A. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. J. Opt. Soc. Am. B 10, 2358-2362 (1993)
- [31] Lawandy, N., Balachandran, R., Gomes, A. et al. Laser action in strongly scattering media. Nature 368, 436-438 (1994).
- [32] Petermann, K. Calculated spontaneous emission factor for double-heterostructure injection lasers with gain-induced waveguiding. IEEE J. Quantum. Electron. 15, (1979)
- [33] Wiersma, D. The physics and applications of random lasers. Nature Phys 4, (2008)
- [34] Florescu, L. John, S. Photon statistics and coherence in light emission from a random laser. Phys. Rev. Lett. 93, 013602 (2004).
- [35] P. Sheng, Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena (Academic Press, San Diego, 1995).
- [36] V.S. Letokhov. Quantum statistics of multi-mode radiation from an ensemble of atoms. Zh. Éksp. Teor. Fiz. 53, 1442 (1967) [Sov.Phys. JETP 26, 835 (1968)]
- [37] C. Gouedard, et al. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. J. Opt. Soc. Am. B 10, 2358 (1993)
- [38] N.M. Lawandy, et al., Nature (London) 368, 436 (1994); W.L. Sha, C.H. Liu, and R.R. Alfano, Opt. Lett. 19, 1922, (1994)

- [39] D.S. Wiersma and A. Lagendijk, Phys. Rev. E 54, 4256 (1996). Light in strongly scattering and amplifying random systems, D.S. Wiersma (PhD thesis, Univ. of Amsterdam, 1995).
- [40] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho , E. W. Seelig, Q. H.Wang,and R. P. H. Chang(1999). Random Laser Action in Semiconductor Powder Phys. Rev. Lett. 82(11), 2278-2281
- [41] Patra, M.(2003). Decay rate distributions of disordered slabs and application to random lasers. Phys. Rev. E 67, 016603
- [42] Karpov, V. G.(1993). Resonant electronic states in disordered systems. Phys. Rev. B 48(7), 4325-4328
- [43] Skipetrov, S. E. and van Tiggelen,B. A. Dynamics of Weakly Localized Waves Phys. Rev. Lett.92(11),(2004)
- [44] Beenakker, C. W. J. (1998). Thermal Radiation and Amplified Spontaneous Emission from a Random Medium. Physical Review Letters, 81(9), 1829-1832
- [45] van der Molen,K., Mosk,A.P. and LagendijkA(2006). Intrinsic intensity fluctuations in random lasers. Phys.Rev. A 74(5)
- [46] Sharma,D., Ramachandran, H. and Kumar,N.(2006). Fluct.Noise Lett. 6 L95
- [47] P. A. Mello and N. Kumar, Quantum transport in mesoscopic systems: Complexity and statistical fluctuations, Oxford University Press (London,2004)
- [48] Bouchaud,J.P. and Georges,A.(1990). Anomalous Diffusion in Disordered Media: Statistical Mechanisms, Models and Physical Applications. Phys. Rep. 195(4-5), 127-293

- [49] Stefano Lepri, Stefano Cavalieri, Gian-Luca Oppo and Diederik Wiersma, 2006/11/06, Sta10.1103/Phys Rev A.75. Statistical regimes of random laser fluctuations, 75
- [50] Gijs van Soest, Frank J. Poelwijk, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk, Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, Valckenierstraat 65, 1018 XE, Amsterdam, The Netherlands, Dynamics of a Random Laser above Threshold
- [51] Rice, P. R., Carmichael, H. J. (1994). Photon statistics of a cavity-QED laser: A comment on the laser-phase-transition analogy. *Physical Review A*, 50(5), 4318-4329.
- [52] Sajeev John, Gendi Pang, and Yumin Yang Optical coherence propagation and imaging in a multiple scattering medium, *Journal of Biomedical Optics* 1(2), (1 April 1996).
- [53] Carmichael H. J., *Statistical Methods in Quantum Optics 1* (Springer-Verlag, Berlin, 1999)
- [54] Apalkov, V.M. Raikh, M. E. and Shapiro, B. (2002). Random Resonators and Prelocalized Modes in Disordered Dielectric Films. *Phys. Rev. Lett.* 89(1)
- [55] L. Mandel, Latent heat of a homogeneously broadened two-mode laser, *Optics Communications*, Volume 42, Issue 5, 1982, 356-359
- [56] Rice, P. R., Carmichael, H. J. (1994). Photon statistics of a cavity-QED laser: A comment on the laser's "phase-transition analogy. *Physical Review A*, 50(5), 4318-4329.
- [57] Gottardo, S., Cavalieri, S., Yaroschuck, O. Wiersma, D. S. Quasi 2D random laser action. *Phys. Rev. Lett.* 93, 263901 (2004).

- [58] Dubois, J. e la Rochelle, S. Active cooperative tuned identification friend or foe (ACTIFF). US Patent 5,966,227 (1999).
- [59] Wiersma, D. S. e Cavalieri, S. A temperature tunable random laser. *Nature* 414 708 a 709 (2001).
- [60] Milner, V. e Genack, A. Z. Photon localization laser: Low-threshold lasing in a random amplifying layered medium via wave localization. *Phys. Rev. Lett.* 94, 073901 (2005).
- [61] Polson, R. C. e Varden, Z. V. Random lasing in human tissues. *Appl. Phys. Lett.* 85, 1289 a 1291 (2004).
- [62] Choe, R. et al. Diffuse optical tomography of breast cancer during neoadjuvant chemotherapy: A case study with comparison to MRI. *Med. Phys.* 32, 1128 a 1139 (2005).
- [63] S. John, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2169 (1984). S. John, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2486 (1987). P. W. Anderson, *Phil. Mag.* B52, 505(1985).
- [64] Sajeev John, Localization of light, *Physics Today* (May-1991)
- [65] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1974).
- [66] Drake, J. M., Genack, A. Z. (1989). Observation of nonclassical optical diffusion. *Physical Review Letters*, 63(3), 259-262.
- [67] A. Z. Genack, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2043(1987). M. Drake, A. Z. Genack, *Phys. Rev. Lett.* 63, 259 (1989).

- [68] Nieto-Vesperinas, M., Soto-Crespo, J. M. (1987). Monte Carlo simulations for scattering of electromagnetic waves from perfectly conductive random rough surfaces. *Optics Letters*, 12(12), 979.
- [69] Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello D. C., Ramakrishnan T. V.(1978). Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 42(10), 673-676
- [70] Valley Scientic. Lightlab - Fareld mie scattering, 1998.
- [71] M. Störzer. Anderson Localization of Light. PhD thesis, Universit ät Konstanz, 2006.
- [72] J. Topolancik, B. Ilic, and F. Vollmer. Experimental observation of strong photon localization in disordered photonic crystal waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 99:253901, Dec 2007.
- [73] J. Billy, V. Josse, Z. Zuo, A. Bernard, B. Hambrecht, P. Lugan, D. Clement, L. Sanchez-Palencia, P. Bouyer, and A. Aspect. Direct observation of Anderson localization of matter waves in a controlled disorder. *Nature*, 2008
- [74] J. Topolancik, B. Ilic, and F. Vollmer. Experimental observation of strong photon localization in disordered photonic crystal waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 99:253901, Dec 2007.
- [75] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini. Localization of light in a disordered medium. *Nature*, 390:671673, 1997.
- [76] F. J. P. Schuurmans, M. Megens, D. Vanmaekelbergh, and A. Lagendijk. Light scattering near the localization transition in macroporous GaP networks. *Phys. Rev. Lett.*, 83(11):2183 2186, Sep 1999.

- [77] T. van der Beek, P. Barthelemy, P. M. Johnson, D. S. Wiersma, and A. Lagendijk. Light transport through disordered layers of dense gallium arsenide submicron particles. *Phys. Rev. B*, 85:115401, Mar 2012.
- [78] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling Theory of Localization - Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 42(10): 673 676, Mar 1979.
- [79] J. W. S. Rayleigh. On the scattering of light by small particles. *Philos. Mag.*, 41:447, 1871.
- [80] A A Chabanov and A Z Genack Photon localization in resonant media. *Phys. Rev. Lett.* 87,153-901, Sep 2001.
- [81] T. Schwartz, G. Bartal, S. Fishman, and M. Segev. Transport and Anderson localization in disordered two-dimensional photonic lattices. *Nature*, 446:52 55, February 2007.
- [82] D. Vollhardt and P. Woolfle. Anderson localization in $d \leq 2$ dimensions: A self-consistent diagrammatic theory. *Phys. Rev. Lett.*, 45(10):842846, Sep 1980.
- [83] D. Vollhardt and P. Woolfle. Diagrammatic, self-consistent treatment of the Anderson localization problem in $d \leq 2$ dimensions. *Phys. Rev. B*, 22(10):46664679, Nov 1980.
- [84] S. E. Skipetrov and B. A. van Tiggelen. Dynamics of Anderson localization in open 3d media. *Physical Review Letters*, 96(4): 043902, 2006.
- [85] B. A. van Tiggelen, A. Lagendijk, and D. S. Wiersma. Reflection and transmission of waves near the localization threshold. *Phys. Rev. Lett.*, 84(19):43334336, May 2000.

- [86] M. St orzer, P. Gross, C. M. Aegeter, and G. Maret. Observation of the critical regime near Anderson localization of light. *Phys. Rev. Lett.*, 96:063904, 2006.
- [87] N. Cherroret, S. E. Skipetrov, and B. A. van Tiggelen. Transverse con
nement of waves in three-dimensional random media. *Phys. Rev. E*, 82(5):056603, Nov 2010.
- [88] N. Cherroret. Transport coherent en milieu aleatoire: des correlations mesoscopiques a la localisation d’Anderson. PhD thesis, Laboratoire de physique et de modelisation des milieux condenses, 10 2009.
- [89] T. Sperling, W. Buhrer, C. M. Aegerter, and G. Maret. Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions. *Nat. Photon.* 7, 48 (2013). doi: 10.1038/nphoton.2012.313.
- [90] E. Akkermans, P. E. Wolf, and R. Maynard. Coherent backscattering of light by disordered media: Analysis of the peak line shape. *Phys. Rev. Lett.*, 56(14):14711474, Apr 1986.
- [91] M. B. van der Mark, M. P. van Albada, and A. Lagendijk. Lightscattering in strongly scattering media: Multiple scattering and weak localization. *Phys. Rev. B*, 37:35753592, Mar 1988.
- [92] R. Lenke and G. Maret. Multiple Scattering of Light: Coherent Backscattering and Transmission. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [93] C. M. Aegerter and G. Maret. Coherent Backscattering and Anderson Localization of Light. In Emil Wolf, editor, *Progress in Optics*, volume 52 of *Progress in Optics*, pages 1–62. Elsevier, 2009.

- [94] J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz. Internal reection of difusive light in random media. *Phys. Rev. A*, 44(6):39483959, Sep 1991.
- [95] C. Conti, L. Angelani, and G. Ruocco. Light difusion and localization in three-dimensional nonlinear disordered media. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 75(3):033812, 2007.
- [96] V. Folli and C. Conti. Anderson localization in nonlocal nonlinear media. *Opt. Lett.*, 37(3):332334, Feb 2012.
- [97] Y. Lahini, A. Avidan, F. Pozzi, M. Sorel, R. Morandotti, D. N. Christodoulides, and Y. Silberberg. Anderson localization and nonlinearity in one-dimensional disordered photonic lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1):013906, 2008.
- [98] Bührer, Wolfgang. Anderson Localization of Light in the Presence of Non-linear Effects, Jan 2012
- [99] Mc Cullagh, J. V.; Dagget, K. A., *J. Chem. Educ.*, 84, 1799.
- [100] P. P. Sorokin and J. R. Lankard, "Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine,"in *IBM Journal of Research and Development*, vol. 10, no. 2, pp. 162-163, March 1966.
- [101] K. C. T. Dominguez, Tese de doutorado. UFPB, 2009.
- [102] E. R. Nestmann, George R. Douglas, Tibor I. Matula, Caroline E. Grant, David J. Kowbel. *Cancer Research.*, 39, (1979) 4412.
- [103] U. R. Silva, Dissertacao de Mestrado, UFAL 2010.
- [104] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4rd ed, Springer (1998).

- [105] O. Svelto, Principles of Lasers, 4rd ed, Springer (1998).
- [106] L. G. Nair, Dye Lasers, Progress in Quantum Electronics, 7, 3 e 4, (1982) 153.
- [107] J. H. Maar, Pequena Historia da Quimica 1 Parte, Papa Livro, Florianopolis, (1999).
- [108] Diebold,U.(2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. Surface Science Reports, 48(48-58), 53-229
- [109] Hyunho Shin, Hyun Suk Jung, Kug Sun Hong, Jung-Kun Lee, Crystal phase evolution of TiO₂ nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method, Journal of Solid State Chemistry, Volume 178, Issue 1, 2005, 15-21
- [110] Jiaguo Yu, Minghua Zhou, Bei Cheng, Huogen Yu, Xiujian Zhao, Ultrasonic preparation of mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 227, Issues 1-2, 2005, 75-80, ISSN 1381-1169
- [111] Pillai, S. C., Periyat, P., George, R., McCormack, D. E., Seery, M. K., Hayden, H., Hinder, S. J. (2007). Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst. The Journal of Physical Chemistry C, 111(4), 1605–1611.
- [112] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini, M. Vincenti, Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO, Coordination Chemistry Reviews, Volume 125, Issues 1–2, 1993, Pages 183-193, ISSN 0010-8545
- [113] T. Gerfin, M. Gratzel. L. Walder, Progress in Inorganic Chemistry v 44, (1997) 345.
- [114] Zhenguo Yang, Daiwon Choi, Sebastien Kerisit, Kevin M. Rosso, Donghai Wang, Jason Zhang, Gordon Graff, Jun Liu, Nanostructures and lithium electrochemical re-

- activity of lithium titanites and titanium oxides: A review, Journal of Power Sources, Volume 192, Issue 2, 2009, Pages 588-598, ISSN 0378-7753
- [115] Andrew Mills, Stephen Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 108, Issue 1, 1997, Pages 1-35, ISSN 1010-6030
- [116] Allende, P., Barrientos, L., Orera, A., Laguna-Bercero, M. A., Salazar, N., Valenzuela, M. L. and Diaz, C., TiO₂/SiO₂ Composite for Efficient Protection of UVA and UVB Rays Through of a Solvent-Less Synthesis, J. Clust. Sci. 30(6), 1511–1517 (2019).
- [117] Feng, X., Zhang, S. and Lou, X., Controlling silica coating thickness on *TiO₂* nanoparticles for effective photodynamic therapy, Colloids Surfaces B Biointerfaces 107, 220–226 (2013).
- [118] Jimenez-Villar, E., Da Silva, I. F., Mestre, V., De Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and De Sá, G. F., Anderson localization of light in a colloidal suspension (*TiO₂@silica*), Nanoscale 8(21), 10938–10946 (2016).
- [119] Jimenez Villar, E., Xavier, M. C. S., Ramos, J. G. G. S., Wetter, N. U., Mestre, V., Martins, W. S., Basso, G. F., Ermakov, V. A., Marques, F. C. and de Sá, G. F., Localization of light: beginning of a new optics, Complex Light Opt. Forces XII, D. L. Andrews, E. J. Galvez, and J. Glückstad, Eds., 1054905, Proceeding SPIE 10549 (2018).
- [120] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., Wetter, N. U. and F de Sá, G., Core-shell (*TiO₂@Silica*) nanoparticles for random lasers, Complex Light Opt. Forces XII

- 10549, E. J. Galvez, D. L. Andrews, and J. Gluckstad, Eds., 105490D-10549â€“10, San Francisco (2018).
- [121] Wetter, N. and Jimenez-Villar, E., Random laser materials: from ultrahigh efficiency to very low threshold (Anderson localization), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30(18), 16761â€“16773 (2019).
- [122] Ermakov, V. A., Martins, W. S., Wetter, N. U., Marques, F. C. and Jimenez-Villar, E., Localization of light induced by correlation in colloidal suspension (*TiO₂@Silica*): a powerful sensing tool, Press (2020).
- [123] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., de Oliveira, P. C. and de S, G. F., Novel coreâ€“shell (*TiO₂@Silica*) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation, *Nanoscale* 5(24), 12512 (2013).
- [124] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., de Oliveira, P. C., Faustino, W. M., Silva, D. S. and de S, G. F., *TiO₂@Silica* nanoparticles in a random laser: Strong relationship of silica shell thickness on scattering medium properties and random laser performance, *Appl. Phys. Lett.* 104(8), 081909 (2014).
- [125] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., Wetter, N. U. and F de S, G., Core-shell (*TiO₂@Silica*) nanoparticles for random lasers, *Complex Light Opt. Forces XII* 10549, E. J. Galvez, D. L. Andrews, and J. Gluckstad, Eds., 105490D-10549â€“10, San Francisco (2018).
- [126] Fuertes, G., Sanchez – Munoz, O. L., Pedrueza, E., Abderrafi, K., Salgado, J. and Jimenez, E., Switchable Bactericidal Effects from Novel *Silica – Coated* Silver Nanoparticles Mediated by Light Irradiation, *Langmuir* 27(6), 2826â€“2833 (2011).

- [127] Jimenez, E., Abderrafi, K., Abargues, R., Valdes, J. L. and Martinez-Pastor, J. P., Laser-Ablation-Induced Synthesis of SiO_2 -Capped Noble Metal Nanoparticles in a Single Step, *Langmuir* 26(10), 7458–7463 (2010).
- [128] Nosov, P. A., Khaymovich, I. M. and Kravtsov, V. E., Correlation-induced localization, *Phys. Rev. B* 99(10), 104203 (2019).
- [129] Sgrignuoli, F., Wang, R., Pinheiro, F. A. and Dal Negro, L., Localization of scattering resonances in aperiodic Vogel spirals, *Phys. Rev. B* 99(10), 104202 (2019).
- [130] Yablonovitch, E., Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.* 58(20), 2059–2062 (1987).
- [131] Wang, R., Rontgen, M., Morfonios, C. V., Pinheiro, F. A., Schmelcher, P. and Negro, L. D., Edge modes of scattering chains with aperiodic order, *Opt. Lett.* 43(9), 1986–1989 (2018).
- [132] Hunter, R. J., [Foundations of Colloid Science, 2nd ED.], Oxford University press, Oxford; New york (2001).
- [133] Sanchez-Munoz, O. L., Salgado, J., Martinez-Pastor, J. and Jimenez-Villar, E., Synthesis and Physical Stability of Novel $Au - Ag@SiO_2$ Alloy Nanoparticles, *Nanosci. Nanotechnol.* 2(1), 1–7 (2012).
- [134] Bastos, D. and de las Nieves, F. J., Colloidal stability of sulfonated polystyrene model colloids. Correlation with electrokinetic data, *Colloid Polym. Sci.* 272(5), 592–597 (1994).

- [135] Bressel, L., Hass, R. and Reich, O., Particle sizing in highly turbid dispersions by Photon Density Wave spectroscopy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 126, 122–129 (2013).
- [136] Jimenez-Villar, E., da Silva, I. F., Mestre, V., Wetter, N. U., Lopez, C., de Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and de SÃ, G. F., Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension (*TiO₂@Silica*), *ACS Omega* 2(6), 2415–2421 (2017).
- [137] Noginov, M. A., Caulfield, H. J., Noginova, N. E. and Venkateswarlu, P., Line narrowing in the dye solution with scattering centers, *Opt. Commun.* 118(3–4), 430–437 (1995).
- [138] Tolentino Dominguez, C., de Lima, E., de Oliveira, P. C. and Lopez Arbeloa, F., Using random laser emission to investigate the bonding energy of laser dye dimers, *Chem. Phys. Lett.* 464(4–6), 245–248 (2008).
- [139] John, S., Localization of Light, *Phys. Today* 44(5), 32 (1991).