

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE

Emissão laser em meios espalhadores com ganho:
Estudos experimentais em soluções etanóicas e
aquosas

Por

Kelly Christian Tolentino Dominguez

João Pessoa, Paraíba

Janeiro, 2009

Emissão laser em meios espalhadores com ganho:
Estudos experimentais em soluções etanóicas e
aquosas

Por

Kelly Christian Tolentino Dominguez

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

Orientador:

Dr. Paulo C. de Oliveira

Banca Examinadora:

Dr. Anderson S. L. Gomes

Dr. Felipe A. Pinheiro

Dr. Fernando S. Moraes

Dr. Cláudio B. S. Furtado

D671e Dominguez, Kelly Christian Tolentino.

Emissão laser em meios espalhadores com ganho: estudos experimentais em soluções etanóicas e aquosas / Kelly Christian Tolentino Dominguez.-- João Pessoa, 2009.

148f. : il.

Orientador: Paulo Cesar de Oliveira

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Física. 2. Optica Não-linear. 3. Laser aleatório. 4. Laser de corante. 5. Nanopartículas. 6. Espalhamento múltiplo.



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

DECLARAÇÃO

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 22 de janeiro de 2009 na Sala de Reuniões do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, *aprova* o Sr. **Kelly Christian Tolentino Dominguez** na defesa de sua tese intitulada "*Emissão laser em meios espalhadores com ganho: estudos experimentais em soluções etanóicas e aquosas*".

João Pessoa, Paraíba, 22 de janeiro de 2009

1º Ex. Prof. Dr. Cláudio Benedito da Silva
Furtado
(DF/UFPB)

Presidente (Orientador)
Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira
(DF/UFPB)

2º Ex. Prof. Dr. Fernando Jorge sampaio
Moraes
(DF/UFPB)

3º Ex. Prof. Dr. Anderson Stevens
Leonidas Gomes
(UFPE)

4º Ex. Prof. Dr. Felipe Arruda de Araújo
Pinheiro
(UFRJ)



A Deus e a minha família.

CONTEÚDO

Agradecimentos	x
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xvi
Resumo	xvii
Abstract	xix
Capítulo 1. Introdução geral à tese	1
1. 1. Teoria básica sobre lasers	2
1.1.1. Emissão espontânea	3
1.1.2. Absorção	5
1.1.3. Emissão estimulada	6
1.2. Física dos lasers de corante	10
1.3. Limiar laser	26
1.4.. Propagação de luz em um meio espalhador	27
1.4.1 Espalhamento simples	28
1.4.2. Múltiplo espalhamento e difusão	29

Capítulo 2. Emissão laser em meios espalhadores com ganho
(random lasers) 33

2.1. Introdução 33

2.2. Revisão histórica 34

2.3 Mecanismos da emissão laser sem cavidade 37

2.3.1. Superradiação ou superfluorescência 38

2.3.2. Redirecionamento da amplificação da emissão espontânea 39

2.3.3. Microcavidades 42

2.3.4. Amplificação da emissão espontânea com realimentação óptica 45

2.4. Modelo para o laser aleatório 47

Capítulo 3. Limiar de um laser aleatório em função da
concentração do meio de ganho e da densidade de
espalhadores 51

3.1. Introdução 51

3.2. O experimento 53

3.3. Resultados e discussão 58

3.4. Conclusões e perspectivas 65

Capítulo 4. Influência da agregação molecular e dos processos de reemissão e reabsorção na emissão do laser aleatório	67
4.1. Introdução	67
4.2. Resultados experimentais e discussão	74
4.3. Conclusões e perspectivas	78
Capítulo 5. Determinação da energia de ligação de agregados moleculares	78
5.1. Introdução	78
5.2. Teoria do éxciton	78
5.2.1. Teoria do éxciton molecular	79
5.3. Espectroscopia de laser aleatório	89
5.4. Procedimento experimental	93
5.5. Resultados e discussões	95
5.6. Conclusões	98
Capítulo 6. Demonstração de laser aleatório em soluções aquosas contendo rodamina 6G	100

6.1. Introdução	100
6.1.1. Efeitos do solvente	102
6.1.2. Efeitos do surfactante	106
6.2. Procedimento experimental	109
6.3. Resultados e discussões	110
4.4. Conclusões	117
Referências bibliográficas	118
Anexo	129

AGRADECIMENTOS

Ao Professor **Paulo Cesar de Oliveira** por me proporcionar a oportunidade de realizar meus estudos de Doutorado no Laboratório de Óptica Não-Linear da UFPB (LONL-UFPB) sob sua orientação, pelo seu apoio, pelas ideias experimentais apresentadas, e pelas discussões e sugestões na escrita desta tese.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Física** da Universidade Federal da Paraíba, em conjunto, pela oportunidade de realizar estes estudos de doutorado.

Aos amigos **Emerson** e **Maxwell** companheirismo, assim como, pelas discussões e ajuda na realização e tratamento dos dados das inúmeras medidas experimentais realizadas.

Aos colegas paraenses **Rubens** e **Daniel** pelo espírito de colaboração e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa outorgada durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

Lista de Figuras

1.1. Diagrama esquemático de um laser.	3
1.2. Ilustração esquemática do processo emissão espontânea.	5
1.3. Ilustração esquemática do processo absorção.	6
1.4. Ilustração esquemática do processo emissão estimulada.	6
1.5. Configurações dos níveis de energia para moléculas de corante: (a) sistema de dois níveis, (b) sistema de três níveis, (c) sistema de quatro níveis	9
1.6. Representação esquemática dos orbitais p em estruturas compostas de simples e duplas ligações de carbono. (a) orbitais tipo p adjacentes e alinhados paralelamente, (b) deslocalização dos elétrons.	11
1.7. Ilustração dos orbitais e das ligações simples e duplas entre dois átomos de carbono.	12
1.8. Vistas da nuvem eletrônica formada por elétrons π de uma molécula de corante. (a) vista superior, (b) vista lateral.	13
1.9. Esquema dos principais níveis de energia de uma molécula de corante típica as setas verticais indicam processos radiativos de absorção e emissão	15
1.10. Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) da rodamina 6G em etanol.	17
1.11. Diagramas das estruturas das diferentes rodaminas usadas nas nossas experiências. (a) Rodamina B também conhecida como Rodamina 610; (b) rodamina 6G, conhecida como rodamina 590; (c) Rodamina 101	

ou rodamina 640; (d) Sulforodamina B conhecida também como Kiton red 620 ou Kiton red S.	25
1.12. Representação do percurso de um fóton sendo espalhado em um meio contendo partículas espalhadoras.	32
2.1. Representação esquemática de um meio espalhador com ganho ou laser aleatório.	34
2.2. Pico de emissão de um sistema laser aleatório em função da intensidade de bombeamento de uma solução coloidal de $C = 1 \times 10^{-3}$ mol de rodamina B diluída em metanol. A densidade de espalhadores (TiO_2) foi de $N = 6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.	39
2.3. Esquema da propagação da ASE nos experimentos relatados em [22], o disco representa a região de ganho onde a difusão da ASE acontece na direção paralela às paredes da célula. A presença do espalhador redireciona à ASE para o detector.	41
2.4. Representação pictórica do processo de espalhamento múltiplo em um laser aleatório, segundo o modelo apresentado por Balachandran e Lawandy [24]. O volume de ganho é identificado pelo volume V_1 e aos redores é representado pelo volume V_2 , a direção de propagação do feixe de bombeamento é o eixo z.	48
3.1. Gráfico semi-logarítmico da largura de linha em função da energia de bombeamento para uma amostra típica usada nas nossas experiências. Os pontos experimentais são ajustados a uma curva Sigmoidal e o limiar laser é determinado a partir do ponto médio da curva.	52
3.2. Evolução da largura de linha em função da energia de bombeamento	
Evolução da largura de linha em função da energia de bombeamento. São	

- consideradas duas concentrações diferentes de rodamina B (a) $C = 10^{-5}$ M e (b) 3×10^{-4} M, e se faz uma varredura na densidade de espalhadores. 59
- 3.3. Evolução da largura de linha em função da energia de bombeamento considerando o aumento da concentração de corante. São analisadas duas densidades de espalhadores diferentes: (a) $N = 9.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ e (b) $6.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 60
- 3.4. Mudança do limiar laser com a densidade de espalhadores partículas para as cinco concentrações de rodamina B usada nesta experiência. O gráfico mostra claramente que a inclinação das curvas é diferente para cada concentração de corante. 62
- 3.5. Dependência do expoente α com a concentração de corante, o ajuste foi feito usando a equação (3.3). 64
- 4.1. Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B[±] em solução aquosa com a concentração [30]: (a) 0.8×10^{-5} M, (b) 8.0×10^{-5} M, (c) 6.0×10^{-4} M, e (d) 3.5×10^{-3} M. 68
- 4.2. Espectro de absorção mostrando as duas bandas de absorção correspondentes aos monômeros e dímeros: (a) RBH⁺ em água e (b) R6G em etanol. 70
- 4.3. Seções transversais de absorção e emissão de monômeros e dímeros da rodamina 640 derivados a partir de espectros de absorbância e fluorescência. 74
- 4.4. Deslocamento do pico de emissão para o vermelho (baixa concentração de corante) e para o azul (concentração moderada de corante) com o aumento da densidade de espalhadores, para duas concentrações diferentes de

- corante: (a) $C = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$. O gráfico (b) foi reduzido por um fator de 10. 75
- 4.5. Deslocamento do pico de emissão com a concentração de corante para duas densidades de espalhadores diferentes: (b) $N = 1.53 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e (b) $N = 1.53 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. O gráfico (b) foi reduzido por um fator de 10. 77
- 5.1. Ilustração dos diferentes arranjos geométricos e desdobramento nos níveis energéticos que as moléculas diméricas podem atingir segundo a teoria do éxciton molecular (As linhas retas e as linhas onduladas representam o decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente) [47]. 86
- 5.2. Esquema dos níveis de energia de monômero e dímero segundo a teoria do éxciton. As letras H e J denotam os níveis de energia dos dímeros, e U é a éxciton energia de interação dos monômeros que formam o dímero D_g e D_e são os deslocamentos nos níveis de energia dos dímeros devido a interações de van der Waals dos estados fundamental e excitado respectivamente. 91
- 5.3. Espectros normalizados da fluorescência e da emissão laser de uma solução de Kiton Red S contendo nanopartículas espalhadoras de TiO_2 . Os espectros de fluorescência e emissão foram obtidos usando como bombeamento um laser Nd: YAG contínuo e pulsado, respectivamente. 92
- 5.4. Espectros de emissão laser obtidas a partir de soluções de (a) Rodamina 590, (b) Rodamina 610, (c) Kiton Red 620, e (d) Rodamina 640, as concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, e $3 \times 10^{-3} \text{ M}$. 95
- 6.1. Interações tipo pontes de Interações tipo pontes e hidrogênio entre os diferentes grupos funcionais das rodaminas e solventes próticos [21]. 105

6.2. Estruturas ressonantes dos cromóforos das rodaminas [42].	105
6.3. Pico máximo de emissão para duas concentrações de rodamina 1×10^{-4} e 1×10^{-3} M em função da concentração de SDS para uma energia de bombeamento de (a) 0.6 mJ, e (b) 15 mJ.	111
6.4. Emissão bicromática para três diferentes energias de bombeamento (18, 12 e 10 mJ) a partir de uma amostra de 5×10^{-3} M de rodamina 6G sendo a concentração de SDS de 8×10^{-2} M.	112
6.5. Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de SDS para uma amostra de 1×10^{-4} M de R6G. As energias de bombeamento são: (a) 0.6 mJ e (b) 15 mJ.	113
6.6. Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de SDS para uma amostra de 1×10^{-3} M de R6G. As energias de bombeamento são: (a) 0.6 mJ e (b) 15 mJ.	114
6.7. Evolução da largura de linha da emissão com a energia de bombeamento para diversas concentrações de SDS. As concentrações de R6G são: (a) 1×10^{-4} M, e (b) 1×10^{-3} M.	115
6.8. Evolução do limiar laser com a concentração de SDS para duas amostras contendo diferentes concentrações de R6G.	116

Lista de Tabelas

3.1.	Valores do comprimento de transporte l_t e de kl_t para as amostras usadas nesta experiência.	55
3.2.	Comprimento de amplificação L_a das amostras usadas.	56
3.3	Comprimento de absorção l_a para as diferentes concentrações de corante usada nesta experiência.	56
3.4	Valores do expoente α da equação (3.2).	63
5.1.	Comprimentos de onda e valores da energia de ligação monômero-monômero no dímero para as diferentes rodaminas.	96

RESUMO

A emissão de luz tipo laser a partir de meios altamente espalhadores com ganho com realimentação incoerente é a abordagem desta tese. Estes meios são altamente desordenados e divergem do conceito tradicional do laser convencional, pois eles podem emitir luz muito intensa e monocromática sem a necessidade de uma cavidade.

Ao longo dessa tese, detalhamos diversos estudos experimentais onde temos usado diversos corantes lasers da família das rodaminas em solução, às soluções temos adicionado nanopartículas de TiO_2 , tais nanopartículas realizam o papel de meio espalhador. O regime de espalhamento nesse sistema é difusivo pelo que a probabilidade do fóton confinado retornar ao ponto inicial de incidência é pouco provável, por tanto qualquer efeito de interferência das ondas associadas aos fótons podem ser negligenciadas.

No capítulo 1 é feita uma apresentação rápida dos conceitos fundamentais sobre lasers e detalhando a física dos lasers de corante, logo falamos sobre o processo de espalhamento múltiplo de fótons.

Iniciamos o capítulo 2 fazendo uma revisão histórica do laser aleatório com realimentação incoerente e discutimos alguns mecanismos que podem estar envolvidos no processo de geração de luz com características laser.

No capítulo 4 apresentamos resultados de um estudo meticuloso sobre o limiar em lasers aleatórios considerando a influência tanto da densidade de espalhadores como da concentração de corante

O capítulo 5 é dedicado ao estudo da influência da agregação molecular e da emissão bicromática nas propriedades da emissão de um laser aleatório quando a concentração do meio de ganho é relativamente alta.

No capítulo 6 apresentamos um novo método baseado na emissão de sistemas laser aleatório para determinar a energia de ligação entre moléculas individuais que se juntaram para formar agregados. Essa agregação sempre acontece entre as de moléculas de corante em solução, formando assim dímeros, trímeros, etc. Em primeira aproximação podemos falar de dimerização que é a formação de unicamente dímeros no processo global da agregação. Para descrever teoricamente essa nova técnica, utilizamos um modelo excitônico baseado na teoria quântica que explica como devido á dimerização a banda de absorção do monômero se desdobra em duas novas bandas: uma a altas energias (banda H) e outra a baixas energias (banda J). Os nossos resultados concordam muito bem com aqueles obtidos através de técnicas de absorção que são um tanto mais complicadas de se realizar experimentalmente. Usando nossa técnica determinamos a energia de ligação entre dímeros formados em diversos tipos de corantes da família das rodaminas.

Finalmente, no capítulo 7 mostramos que possível se obter um laser aleatório com alta eficiência a partir de soluções aquosas contendo rodamina 6G. Nós adicionamos Dodecil Sulfato de Sódio (SDS, sigla em inglês), um surfactante aniônico, a uma solução de rodamina 6G (catiônica). Ambos os componentes foram preparados em diferentes concentrações. A ação do SDS sobre a rodamina 6G é inibir a agregação molecular e reorientar as moléculas agregadas remanescentes na solução a fim de formar agregados fluorescentes. Mostramos também que a eficiência deste tipo de sistemas atinge seu máximo para concentrações pouco acima da concentração micelar crítica do SDS.

Palavras chave: laser aleatório, laser de corante, nanopartículas, espalhamento múltiplo.

ABSTRACT

The approach of this thesis is study the laser emission from highly scattering media with gain with incoherent feedback. These systems are called of random lasers and diverge from the typical laser, because they can emit monochrome light with high intensity without a cavity.

We detail several experimental studies in samples containing different rhodamines in solution containing TiO_2 nanoparticles, which provide the feedback to lasing. The nanoparticles densities were chosen for random laser system remains in a diffusive regime. In this regime, the probability of the photon return to the starting point of incidence is unlikely; therefore the interference effects of waves associated to the photons can be neglected and the feedback is incoherent.

We study de dependence of random laser threshold on both dye concentration C and scatterers density N . We showed that the dependence of random laser threshold on the nanoparticles density is a power law $N^{-\alpha}$, but the exponent α depends on the dye concentration. We used the novel random laser spectroscopy technique to study de binding energy between molecules in the dimers, our results agree very well with those found by other authors who used traditional methods. We also showed, by the first time, the random laser emission from aqueous solution containing rhodamines 6G and TiO_2 nanoparticles, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) was added to dissolve the dye aggregates.

Keywords: random laser, dye laser, nanoparticles, multiple scattering.

CAPÍTULO 1

Introdução geral à tese

A luz é um tipo radiação eletromagnética que tem desempenhado e desempenha um papel essencial na vida humana. Ela pode exibir dois tipos de comportamento seja como onda seja como partícula. A teoria corpuscular considera à luz composta por fótons enquanto que a teoria ondulatória considera à luz como uma onda eletromagnética que se propaga com velocidade c/n , sendo n o índice de refração do meio.

A aplicabilidade desta radiação como fonte de luz coerente se remonta aos estudos teóricos feitos por Einstein em 1917 quando lança seu trabalho sobre a teoria quântica da luz, introduzindo os conceitos de absorção e emissão estimulada. Este trabalho foi o predecessor do MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) inventado por Townes em 1953 [1]. Posteriormente, em 1958 o mesmo Townes publica um estudo teórico junto com Schawlow sobre a possibilidade de produzir um “maser óptico” na região do infravermelho usando um ressonador [2]. Finalmente o maser óptico, chamado de LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), foi construído pela primeira vez em 1960 por Maiman [3].

Poucos anos depois do descobrimento do laser, a ideia de produzir o mesmo sistema sem a necessidade de uma cavidade ressonante se tornou um assunto de

interesse científico, os primeiros trabalhos teóricos foram de Letokhov em 1967 [4]. Ele argumentou que um eventual laser sem espelhos refletores poderia ser útil como padrão de frequência, porque a frequência central da radiação emitida seria definida pela frequência atômica da transição e não pela geometria do sistema, voltaremos a tratar este assunto com maiores detalhes no capítulo 2.

A seguir faremos uma revisão básica da teoria laser e do espalhamento de luz, que poderá nos ajudar a compreender melhor o sistema de laser aleatório usado nas experiências relatadas nessa tese.

1.1. Teoria básica sobre lasers

Um laser é um dispositivo de amplificação de luz através da emissão estimulada dessa radiação. Os lasers amplificam luz de forma coerente, de forma a produzir luz espectralmente estreita, muito intensa e direcional. Como esquematizado na Fig.1.1, um laser possui, basicamente, três componentes: (i) um meio ativo (também conhecido como meio de ganho ou meio amplificador), (ii) um mecanismo de bombeamento e (iii) um sistema de realimentação [5].

O meio ativo pode ser constituído por materiais em estado gasoso, líquido ou sólido, que são compostos por um grande número de átomos, moléculas ou íons que devem ser excitados a estados ou níveis de energia acima do fundamental.

O mecanismo de bombeamento, além de excitar os átomos (ou moléculas, ou íons), deve ser capaz de produzir inversão de população entre dois diferentes níveis quaisquer de energia, tal que os níveis localizados acima do estado fundamental sejam sempre os mais populados.

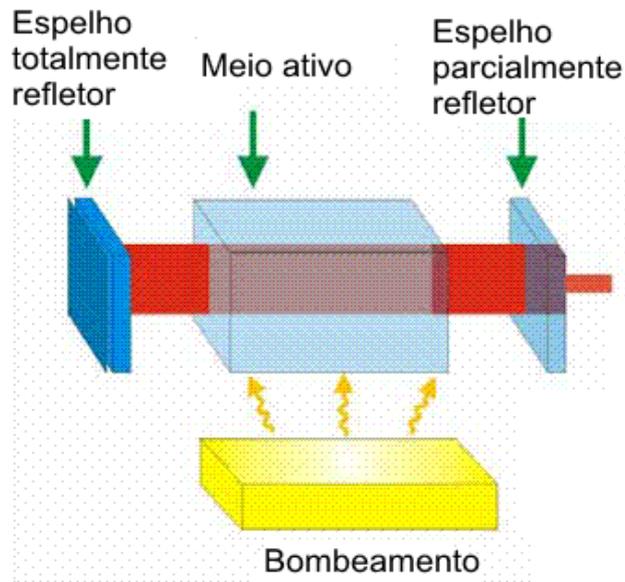


Fig. 1.1. Diagrama esquemático de um laser convencional.

Finalmente, se a realimentação faz com que a luz efetue múltiplas passagens de ida e volta através do meio ativo, aumentando a eficiência de geração de fótons por emissão estimulada, estaremos falando de um oscilador óptico (ou ressonador óptico). Na prática, os ressonadores ópticos são construídos de dois ou mais espelhos, um deles parcialmente refletor. Esses espelhos encontram-se muito bem alinhados nas extremidades da cavidade.

No processo de interação da luz com o meio ativo, três mecanismos ocorrem simultaneamente. Para a descrição de cada um deles usamos um sistema molecular de dois níveis de energias E_2 e E_1 ($E_2 > E_1$), sendo N_2 e N_1 suas populações respectivas.

1. 1.1. Emissão espontânea

Considerando que a molécula se encontra inicialmente no nível 2, dito de estado de excitado. A molécula ao decair para o nível 1, se a diferença de

energia desses dois níveis ($E_2 - E_1$) é liberada na forma de radiação eletromagnética, a frequência ω da onda emitida é dada pela expressão

$$\omega = (E_2 - E_1) / \hbar, \quad 1.1$$

onde \hbar é a constante de Planck, dividida por 2π . Este decaimento pode também ocorrer de forma não radiativa. Por exemplo, a diferença de energia ($h\nu = E_2 - E_1$) pode ser liberada, em forma de energia cinética ou térmica para as moléculas adjacentes. A taxa de decaimento dessas moléculas devido à emissão espontânea é proporcional a N_2 . Desconsiderando decaimento não radiativo, podemos então escrever:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{esp} = -A_{12} N_2, \quad 1.2$$

onde N_2 é população do estado excitado em um dado tempo t , o coeficiente A_{12} é chamado de probabilidade de emissão espontânea. Define-se então a quantidade $\tau_{esp} = 1/A_{12}$ como o tempo de vida do nível 2 aqui considerado. O valor numérico de A_{12} (ou de τ_{esp}) depende da transição particular considerada. Se tomarmos em conta o decaimento não radiativo a constante seria da forma $A_{12} = \Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}$, onde Γ é a taxa de decaimento da emissão espontânea e os subscritos *rad* e *nrad* indicam o decaimento radiativo e não radiativo respectivamente. O mecanismo da emissão espontânea está esquematizado na Fig.1.2.

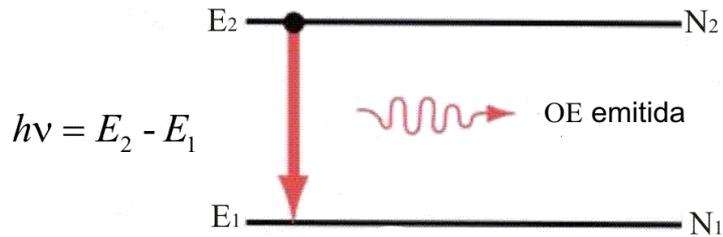


Fig. 1.2. Ilustração do processo de emissão espontânea.

1. 1. 2. Absorção

Na absorção, a molécula se encontra inicialmente no nível 1. Considerando este como o nível fundamental, a molécula ficará aí até que alguma excitação externa lhe seja aplicada. Se uma onda eletromagnética de frequência ω dada pela equação (1.1) incide sobre o ensemble de moléculas, existe uma probabilidade finita de que a molécula seja excitada para o nível 2. A diferença de energia ($h\nu = E_2 - E_1$) requerida pela molécula para efetuar essa transição é obtida da energia da onda eletromagnética incidente (ver Fig. 1.3).

Seguindo o tratamento feito por Einstein, podemos definir uma taxa de absorção através da equação

$$\frac{dN_1}{dt} = -P_{12}N_1, \quad (1.3)$$

onde N_1 é o número de moléculas, por unidade de volume, no nível 1 e P_{12} é a probabilidade para a transição estimulada do nível 1 para o nível 2.

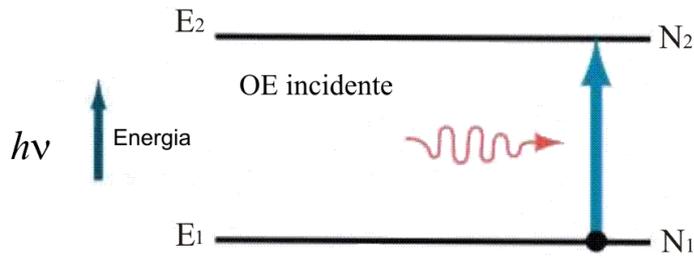


Fig. 1.3. Ilustração do processo de absorção.

1. 1. 3. Emissão estimulada

Considerando novamente que a molécula encontra-se inicialmente no nível 2 e que ela enxerga uma excitação de frequência ω dada pela equação (1.1). Existe uma probabilidade finita P_{21} que esta excitação possa forçar a transição $2 \rightarrow 1$. Neste caso a diferença de energia ($h\nu = E_2 - E_1$) é liberada em forma de uma onda eletromagnética que se soma à onda incidente (ver Fig. 1.4).

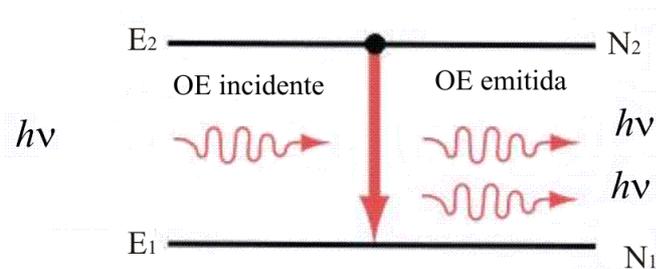


Fig.1.4. Ilustração do processo de emissão estimulada.

A diferença fundamental entre os processos de emissão espontânea e de emissão estimulada é que na emissão espontânea a molécula emite de forma isotrópica uma onda eletromagnética sem relação de fase definida com as emissões das outras moléculas. Portanto, a onda pode ser emitida

em qualquer direção. No caso da emissão estimulada, a emissão produzida tem exatamente as mesmas propriedades da onda eletromagnética incidente. Isto é, mesma frequência (ω), direção (\vec{k}) e mesma fase (φ). Neste caso, também, podemos descrever o processo por meio de uma equação de taxa

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{est} = -P_{21}N_2, \quad 1.4$$

$(dN_2/dt)_{est}$ é a taxa na qual a transição $2 \rightarrow 1$ ocorre como resultado da emissão estimulada e P_{21} é chamada de probabilidade de transição estimulada. Tal como no caso do coeficiente A definido pela equação (1.2), o coeficiente P_{12} também tem dimensões de $(\text{tempo})^{-1}$. Diferentemente de A , P_{21} e P_{12} não somente dependem da transição particular, mas também da intensidade da onda incidente, estas duas probabilidades estão relacionadas com o coeficiente B de Einstein através da densidade de energia ρ .

Estes três processos também podem ser descritos em termos de interação da matéria com fótons da radiação: (a) no processo de emissão espontânea, a molécula decai do nível 2 para o nível 1 através da emissão de um fóton; (b) no processo de absorção, o fóton incidente é absorvido produzindo-se a transição $1 \rightarrow 2$; (c) no processo estimulado, um fóton incidente estimula a transição $2 \rightarrow 1$, resultando em dois fótons idênticos.

O processo laser, considerando os três mecanismos descritos anteriormente, pode ser quantificado por um conjunto de equações de taxa [5]

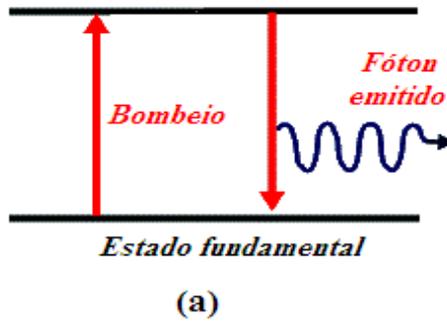
$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = N_2A + (N_2 - N_1)B\rho(\omega) \quad (1.5)$$

A e B são os coeficiente de Einstein e ρ é a densidade de energia para uma dada frequência ω . Se considerarmos um meio não espalhador e um feixe de luz se propagando na direção do eixo z , a partir das equações de taxa se pode encontrar a variação espacial da energia ao atravessar o meio [6]:

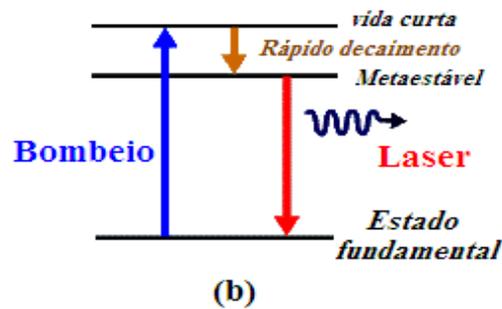
$$\frac{\partial I}{\partial z} \propto -(N_1 - N_2)BI \quad (1.6)$$

onde I é a intensidade do feixe em alguma profundidade z da amostra e para certa frequência ω . A solução direta dessa equação é um decaimento exponencial, mas como N_1 e N_2 dependem da intensidade I via a densidade de energia ρ [6], temos que analisar alguns casos. Para $\frac{\partial I}{\partial z} > 0$ acontece amplificação na direção do feixe de incidência e, se $N_2 > N_1$ teremos a inversão de população. Em um sistema de dois níveis (Fig. 1.5a) não é possível atingir essa inversão porque para $N_1 = N_2$ cada fóton do feixe incidente tem a mesma probabilidade de excitar uma molécula do nível 1 para o nível 2 ou relaxá-la do nível 2 para nível 1, e se $N_2 > N_1$ a probabilidade de relaxamento é maior e a população de N_2 decairia muito rapidamente.

Laser de dois níveis



Laser de três níveis



Laser de quatro níveis

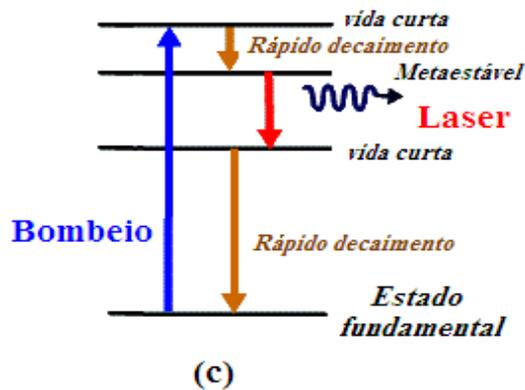


Fig.1.5. Configurações dos níveis de energia para moléculas de corante: (a) sistema de dois níveis, instável para proporcionar inversão de população (o bombeamento possui a mesma frequência da emissão criada), (b) No sistema de três níveis a emissão laser não é ressonante com o bombeamento, obtendo-se então a inversão de população ou amplificação, (c) O sistema de quatro níveis é mais eficiente, pois a emissão não é reabsorvida, como sim acontece no sistema de três níveis.

O problema descrito no parágrafo anterior pode ser superado usando-se um sistema de três níveis (ver Fig.1.5b). Neste sistema diferente, as moléculas são excitadas do nível 1 para o nível 3, de onde elas decaem rapidamente para o nível 2, Note que a frequência da excitação não é ressonante com a frequência de relaxação ou com a emissão estimulada e, dessa forma, é possível obter $N_2 > N_1$. A condição necessária para a operação desse sistema é um bombeamento de frequência ω_p que amplifique luz a uma frequência ω_a tal que $\omega_p > \omega_a$. Outro sistema ainda mais eficaz, devido a que é mais estável, é o sistema de quatro níveis (ver Fig. 1.5c). Este sistema muito útil especialmente para descrever os lasers de corante que geralmente apresenta muitos níveis de energia.

1.2. Física dos lasers de corante

Um corante, em geral, é um composto orgânico, ou seja, um composto contendo um elemento de carbono em sua composição molecular. O corante tem a peculiaridade de emitir luz intensa quando exposto à luz visível. As moléculas do corante possuem grande afinidade com muitos materiais orgânicos tais como tecidos, papel, etc.; devido a esse fato, o composto foi chamado de “corante”. Atualmente essa definição tem sido ampliada para incluir centenas de materiais orgânicos de diferente composição química que possuem as propriedades de absorver e emitir luz. Os corantes podem absorver e emitir luz não somente no espectro visível senão também no ultravioleta e no infravermelho próximo. Características laser têm sido observadas nos espectros de emissão de um grande número de corantes orgânicos em solução e em diferentes tipos de solventes como

álcool, água e outros. A procura de novos corantes laser e meios mais eficientes para excitá-los ainda é uma área ativa de pesquisa.

A estrutura química comum de um corante é uma estrutura alternada de ligações covalentes simples e duplas entre os átomos de carbono que o constituem (por exemplo, $C = C - C = C - C$), estes tipos de estruturas também são conhecidas como ligações conjugadas e possibilita que os elétrons se movam dentro da cadeia com certa liberdade devido à deslocalização dos elétrons através de todos os orbitais p adjacentes e alinhados paralelamente (ver Fig. 1.6), isto incrementa a estabilidade e minimiza a energia total da molécula.

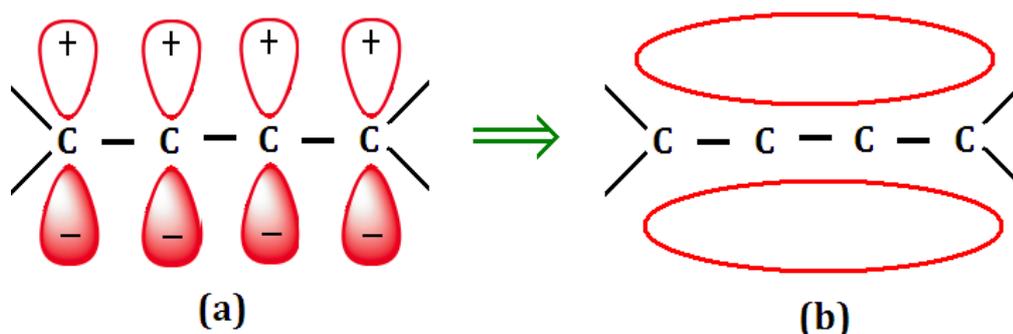


Fig. 1.6. Representação esquemática dos orbitais p em estruturas compostas de simples e duplas ligações de carbono. (a) orbitais tipo p adjacentes e alinhados paralelamente, (b) deslocalização dos elétrons.

As ligações simples também chamadas de ligações sigma (σ) acontecem devido à superposição de dois orbitais sp^2 , um orbital sp^2 é formado devido à hibridação entre um orbital s e dois orbitais p localizados no plano nodal da molécula (p_x e p_y). As ligações duplas ou tipo π acontecem devidos à superposição dos orbitais p_z . Ambas as ligações σ e π são ilustradas na figura 1. 7.

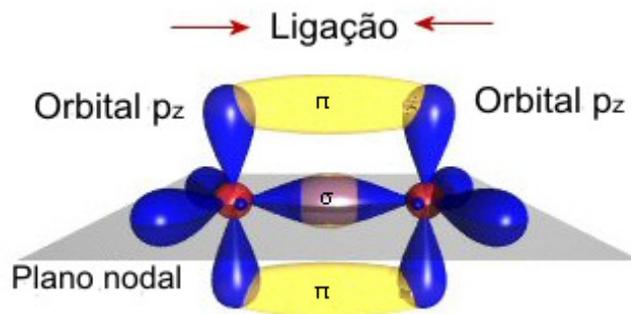


Fig. 1.7. Ilustração dos orbitais e das ligações simples e duplas entre dois átomos de carbono.

A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de carbono é: $[\text{He}].2s^2.2p^2$, conseqüentemente, cada orbital eletrônico s ou p possui 2 elétrons. Em uma molécula de corante, as ligações simples entre os átomos de carbono são formadas por elétrons σ e as ligações duplas são formadas por elétrons π . Como dito anteriormente, estes elétrons possuem certa liberdade de se mover ao longo da molécula. Como as moléculas são planas estes elétrons se movem dentro de uma barreira de potencial. Ainda que em alguns corantes a molécula tenha a forma de zigue-zague, ela pode ser considerada como sendo plana. Olhando por cima uma molécula em forma de zigue-zague, a nuvem de elétrons π se movimentam também em zigue-zague ao redor dela (Ver Fig. 1.8a), olhando de cima (Fig. 1.8b) vemos os elétrons se movendo numa barreira de potencial do tamanho do comprimento da molécula.

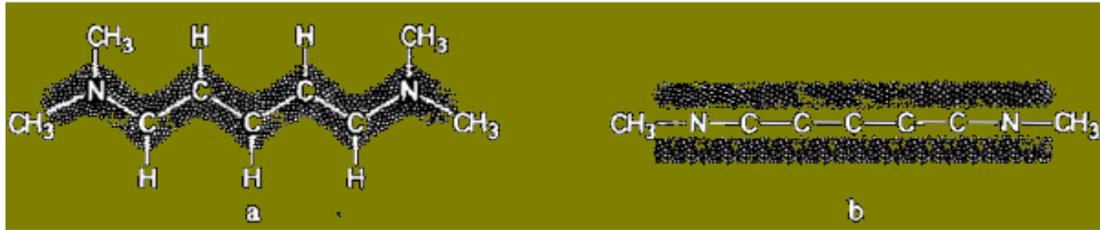


Fig.1.8. Nuvem eletrônica formada por elétrons π de uma molécula de corante. (a) a nuvem eletrônica zigzagueia ao redor da molécula, (b) a nuvem de elétrons fica confinada a se movimentar em uma barreira de potencial unidimensional do tamanho da molécula.

A Hamiltoniana para um elétron se movendo livremente em uma barreira de potencial é $H = P^2/2m$, tomando L como o comprimento da molécula, o espectro de momentos pode ser escrito como $P_n = h\pi n/L$, onde $n = 1, 2, 3...$ Assim o espectro de energia é $E_n = h^2 n^2 / 8m L^2$. Segundo o principio de exclusão de Pauli, cada estado só pode ser ocupado por dois elétrons. Se existem N elétrons no estado fundamental, $N/2$ estados (os mais baixos, $T = 0$ °K) serão ocupados por dois elétrons cada um, portanto os estados mais altos ficarão vazios. Se um fóton de energia $E = hc/\lambda$ incide na molécula e é absorvido, este levará um elétron de um estado ocupado para um estado vazio. A partir daí pode-se calcular o maior comprimento de onda que pode ser absorvido pelo corante correspondente à transição entre o estado ocupado mais alto e o estado vazio mais baixo:

$$\Delta E_{\text{min}} = \frac{h^2}{8mL^2} (N+1) \quad (1.7)$$

e,

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{(N+1)} \quad (1.8)$$

Usando este cálculo simplificado e conhecendo o número de elétrons, N , e o comprimento L , podemos identificar a primeira banda de absorção da molécula. Na realidade, as moléculas são muito complexas e para isso é necessário um cálculo mais rigoroso e o uso da teoria de perturbações se faz necessária.

Os lasers de corante operam tanto em regime contínuo (cw) como em regime pulsado. No regime pulsado, geralmente são bombeados por outros lasers pulsados tais como: laser de nitrogênio, Nd:YAG ou por diferentes tipos de lâmpadas “flash”. No regime contínuo, um laser de argônio é frequentemente usado como fonte de bombeamento.

Uma das características mais aproveitável de um laser de corante é larga faixa espectral de sintonização. Este fato permite que seu comprimento de onda de operação possa ser variado sobre uma faixa bem ampla do espectro, a maioria dos corantes orgânicos possui uma largura de linha de fluorescência entre 50 e 100 nm. Para selecionar o comprimento de onda de operação pode-se incorporar um elemento óptico dispersivo no trajeto da luz emitida, tal como uma grade de difração ou um prisma. Dessa forma, é possível se obter uma largura de linha de operação muito estreita.

Escolhendo o corante apropriado é possível sintonizar um laser para operar em toda a região do espectro visível. De fato, um laser de corante pode ser sintonizado também para operar na região do ultravioleta e do infravermelho próximo. Tendo em conta a ampla gama de corantes, podemos então sintonizar um laser de corante para emitir na faixa que vai desde os 311 até os 1385 nm. Devido a sua fácil sintonização e sendo uma fonte de luz coerente, os lasers de corante são

amplamente usados em espectroscopia, holografia e em aplicações biomédicas.

O primeiro estudo da emissão laser em corantes foi feita em 1966 por Sorokin e Lankard [7] que observaram a ação laser em uma solução de chloroaluminum phthalocyanine. No mesmo ano e trabalhando independentemente, Schäfer e colaboradores [8] obtêm a emissão laser na região do infravermelho usando diferentes tipos de corantes em solução. Eles usaram corantes da família das cianinas.

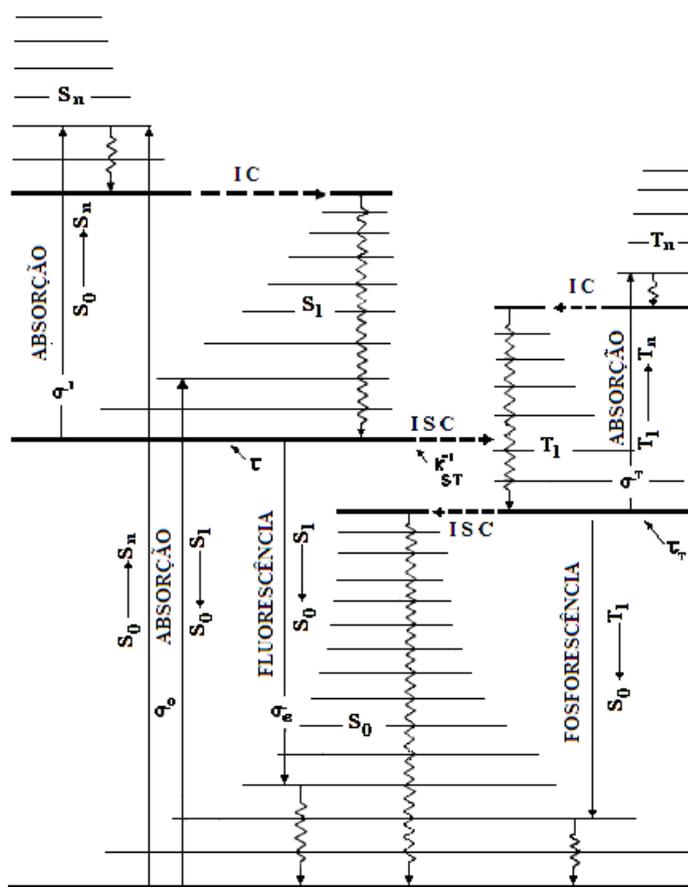


Fig. 1.9. Esquema dos principais níveis de energia de uma molécula de corante típica as setas verticais indicam processos radiativos de absorção e emissão. A emissão do primeiro estado singlete S_1 é chamada de fluorescência e a do estado tripleto T_1 , fosforescência. As setas horizontais designam processos de transição não radiativos como conversão interna (IC) entre estados da mesma multiplicidade, e cruzamento intersistemas (ISC) entre sistemas de diferente multiplicidade. As setas onduladas indicam processos de relaxação vibracional. Esse diagrama foi adaptado da ref. [9].

Um diagrama típico dos níveis de energia de uma molécula de corante em solução é mostrado na Fig. 1.9. O diagrama completo envolve um grande número de estados eletrônicos singlete e tripleto, $S_0 \dots S_n$ e $T_1 \dots T_n$, respectivamente. Porém, só são necessários cinco níveis para descrever o funcionamento de um laser de corante [8]. Por sua vez, cada estado eletrônico possui muitos níveis vibracionais superpostos. Para uma molécula típica de corante a separação média entre os níveis vibracionais está na faixa de 1200 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} (em unidades de elétronvoltios vai de 0.15. até 0.20 eV). Adicionalmente, cada nível vibracional esta composto por uma banda quase continua de níveis rotacionais. Na verdade, essa banda é considerada continua, pois esses níveis rotacionais são alargados pelas frequentes colisões entre as moléculas do corante e as moléculas do solvente, isso resulta numa superposição muito fechada desses níveis. As consequências destes mecanismos são o alargamento tanto dos espectros de emissão como os de absorção das moléculas em solução. Se o estado fundamental S_0 da molécula se encontra em equilíbrio térmico com o ambiente que o rodeia, então para a temperatura ambiente de $300 \text{ }^\circ\text{K}$ ($kT \approx 200 \text{ cm}^{-1} = 0.025 \text{ eV}$), a maioria das moléculas se acomodarão no nível vibracional mais baixo de S_0 . Dessa forma, no processo de absorção a molécula é levada do nível vibracional mais baixo de S_0 para os vários níveis rotacionais-vibracionais dos estados singlete excitados $S_1 \rightarrow S_n$ em concordância com o principio de Franck-Condon.

Em geral, a seção de choque de absorção de um corante $\sigma^0(\lambda)$ é definida pela relação,

$$I(l, \lambda) = I_0(0, \lambda)e^{-\sigma^0(\lambda)Nl} \quad (1.9)$$

onde $I(0,\lambda)$ é a intensidade da luz incidente sobre a amostra de comprimento l . N é a densidade molecular dada em cm^{-3} e $I(l,\lambda)$ é a intensidade da luz transmitida. Podemos escrever a relação (1) da seguinte forma

$$I(l,\lambda) = I_0(0,\lambda)10^{-\varepsilon(\lambda)Cl} \quad (1.10)$$

onde C é a concentração molar e ε é o coeficiente de extinção molar (expressado em $\text{L M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Em termos de $\varepsilon(\lambda)$, $\sigma^0(\lambda) = \text{const } \varepsilon(\lambda)$. Aqui $\sigma^0(\lambda)$ é dada em unidades de m^{-2} .

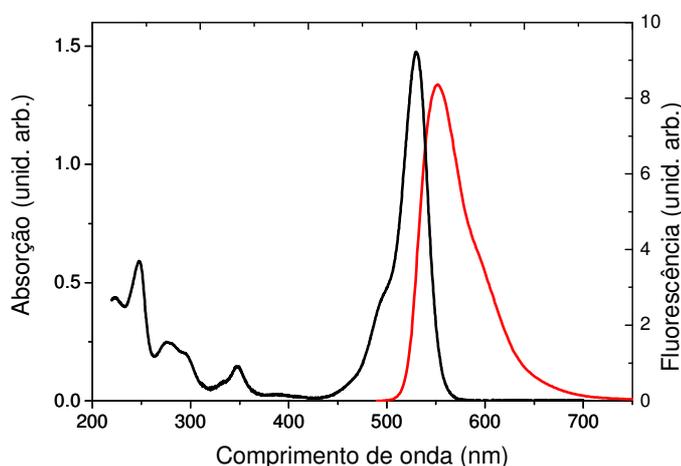


Fig.1.10.

Fig. 1. 10. Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) da rodamina 6G em etanol [9].

Dependendo do comprimento de onda da excitação, uma molécula pode ser levada para o primeiro estado excitado S_1 ou para estados excitados superiores do singleto S_n ($n > 1$), como pode ocorrer em lasers de corante excitados por fontes de bombeamento na região UV. A figura 1.10 mostra o espectro de absorção e de emissão da rodamina 6G diluída em etanol, este corante é um dos mais usados na fabricação de lasers de corante. A rodamina 6G apresenta muita versatilidade para se escolher o comprimento de onda da excitação, devido a sua ampla faixa de

absorção, pode-se usar para sua excitação uma variedade de fontes de bombeamento tais como: laser de Ar^+ , Kr^+ , Nd_3^+ Rubi, N_2 e outros.

Depois que uma molécula de corante foi promovida para o estado excitado, os processos de relaxação da mesma, acontecem através de emissão fluorescente ou através de vários processos não radiativos. As probabilidades relativas desses diferentes tipos de relaxação são governadas pela estrutura molecular do corante e pelas propriedades do solvente usado. Na maioria dos corantes, a fluorescência ocorre a partir do estado vibracional de S_1 para S_0 , porém existem algumas exceções, como aquele apresentado pelo Azuleno e seus derivados, que mostram a transição $S_2 \rightarrow S_0$. Isso indica que para a maioria dos corantes, o processo de fluorescência é independente do estado eletrônico inicial S_n ou o estado vibracional de S_1 para o qual a molécula foi excitada. A razão disso é a existência de um processo de relaxação não radiativo muito rápido que acontece em tempos da ordem de 10^{-11} s. a 10^{-12} s.; os processos de relaxação vibracional entre níveis vibracionais do estado S_1 também acontecem em tempos da ordem de picosegundos [10]. Este é o caso da rodamina 6G e rodamina B em solução que possuem um tempo médio para a relaxação vibracional na faixa de 0.5 e 1.0 picosegundos, estes tempos são muito curtos comparados com o tempo de vida do estado S_1 que é da ordem de nanosegundos. Portanto, a eficiência quântica, o espectro de fluorescência e o tempo de vida da maior parte das moléculas de corante independem do comprimento de onda do bombeamento. A eficiência quântica da fluorescência de uma substância quaisquer é definida como a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos. Fica claro também que as transições de excitação $S_0 \rightarrow S_n$, quando comparadas com a excitação $S_0 \rightarrow S_1$, são prejudiciais para a ação laser devido à

grande quantidade de energia que é dissipada em forma de calor nos processos subsequentes de relaxação $S_n \rightarrow S_1$. A fluorescência e também a emissão estimulada, ocorre a partir dos níveis vibracionais de S_1 mais baixos para os diversos níveis rotacionais e vibracionais de S_0 seguindo o princípio de Franck-Condon. A partir daí novamente uma rápida relaxação vibracional leva a molécula para o estado fundamental de S_0 . Portanto, o laser de corante pode ser descrito por um sistema laser de quatro níveis, com todos os seus quatro níveis permanecendo dentro de um único estado singlete. Sendo rigoroso, a descrição do laser de corante considerando somente quatro níveis resultaria inadequada, pois existem outros dois processos muito importantes onde os estados tripleto estão envolvidos. O primeiro é o chamado cruzamento intersistemas (ISC, na Fig. 1.9) entre $S_1 \rightarrow T_1$ e a subsequente absorção $T_1 \rightarrow T_n$. As transições $S_0 \rightarrow T_1$ ou $S_0 \rightarrow T_n$ são pouco prováveis de acontecer, nestes casos os valores esperados das funções de onda se aproxima a zero. O segundo é a absorção do estado excitado $S_1 \rightarrow S_n$, que também pode ocorrer para o comprimento de onda do bombeamento. Estes dois processos podem ter grandes influências no desempenho do laser de corante. O processo radiativo $T_1 \rightarrow S_0$ é chamado de fosforescência e tem um tempo de relaxação relativamente grande.

As transições não radiativas a partir do estado singlete para o estado triplete podem ser induzidas por perturbações internas tal como acoplamento spin-orbita em moléculas contendo núcleos com número atômico muito alto, assim como por perturbações externas tal como as interações com o solvente, estas interações são caracterizadas como sendo do tipo ISC.

Os processos que levam a queda na eficiência dos lasers de corante podem ser agrupados em não-radiativos, acontecendo entre estados da mesma

multiplicidade ou conversão interna (IC) e aqueles que se dão entre estados de diferente multiplicidade ou cruzamento intersistemas (ISC). Se rotularmos k_{SS} como a taxa correspondente aos processos IC entre S_1 e S_0 , e k_{ST} a taxa para o processo de ISC de S_1 para T_1 , o tempo de vida para a fluorescência é dado por [9]

$$\tau = \frac{1}{K_{SS} + K_{ST} + 1/\tau_r} \quad (1.11)$$

A eficiência quântica Q_f é definida como a razão entre as taxas das transições radiativa e não radiativa:

$$Q_f = \tau/\tau_r = (1/\tau_r)/(1/\tau_r + k_{SS} + k_{ST}) \quad (1.12)$$

O coeficiente de ganho dos lasers de corante negligenciando perdas externas pode ser escrito como

$$\gamma(\lambda) = \sigma_e(\lambda)N_1 - \sigma^0(\lambda)N_0 - \sigma^1(\lambda)N_1 - \sigma^T(\lambda)N_T \quad (1.13)$$

onde N_0 , N_1 , N_T são as densidade de moléculas (cm^{-3}) nos estados S_0 , S_1 e T_1 respectivamente; σ_e , σ^1 , σ^0 , σ^T são respectivamente as seções de choque da emissão estimulada, seção de choque da absorção $S_0 \rightarrow S_1/S_n$, seção de choque de absorção $S_1 \rightarrow S_n$, seção de choque do estado tripleto $T_1 \rightarrow T_n$.

A seção de choque de emissão é dada por

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi\tau c n^2} \quad (1.14)$$

onde $E(\lambda)$ é a forma de linha da fluorescência normalizada, tal que

$$\int_0^{\infty} E(\lambda) d\lambda = Q_f \quad (1.15)$$

sendo Q_f a eficiência quântica da fluorescência, n o índice de refração do meio para um dado valor de λ , c a velocidade da luz no vácuo, τ o tempo de vida do estado excitado.

Em geral, o coeficiente de ganho depende do tempo e do espaço, pois a população molecular pode sofrer variações espaço-temporais devido a mudanças de população na região excitada, isto como consequência do movimento térmico molecular num dado tempo t . Olhando para a equação (1.13) nota-se que existem três mecanismos de perda no coeficiente ganho que influenciam diretamente na eficiência de um laser de corante, estas são: a absorção do estado fundamental, a absorção do estado singleto excitado e a absorção do estado tripleto. A absorção da fluorescência pelo estado fundamental se deve à superposição parcial das bandas de absorção e emissão do corante (ver Fig. 1.10), Esta superposição espectral acontece porque existem moléculas pulando altos níveis do estado fundamental com a capacidade de absorver tanto o bombeio como a emissão. Porém este efeito é pequeno devido ao rápido relaxamento para o nível fundamental de S_0 que é da ordem de picosegundos. No entanto, em sistemas de baixa inversão (população de N_2 baixa) a absorção do estado fundamental pode causar um significativo efeito: o deslocar o pico de emissão para o vermelho. Moléculas no estado excitado S_1 podem absorver tanto o bombeamento como a emissão do corante, este efeito também é pequeno. O efeito não desejado é o decaimento não radiativamente $S_n \rightarrow S_1$, pelo qual a absorção do bombeamento em S_1 é revertida em calor para a solução no subsequente processo de relaxação. Por outro lado, o estado tripleto é populado via ISC que é proibido pelo spin (valor esperado da onda função de onda é zero) e o

processo $T_1 \rightarrow S_0$ sendo um processo pouco eficiente se reflete num tempo de vida do estado tripleto relativamente longo (entre 10^{-7} e 10^{-3} s). Uma das consequências mais prejudiciais é que as transições tripleto-tripletto sendo proibidas pelo spin, suas seções de choque de absorção σ^T são relativamente alargadas, e na maioria dos corantes o espectro de absorção $T_i \rightarrow T_n$ se superpõe com o espectro de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$, acontecendo uma redução do ganho laser (ver equação 1.13). O estado tripleto possui um tempo de vida longo e tem natureza paramagnética, em consequência, podem acontecer reações fotoquímicas que ativam diversos mecanismos de fotodegradação que levam a uma diminuição do tempo de vida do corante. Como dito anteriormente, as taxas de cruzamento intersistemas (de tempo de vida muito longo) e os processos de população do estado tripleto podem ser desconsiderados quando o sistema é excitado por uma fonte pulsada de nanosegundos e picosegundos.

Para descrever teoricamente a física de um laser de corante se usa equações de taxa, estas são equações diferenciais que descrevem a variação da população molecular do estado excitado e do fluxo de fótons no meio ativo. Para resolvê-las é necessário o uso de métodos numéricos. A equação para a densidade de moléculas no estado singleto excitado é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1(x, t)}{\partial t} = & \Phi(x, t)N_0(x, t) - \frac{N_1(x, t)}{\tau} - N_1(x, t) \int \sigma_e \Phi_e(x, t, \lambda) d\lambda \\ & + N_0(x, t) \int \sigma^0 \Phi_e(x, t, \lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde $\Phi(x, t)$ é a taxa de bombeamento (s^{-1}) que para o caso de excitação monocromática é da por $\Phi(x, t) = \sigma^0(\lambda_p)\Phi_p(x, t)$ onde $\Phi_p(x, t)$ é o fluxo de fótons do bombeamento (fótons/cm² s), τ é dado pela equação (1.13). Considerando uma

dada posição x dentro da amostra em um dado tempo t , o primeiro termo á direita da equação (1.16) é o número de moléculas no estado fundamental que absorveram a excitação, o segundo termo é o número de moléculas no estado excitado que emitiram fótons espontaneamente, a terceiro termo é número de moléculas no estado excitado que absorveram a luz emitida, e o quarto termo é a população de moléculas no estado fundamental que também absorveu a luz emitida.

A equação para o fluxo de fótons em um meio de ganho de índice de refração n é dada por

$$\frac{n \partial \Phi_e(x, t, \lambda)}{c \partial t} + \frac{\partial \Phi_e(x, t, \lambda)}{\partial x} = \Phi(x, t, \lambda) [(\sigma_e(\lambda) - \sigma^1(\lambda))N_1(x, t) - \sigma^0(\lambda)N_0(x, t) - \sigma^T(\lambda)N_T(x, t)] + b(x) \frac{N_1(x, t)}{\tau} E(\lambda) \quad (1.17)$$

Considerando o coeficiente de ganho dado pela equação (1.15), a equação (1.17) pode ser escrita como

$$\frac{n \partial \Phi_e(x, t, \lambda)}{c \partial t} + \frac{\partial \Phi_e(x, t, \lambda)}{\partial x} = \Phi(x, t, \lambda) \gamma(x, t, \lambda) + b(x) \frac{N_1(x, t)}{\tau} E(\lambda) \quad (1.18)$$

$b(x)$, é um fator geométrico que contabiliza a fração da emissão espontânea dentro do meio de ganho e $E(\lambda)$ representa a forma do perfil espectral da emissão espontânea.

O segundo termo da esquerda na equação (1.18) representa a densidade de fótons de comprimento λ emitidos em uma posição x e em um dado tempo t dentro da amostra. O primeiro termo do lado direito da mesma equação representa a densidade de fótons do bombeamento sendo absorvidos pelo meio, e o segundo termo da direita é a densidade de fótons emitidos espontaneamente; estes dois eventos acontecem também em uma posição x dentro da amostra e em um dado tempo t .

Se considerarmos que o bombeamento sobre variações espaciais durante seu percurso longitudinal no meio de ganho, uma equação de difusão adicional deve ser tomada em conta

$$\frac{n(\lambda_p)\partial\Phi_p(x,t)}{c\partial t} + \frac{\partial\Phi_p(x,t)}{\partial x} = -\Phi_p(x,t)[\sigma_p^0(\lambda_p)N_0(x,t) + \sigma_p^1(\lambda_p)N_1(x,t) + \sigma_p^T(\lambda_p)N_T(x,t)] \quad (1.19)$$

Finalmente, podemos considerar outra das características mais atrativas dos lasers de corante que é seu alargamento homogêneo, este acontece praticamente em todos os lasers de corante quando o fluxo de fótons é menor que 10^{-10} Wcm⁻². Como explicado anteriormente todos os processos de relaxamento dos níveis excitados são muito rápidos, tal que antes de acontecer a transição $S_1 \rightarrow S_0$ todas as moléculas excitadas têm relaxado para S_1 e possuem portanto a mesma probabilidade de relaxar para um nível desocupado de S_0 .

Uma das famílias de corante mais usada na construção de lasers é a família xanteno, graças a sua grande eficiência quântica (~ 1). Esta família se divide em duas grandes subfamílias: rodaminas e fluoresceínas. Suas bandas de absorção se encontram na faixa de entre os 500 nm e 700 nm. Diferentemente de outros

corantes estes são solúveis em água, o que representa uma grande vantagem devido à não toxicidade e alta estabilidade térmica deste elemento. Outra importante vantagem é facilidade de preparação, pois não precisam de maior purificação. A continuação As estruturas químicas de algumas das rodaminas usadas nas experiências relatadas nesta tese são mostradas nas Figuras. 1.11a - 1.11d.

Rodamina B (Rodamina 610):

Fórmula Química: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
 Peso molecular: 479.02
 Aparência: cristal verde
 Estrutura:

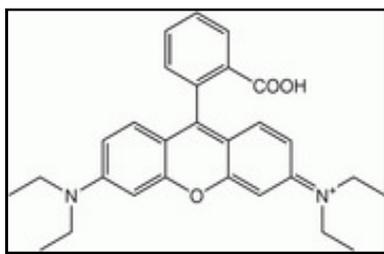


Fig. 1.11a.

Rodamina 6G (Rodamina 590):

Fórmula Química: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
 Peso molecular: 479.02
 Aparência: cristal verde
 Estrutura:

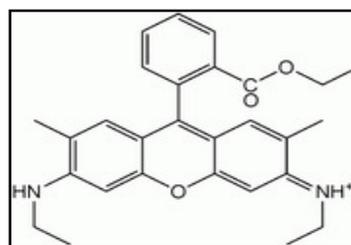


Fig. 1.11b.

Rodamina 101 (Rodamina 640):

Fórmula Química: $C_{32}H_{31}N_2O_3.ClO_4$
 Peso molecular: 591.05
 Aparência: cristal verde escuro brilhante
 Estrutura:

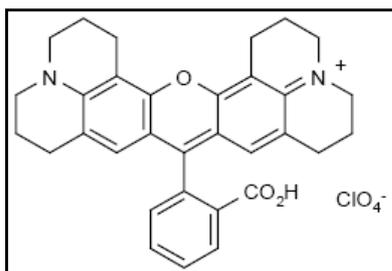


Fig. 1.11c.

Suforodamina B (Kiton red 620):

Fórmula Química: $C_{27}H_{29}N_2O_7S_2Na$
 Peso molecular: 580.66
 Aparência: pó vermelho escuro
 Estrutura:

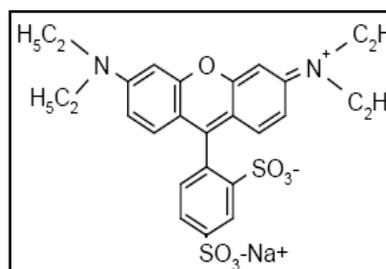


Fig. 1.11d.

Fig. 1.11. Diagramas das estruturas das diferentes rodaminas usadas nas nossas experiências. (a) Rodamina B também conhecida como Rodamina 610; (b) rodamina 6G, conhecida como rodamina 590; (c) Rodamina 101 ou rodamina 640; (d) Sulforodamina B conhecida também como Kiton red 620 ou Kiton red S.

1.3. Limiar laser

O limiar laser é definido como a mínima energia de excitação para a qual a emissão de saída de um laser é dominada pela emissão estimulada antes que pela emissão espontânea. Essa condição para a ação laser acontece quando o ganho balança as perdas no sistema. As perdas no sistema podem acontecer de diferentes formas. Por exemplo, por absorção seguida de um decaimento não radiativo ou devido à isotropia da emissão espontânea. Esses fótons emitidos espontaneamente não contribuem para a direcionalidade do laser, excetuando os fótons emitidos na direção de propagação do feixe de bombeamento.

Um fator a ser controlado na construção de um laser é a intensidade do bombeamento, para baixas intensidades é possível observar somente a fluorescência do meio de ganho devido ao decaimento espontâneo das moléculas do estado excitado. Porém a intensidades acima do limiar, quando existem muitas moléculas no estado excitado, fótons emitidos espontaneamente podem causar emissão estimulada de outros fótons, esse processo é a chamado de amplificação da emissão espontânea (ASE). Esta ASE é muito intensa quanto maior a inversão de população e se caracteriza por uma amplificação exponencial na direção de maior comprimento do volume excitado. Dependendo da intensidade do bombeamento e do tamanho da amostra a ASE apresenta um feixe mais ou menos direcional e pode exibir certa coerência espacial, como a ASE é causada pela emissão espontânea, esta possui um tempo de vida muito curto e seus espectros são muito estreitos quando comparados com os da fluorescência.

1.4. Propagação da luz em um meio espalhador

No vácuo a luz representada por uma onda plana infinitamente larga não muda sua direção de propagação e sua energia permanece constante. Quando ela viaja através de um meio diferente do vácuo, encontra obstáculos (átomos ou moléculas) no seu caminho, seu campo eletromagnético age como uma força motriz sobre as cargas presentes no meio, e duas situações podem acontecer: A parte da energia associada á onda é absorvida ou é espalhada. Dessa forma a energia da onda deixa de ser constante e sua direção de propagação é alterada. Desde o ponto de vista da óptica geométrica, quando a luz encontra mais de um obstáculo no seu caminho acontece o processo de múltiplo espalhamento de luz.

Os primeiros estudos considerando o espalhamento múltiplo de luz foram feitos por astrofísicos nos seus intentos de interpretar os espectros de emissão e absorção ocorrida nas atmosferas estelares. Existe também muita similaridade entre o transporte de elétrons em cristais e a propagação de luz em meios espalhadores, esses dois fenômenos podem ser explicados teoricamente usando-se equações de difusão. Uma modificação na direção de propagação da luz acontece quando existe uma variação espacial no índice de refração $n(\vec{r}, \omega)$ do meio onde a luz se propaga. Dependendo do tamanho dessa variação espacial, essa mudança na direção da luz pode-se chamar de espalhamento quando a variação de n é a pequenas escalas (micrometros ou nanômetros) ou refração quando as variações de n acontecem a escalas maiores. No caso de existir dissipação de energia, acontece um decaimento na intensidade da onda incidente, esse decaimento é avaliado através do coeficiente de absorção $\alpha(\vec{r}, \omega)$. O coeficiente de absorção determina a quantidade de energia da onda incidente que foi convertida em outras

formas de energia (energia térmica ou vibracional, energia de excitação dos estados eletrônicos). Se a luz incidente em um meio qualquer sofre espalhamento e absorção, usa-se o coeficiente de extinção $\varepsilon(\vec{r}, \omega)$ para quantificar a energia perdida devido a esses dois processos.

1.4.1 Espalhamento simples

O processo de espalhamento simples acontece quando a luz encontra na sua trajetória um único meio espalhador. O meio pode ser uma partícula, molécula ou átomo. O campo elétrico da luz incidente polariza o meio. Essa polarização gera um novo campo eletromagnético (no meio e ao redor dele) com características próprias. O campo elétrico resultante ou luz espalhada pelo meio é o resultado de um processo bastante complexo. Não obstante, para partículas que são muito maiores ou muito menores que comprimento de onda da luz incidente, λ , podem-se fazer algumas aproximações que simplificam o tratamento teórico. Seguindo este raciocínio, podemos dividir o problema do espalhamento simples em três regimes: Se a luz é espalhada por uma partícula cujas dimensões são maiores que λ , dizemos que estamos no regime da óptica geométrica. Se a partícula é muito menor que λ estamos no regime de Rayleigh e no caso intermediário estaremos o regime de Mie.

No limite da óptica geométrica, onde o meio pode ser considerado como contínuo, o espalhamento é descrito pela lei de Snell para a reflexão e a refração e pelos coeficientes de Fresnel para as amplitudes da onda espalhada e transmitida.

No regime de Rayleigh só o dipolo induzido pela luz na partícula contribui para o espalhamento, o espalhamento é elástico. Neste regime a seção eficaz de espalhamento é dada por $\sigma_s \propto 1/\lambda^4$.

No regime de Mie o problema do espalhamento simples implica a soluções aproximadas para as equações de Maxwell. Só existem soluções exatas para partículas de geometria esférica e cilíndrica. Foi Mie quem em 1908, apresentou a solução para o problema de espalhamento por partículas esféricas e desde essa data estes são conhecidos como espalhadores de Mie. Tais espalhadores podem ser descritos como um conjunto de elementos de volume dV , de dimensões muito menores que λ . O espalhamento é o resultado de um conjunto de dispersores de Rayleigh agindo de forma simultânea onde os efeitos de interferência são negligenciados. Quando a luz é espalhada por partículas de formas geométricas que não possuem simetria cilíndrica ou esférica, as soluções são numéricas.

1.4.2 Múltiplo espalhamento e difusão

Quando se tem um grande número de partículas em uma amostra ou esta possui grandes dimensões, a luz sofre inúmeros espalhamentos antes de abandoná-la. Em uma solução, por exemplo, o espalhamento pode ser fortalecido incrementando a diferença de índices de refração entre as partículas espalhadoras e o líquido que as contem. Como consequência desse múltiplo espalhamento, efeitos de interferência são esperados. Porém estes podem ser negligenciados e a luz pode ser assumida se propagar de

maneira difusa. Usa-se então uma equação de difusão para descrever tal processo.

$$\frac{\partial N(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 N(\vec{r}, t) \quad (1.20)$$

onde $N(\vec{r}, t)$ é a concentração de partículas no ponto \vec{r} do espaço e t é o tempo. D é o coeficiente de difusão que está relacionada com a velocidade do processo de difusão e ∇^2 é o laplaciano. Esta equação é válida quando não existem perdas ou geração de luz na amostra. Podemos diferenciar entre um espalhamento simples e um múltiplo medindo a transmissão de luz através da amostra em função da espessura. No limite do espalhamento simples a probabilidade para a luz retornar na mesma direção de incidência é muito baixa. Considerando amostras espalhadoras não absorvedoras, o feixe incidente decresce como $e^{-\alpha L}$, onde α é uma constante de proporcionalidade e L é a espessura da amostra, esta é a lei de Beer-Lambert. No caso de espalhamento múltiplo, a luz é difusa e não existe feixe em curso dentro da amostra, comparando a intensidade do feixe incidente com a intensidade de luz difundida na parte posterior da amostra, se observa um comportamento $1/L$.

A probabilidade de a luz interagir com as partículas é expressa pela seção de choque, que pode ser de absorção ou espalhamento, segundo seja a interação que estiver acontecendo. E usualmente depende da frequência da luz. A probabilidade total de interação depende da densidade de partículas no meio.

Um conceito fundamental na descrição do múltiplo espalhamento é o livre caminho médio, l , que é definido como a distância média que a luz percorre entre dois eventos sucessivos. Por definição:

$$l = \frac{1}{N\sigma} \quad (1.21)$$

No caso de absorção temos o caminho livre médio inelástico que é a distância característica que a luz viaja no meio absorvedor em ordem de sua intensidade inicial ser reduzida em um fator $1/e$, e é dado por:

$$l_i = \frac{1}{N\sigma_i}, \quad (1.22)$$

O comprimento de absorção difusivo $L_a = \sqrt{\frac{ll_i}{3}}$, dá a distância média entre o ponto inicial e final dos comprimentos l_i .

No caso de múltiplo espalhamento, a luz se propaga seguindo rotas aleatórias. Se o espalhamento é isotrópico, significa que a luz perde a memória ou informação sobre sua direção de incidência a cada espalhamento. Neste tipo de espalhamento existem duas escalas que são importantes:

- O caminho livre de espalhamento $l_s = \frac{1}{N\sigma_s}$, e (1.23)

- O caminho livre de transporte $l_t = \frac{1}{1-\langle \cos \theta \rangle} \frac{1}{N\sigma_s}$, (1.24)

l_s é a distância média entre dois espalhamentos sucessivos e l_t dá a distância média na qual a direção de propagação é randomizada, $\langle \cos \theta \rangle$ é o coseno médio do ângulo de espalhamento. Para espalhamento isotrópico l_t é igual a

l_s . Para uma revisão mais detalhada sobre espalhamento de luz por pequenas partículas remetemos ao leitor á ref. [11]

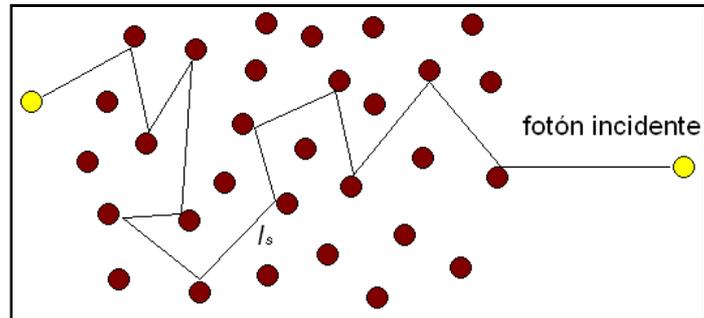


Fig. 1.12. Representação esquemática do percurso de um fóton sendo espalhado em um meio contendo partículas espalhadoras; l_s é a distância média entre dois espalhamentos sucessivos.

CAPÍTULO 2

Emissão laser em meios espalhadores com ganho (lasers aleatórios)

2.1 Introdução

Como foi visto no capítulo anterior, um laser convencional é constituído basicamente por três elementos: um material que fornece ganho óptico (meio de ganho) através de emissão estimulada, um cavidade óptica responsável pela realimentação e um mecanismo de bombeamento. Quando o processo de amplificação dentro da cavidade balança as perdas, o sistema atinge o limiar e a ação laser acontece, a direcionalidade e o comprimento de onda de saída são determinados exclusivamente pela cavidade. Estritamente falando, um laser aleatório é um laser sem cavidade operando sob os mesmos princípios que o laser convencional, porém a realimentação óptica é fornecida pelos processos de espalhamento múltiplo da luz através de um meio aleatório, tal como um conjunto de partículas dielétricas aleatoriamente distribuídas ou ressonadores estocásticos devido à presença de partículas espalhadoras embutidas dentro do meio de ganho [12] (Ver Fig. 2.1).

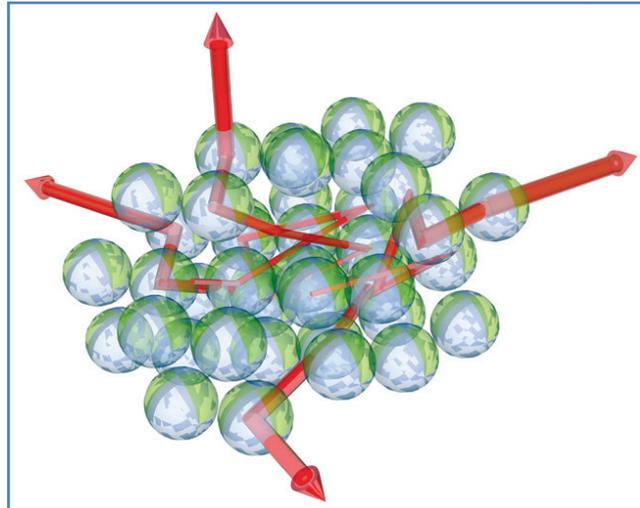


Fig. 2.1. Representação esquemática de um meio espalhador com ganho ou laser aleatório. Uma coleção aleatória de microesferas contendo um corante é excitada por uma fonte de luz externa. As microesferas espalham a luz e a amplificação devido ao processo de emissão estimulada e obtida devido ao confinamento da luz dentro do meio [12].

2.2. Revisão Histórica

Em 1968 Letokhov [4] baseado no processo de dispersão de luz em meios interestelares, considerou a possibilidade de amplificação de luz em um meio aleatório de coeficiente de absorção negativo. Isso seria possível se o livre caminho médio, l , do fóton fosse muito menor que as dimensões da amostra, L . Ele propôs que se adicionando partículas espalhadoras em um meio gasoso se conseguiria maior estabilidade na frequência da emissão. Como não haveria direção preferencial para o campo eletromagnético, a probabilidade da emissão estimulada não dependeria da direção da velocidade do átomo em movimento no gás. Em esse tipo de sistemas a frequência de emissão da radiação do sistema, não dependeria das dimensões do laser senão unicamente da frequência ressonante do meio ativo. Este tipo de realimentação foi chamado de não ressonante.

A propagação da luz em um meio fortemente espalhador pode ser descrito como um caminho aleatório percorrido pelos fótons cuja direção após cada espalhamento é governada pelas leis da probabilidade. Neste caso, é possível considerar que a evolução espacial e temporal dos fótons dentro da amostra pode ser descrita teoricamente por uma equação de difusão. Letokhov [4] considerou o caso em que a emissão de fótons dentro do meio espalhador é uniforme, para incluir o ganho fez a inversão do sinal dos termos de perda na equação de difusão.

Em 1986 Markushev e colaboradores [13] reportaram emissão estimulada a partir de uma amostra composta de pó de molibdato-lantânio-sódio dopado com neodímio (Nd^{3+}) sob bombeamento ressonante a baixa temperatura (77 K). Quando a intensidade do bombeamento excedia o limiar, o espectro de emissão do Nd^{3+} mostrava uma única linha correspondente à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ do Nd^{3+} ($\lambda = 1066 \text{ nm}$). Também foi observado que a duração do pulso de emissão sofria uma diminuição de aproximadamente quatro ordens de grandeza respeito do pulso emitido a intensidades abaixo do limiar. Posteriormente foi mostrado pelo mesmo grupo [14], que o comprimento de onda da emissão estimulada podia ser sintonizada mudando-se a concentração tanto do cristal como do neodímio.

Em 1994 Lawandy e seu grupo [15] mostraram que a presença de espalhadores dentro de um meio de ganho sem cavidades mudava radicalmente a natureza da radiação emitida pelo meio. Uma extraordinária redução na largura de linha e uma enorme intensificação da emissão quando comparada com a fluorescência foi observada. A presença de um limiar de energia de bombeamento bem definido foi indicação da existência de algum mecanismo tipo laser dentro do sistema. Lawandy patenteou este descobrimento com o nome de Laser Paint.

O sistema usado por Lawandy foi uma solução de corante rodamina 640 perclorada diluída em metanol contendo nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). O sistema foi bombeado opticamente por um laser pulsado Nd:YAG. As partículas espalhadoras de TiO_2 tinham diâmetro médio de ~ 250 nm. Neste sistema as partículas de TiO_2 foram consideradas como agentes espalhadores passivos responsáveis unicamente pela realimentação do sistema. Acima do limiar a largura de linha do espectro de emissão se reduzia drasticamente de 70 nm para 4nm, a duração dos pulsos emitidos sofriam uma redução de 4 ns para 100 ps.

É importante notar, que embora os experimentos de Lawandy [15] e Markushev [13, 14] aparentemente são similares, existe entre eles uma diferença que vale a pena destacar. No caso do pó de cristal dopado com Neodímio, o ganho laser encontra-se nas mesmas partículas, entanto que no trabalho de Lawandy não há evidencia que o ganho se encontre nas partículas de TiO_2 e sim no corante usado. O fato de existir um limiar para a ação laser neste tipo de sistemas sugere a existência de um mecanismo de realimentação. O espectro de emissão relativamente largo, a relativas baixas energias, e as características do mesmo acima do limiar indicam que a realimentação é insensível à frequência ou não ressonante. Em um coloide como o usado por Lawandy, o mecanismo de realimentação baseado em alguma ressonância dependente da morfologia da partícula fica sem efeito, pois o ganho está fora do espalhador e os espalhadores são muito pequenos como para servir morfologicamente de ressonadores.

Também em 1994, Sha e colaboradores [16] mostraram experimentalmente que para relativas baixas concentrações de corante e de espalhadores, o limiar requerido para a ação laser era maior. Foi encontrado que o limiar era reduzido em mais de duas ordens de grandeza quando a densidade de espalhadores era

incrementado de 5×10^9 para $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, a concentração do corante foi fixada em $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Resultados posteriores mostraram que existia uma forte dependência entre o limiar e o caminho livre médio de transporte [17, 18, 19]. Essa dependência indicava que a realimentação do sistema estava diretamente relacionada com a força do espalhamento dos fótons dentro da amostra, quantificada pela seção de choque de espalhamento.

Estudos mais recentes sobre laser aleatório mostram que é possível ter realimentação coerente. Nesse contexto, os estudos realizados por H. Cao [20] em nanopós de óxido de zinco mostram a aparição de picos de emissão muito estreitos ($\sim 0.3 \text{ nm}$) localizados dentro da principal banda de emissão. Estes picos seriam consequência do confinamento dos fótons dentro de um caminho fechado dentro da amostra. Como este tipo de laser aleatório está fora do alcance dessa tese, encorajamos ao leitor ler a excelente revisão feita por H. Cao em [21] e também o trabalho publicado por Wiersma em [12], e as referências que nelas aparecem.

2.3 Mecanismos responsáveis da emissão laser em sistemas sem cavidade

Existem diferentes mecanismos físicos que podem estar envolvidos no fenômeno de emissão laser sem a necessidade de uma cavidade. Estes mecanismos dependem da densidade de espalhadores, concentração de corante da intensidade do bombeamento e outros. Sfez e Kotler [22] dividem estes mecanismos em dois tipos: (i) mecanismos coerentes, nos quais as características mais relevantes se originam do comportamento coerente da excitação e (2) mecanismos de

amplificação, nos que a relevância do sistema se origina dentro do meio de ganho.

Entre os mais relevantes são considerados os seguintes:

2.3.1. Superradiação e superfluorescência

Os fenômenos de superradiação e superfluorescência trabalham cooperativamente e têm sua origem na emissão espontânea de moléculas excitadas pelo bombeamento [23, 24] (superradiação) como naquelas excitadas pelo campo emitido pela amostra [24,25] (superfluorescência). Por causa desse comportamento cooperativo, a intensidade destes dois fenômenos cresce como N^2 , onde N representa o número de moléculas excitadas. Se estes efeitos fossem os responsáveis pela intensificação da emissão, o gráfico da intensidade de emissão versus o bombeamento deveria mostrar uma dependência parabólica, porém isso não acontece e a dependência é linear. Adiantando aqui um dos nossos resultados experimentais, na Fig. 2.2 observamos que existe uma dependência linear entre o pico de emissão de um laser aleatório e a energia de bombeamento. Por tanto, os efeitos de superradiação e superfluorescência ficam descartados como possíveis responsáveis do fenômeno de laser aleatório.

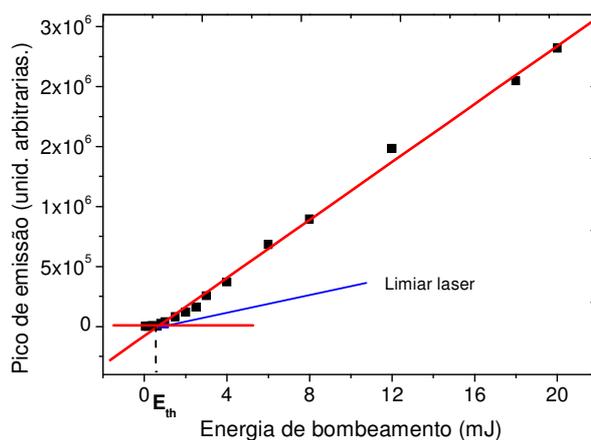


Fig. 2.2. Pico de emissão de um sistema laser aleatório em função da intensidade de bombeamento. A concentração da solução coloidal é $C = 1 \times 10^{-3}$ mol de rodamina B diluída em metanol e a densidade de espalhadores (TiO_2) foi de $N = 6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

2.3.2. Redirecionamento da amplificação da emissão espontânea (ASE)

Wiersma [26] argumentou que o fenômeno observado por Lawandy em [15], consistiria em um redirecionamento da amplificação da emissão espontânea (ASE) para o detector devido á presença dos espalhadores. A ASE é um mecanismo muito intenso, quando ocorre em lasers de corante é prejudicial para o ótimo desempenho do laser devido a sua falta de coerência. Esta ASE possui pontos em comum com a emissão laser tal como estreitamento espectral da emissão, mostra também um limiar laser e alta amplificação da luz emitida (quando comparada com a fluorescência) para certo comprimento de onda de emissão específico. Como a ASE faz uso unicamente de um efeito para a ação laser, a amplificação de luz, e não utiliza nenhum sistema de realimentação, as características da emissão dependem exclusivamente das propriedades do

ganho: forma geométrica da região bombeada, comprimento de ganho, etc. Por exemplo, o comprimento de onda da ASE é determinado unicamente pelas propriedades do meio de ganho: A ASE ocorre quando o ganho é máximo, o qual pode ser determinado a partir do espectro de fluorescência a relativa baixa energia de bombeamento.

O efeito ASE se desenvolve preferencialmente na direção da trajetória mais longa dentro do meio de ganho e possui um crescimento exponencial com a distância viajada dentro do meio. No estudo realizado por Sfez e Kotler [22] em uma solução de contendo corante laser sem espalhadores, o diâmetro do feixe foi de 2.5 mm, e o comprimento de penetração do bombeamento foi calculado ser menor que 1 mm, a região de ganho tinha a forma de um disco paralelo às paredes frontais da célula. Tendo em conta a propagação preferencial da ASE, ela se deveria propagar na direção paralela às paredes da célula onde os caminhos são maiores. (ver Fig. 2.3). O detector foi direcionado para coletar a luz emitida nas paredes frontais da célula, quando o detector foi colocado nas laterais da célula não foi detectada nenhuma luz emitida vindo desses lados. Consequentemente, ASE não foi detectada em um colóide contendo corante sem nanopartículas espalhadoras. A presença dos espalhadores modificaria o sistema, pois a ASE seria espalhada em todas as direções e um forte sinal pode alcançar o detector localizado perto das paredes frontais da amostra.

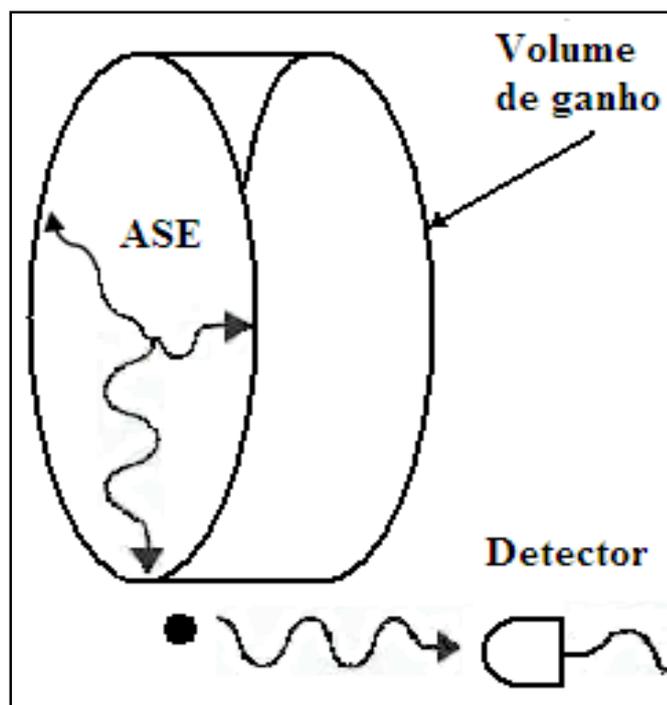


Fig. 2.3. Esquema da propagação da ASE nos experimentos relatados em [22], o disco representa a região de ganho onde a difusão da ASE acontece na direção paralela às paredes frontais da célula. A presença do espalhador redireciona à ASE para o detector.

Como a presença da ASE pode ser detectada a um valor máximo do ganho. O maior sinal da ASE deveria ser detectado quando a fluorescência do corante possuir um valor máximo. Para checar essa possibilidade Sfez e Kotler [22], gravaram os espectros de fluorescência de rodamina 610 e rodamina 6B em solução para concentrações entre 3.1×10^{-2} M até 1.5×10^{-6} M sem a presença de espalhadores. Eles encontraram que a intensidade máxima da fluorescência acontecia para uma concentração de corante de 1.5×10^{-4} M, para concentrações maiores o sinal era menos intenso e apresentava um deslocamento para o vermelho que eles atribuíram à reabsorção. Em outro conjunto de experimentos, os autores acima mencionados também fizeram uma varredura na densidade de espalhadores (partículas de TiO_2 de 360 nm de diâmetro médio) para as diferentes concentrações de corante com a finalidade

de determinar a densidade de espalhadores onde a intensidade da luz emitida era máxima. Eles encontraram que o melhor desempenho do sistema laser aleatório acontecia para a densidade de espalhadores de 1.6×10^{11} partículas/cm³ e para a concentração de corante de 1.5×10^{-3} M. A partir dos seus resultados, eles argumentaram que se o redirecionamento da ASE era a responsável pela alta eficiência da emissão, o efeito laser deveria ser muito mais evidente quando a fluorescência da solução de corante sem espalhadores é a mais intensa, que nesse estudo foi de 1.5×10^{-4} M. Porém as maiores eficiências na emissão das amostras contendo espalhadores foram encontradas serem a concentrações de $\sim 10^{-3}$ M (nessas concentrações a fluorescência da solução de corante puro é menor que às concentrações de $\sim 10^{-4}$ M.). A conclusão final foi que a ASE, por si própria, não pode explicar os resultados observados em sistemas laser aleatórios.

2.3.3. Microcavidades

O meio espalhador em um laser aleatório pode ser considerado como constituído por um conjunto muito grande de microcavidades, cada uma delas formada a partir de duas ou mais unidades espalhadoras. Dependendo da densidade e da seção de choque dos espalhadores, se um fóton incidir dentro de uma dessas cavidades existe certa probabilidade dele permanecer na cavidade por algum período de tempo. O comprimento de tais cavidades depende da densidade de espalhadores no meio. Se a distribuição espacial dos espalhadores for homogênea, todos eles se encontrarão envolvidos em ao menos uma dessas microcavidades. Dessa forma, existirá um grande número de microcavidades formando um subconjunto específico entre todos os

possíveis caminhos fechados dos fótons emitidos. Para este tipo especial de microcavidades os fótons experimentarão ação laser.

A maioria dos experimentos sobre lasers aleatórios é realizado usando-se o bombeamento na região do visível e o tamanho dos espalhadores é abaixo de 300 nm. Em consequência, o espalhamento que os fótons experimentam pode ser considerado como sendo tipo Rayleigh (o tamanho das partículas é menor que o comprimento de onda). Nesse regime de espalhamento a intensidade de luz dispersada depende de λ^{-4} , e o processo de espalhamento é mais intenso a comprimentos de onda menores do que a comprimentos de onda maiores. Fazendo o paralelo com espelhos refletores, as microcavidades seriam mais refletivas para comprimentos de onda maiores. Acima do limiar, o comprimento de onda é deslocado para o azul, esse fato experimental é compatível com os experimentos em estes sistemas.

Para estudar a formação de microcavidades em lasers aleatórios, os autores da ref. 10 fixaram concentração de corante, e coletaram os espectros de emissão variando a densidade de espalhadores. Eles dividiram o seu análise em baixas e altas energias de bombeamento. A baixas energias de bombeamento e em soluções de corante sem espalhadores, a profundidade de penetração do feixe é dado pelo comprimento de absorção l_a , se partículas espalhadoras são adicionadas na solução essa profundidade é reduzida e governada pela expressão $(l_a l_t / 3)^{1/2}$, onde l_t é o livre caminho médio de transporte. Como a região bombeada menor, para baixas energias de bombeamento, o efeito na fluorescência é um alargamento espectral e uma diminuição na altura no pico de emissão. Se a energia de bombeamento for relativamente alta e a densidade

de espalhadores for baixa, a distância entre eles é grande tanto que a probabilidade de o fóton encontrar um caminho fechado é muito baixa e a maioria dos fótons abandona o meio sem sofrer amplificação (a probabilidade de espalhamento de um espalhador para outro varia com d^{-2} , onde d é a distancia entre os espalhadores), e a ação laser não acontece. Quando a distância entre os espalhadores é reduzida, a probabilidade de confinamento dos fótons cresce e o processo de amplificação se fortalece até atingir certo valor onde a ação laser ocorre. Deve-se notar que o número de moléculas participantes do processo laser dentro da cavidade decai segundo a separação entre os espalhadores vai se reduzindo até atingir certo valor em que o número de moléculas presentes não é suficiente para suportar a ação laser. Existem então valores ótimos tanto para a concentração de corante como para a densidade de espalhadores nos que o limiar laser é mínimo. Este mecanismo pode ser usado para explicar a existência de uma ótima concentração de corante onde a largura de linha é mínima e a intensidade da emissão é máxima. À luz dos resultados obtidos e [22], o valor ótimo da concentração de corante para a ação laser (solução contendo espalhadores) não caça com o obtido para a fluorescência (solução sem espalhadores). Portanto, a regular reabsorção de fótons pelo corante e a formação de agregados não seria suficiente para explicar os resultados experimentais. Finalmente, deve-se notar que o corante é responsável pelo ganho e os espalhadores são os responsáveis pelas dimensões das cavidades.

2.3.4. Amplificação da emissão espontânea com realimentação óptica

O mecanismo explicado no item anterior envolve amplificação de luz sem a necessidade de se ter uma cavidade fechada. Tendo em conta densidade de espalhadores e o tamanho do percurso do fóton no meio de ganho, Sfez e Kotler [22] propuseram a existência de dois regimes:

- a) Para altas densidades de espalhadores (a distância entre os espalhadores é menor que o comprimento de onda de excitação). A distância entre espalhadores é pequena e probabilidade de confinamento do fóton a um percurso fechado é alta e a probabilidade do fóton escapar de uma determinada região do meio de ganho é pequena. Caminhos fechados compridos com retorno do fóton ao primeiro centro espalhador podem também se encontrados dentro do meio, no chamado regime de microcavidade. Este regime é próximo do regime de pré-localização onde efeitos de coerência são esperados.
- b) Para baixas densidades de espalhadores, a distância entre os espalhadores é grande, a probabilidade do fóton escapar de uma determinada região é alta e os fótons podem percorrer longos caminhos dentro do meio sem sofrer espalhamento. Este regime é favorável para a ASE, pois a amplificação de fótons não se baseia em percursos fechados senão na propagação através de grandes distâncias dentro do meio de ganho sem espalhamento. Neste regime, o papel do espalhador é proporcionar caminhos relativamente longos para os fótons dentro do meio de ganho. Este regime foi denominado de ASE com realimentação óptica (OFASE), o mecanismo difere da ASE

comum no fato que os espalhadores possuem um papel ativo na amplificação. Neste regime, fótons de comprimentos de onda menores experimentam caminhos mais longos do que fótons de comprimentos de onda maiores, pois o espalhamento é tipo Rayleigh e favorece a emissão de fótons a comprimentos de onda menores, como consequência o pico da emissão do laser aleatório é deslocado para o azul respeito do pico de fluorescência.

Devido ao grande número de espalhadores, as propriedades de coerência da emissão são suprimidas e na existência de microcavidades é difícil distinguir entre os dois efeitos (ASE e OFASE). Não obstante, como o efeito de microcavidade envolve um grande número de espalhamentos para o fóton durante todo o seu percurso dentro do meio de ganho, as perdas e o limiar para a ASE seriam maiores do que na OFASE.

Por último, Sfez e Kotler [22] com a finalidade de entender melhor os mecanismos ocorrentes no laser aleatório, desenvolveram uma técnica de mapeamento fazendo uma varredura da intensidade de emissão em função tanto da concentração de corante como da densidade de espalhadores. O mapa da concentração de corante versus densidade de espalhadores mostrava diversas ilhas de intensidades diferentes, possivelmente originadas por distintos mecanismos físicos envolvidos no processo, como por exemplo, a existência de microcavidades de diferentes tamanhos grandes e pequenas, dependentes da densidade de espalhadores.

2.4. Modelo para o laser aleatório

Geralmente, quando um o feixe de bombeamento incide em uma amostra, a região de amplificação tem a forma de um disco. A espessura desse disco é determinada pela profundidade de penetração L do feixe bombeamento dentro da amostra e pela área de bombeamento cujo diâmetro é dado pelo spot do feixe incidente.

Balachandran e colaboradores [27] propuseram um modelo baseado nas equações de taxa para um laser na configuração tipo anel para explicar e modelar teoricamente um sistema laser aleatório. A geometria do sistema é mostrada na Fig. 2.4. Eles quantificaram o mecanismo de realimentação do sistema usando simulações Monte Carlo para simular a caminhada aleatória dos fótons no meio constituída por duas regiões: uma região de perdas representada pelos aos redores (volume V_2) e uma região de amplificação (volume V_1). O volume V_1 possuía um coeficiente de ganho homogêneo e tinha a forma de um disco fino de raio R e profundidade H . Nesse modelo existe uma transferência radiativa entre a região de ganho e aos redores que permanecem não ou fracamente excitados. A profundidade H foi quantificada pela expressão

$$H = 3 \sqrt{\frac{l_t}{3\alpha_p}} \quad (2.1)$$

onde l_t é o comprimento de transporte e α_p é o coeficiente de absorção.

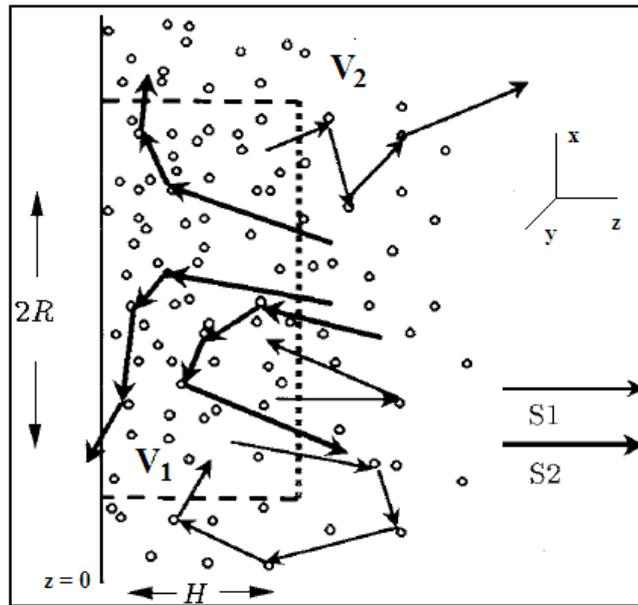


Fig. 2.4. Representação pictórica do processo de espalhamento múltiplo em um laser aleatório, segundo o modelo apresentado por Balachandran e Lawandy [27]. O volume de ganho é identificado pelo volume V_1 e aos redores é representado pelo volume V_2 , a direção de propagação do feixe de bombeamento é o eixo z .

O limiar laser foi obtido da seguinte forma: Primeiro um conjunto de fótons (S_1 na Fig. 2.4) foi lançado em direções randômicas e desde posições aleatórias na interfase entre o volume de ganho e aos redores ($z = H$). A probabilidade de retorno (R_1) dos fótons para o volume de ganho foi calculado. Os mecanismos de perda, neste caso, foram a absorção de fótons pelos aos redores (volume V_2) e o espalhamento fora do meio. Outro grupo de fótons (S_2 na Fig. 2.4) foi lançado dentro do volume de amplificação (V_1) e a probabilidade de escape (R_2) dos fótons para o volume V_2 como também o livre caminho médio de transporte L foram calculados. O mecanismo de perda nesta geometria foi a quantidade de fótons espalhados fora do meio. O limiar nesta geometria é determinado pela condição de estado estacionário

$$R_1 R_2 e^{\gamma_{th} L} = 1 \quad (2.2)$$

Esta condição é idêntica á condição do limiar no laser na configuração de anel. Porém em um laser convencional existe uma segunda condição $kL = 2\pi n$ que determina as frequências de oscilação na cavidade e conseqüentemente a frequência da emissão laser. No meio espalhador esta condição pode ser ignorada, pois a realimentação é difusa e não ressonante, pois não existem modos discretos e sim um quase-contínuo de modos, todos com a mesma probabilidade de serem amplificados. A única exigência para a ação laser é que a luz retorne ao meio de ganho e não necessariamente a sua posição original. De fato, no regime difusivo a probabilidade de a luz emitida retornar à sua posição original é muito pequena que os efeitos de interferência são geralmente desprezados. Por estes motivos esta emissão é chamada de emissão laser com realimentação não ressonante ou realimentação incoerente.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

Limiar de um laser aleatório em função da concentração do meio de ganho e da densidade de espalhadores.

3.1. Introdução

Como foi dito nos capítulos anteriores, a ação laser ocorre quando ganho balança as perdas no sistema, isso acontece quando os fótons emitidos espontaneamente estimulam a emissão de um ou mais fótons antes destes abandonarem o meio ativo. No laser convencional, o limiar especifica a intensidade do bombeamento onde o ganho para um dado modo de oscilação equipara as perdas no ressonador. Determinar o limiar em um laser aleatório não é tão simples. Estudos experimentais mostram que no laser aleatório existe também um ponto bem definido para a intensidade de bombeamento onde as características espectrais experimentam mudanças drásticas. O valor dessa intensidade de bombeamento onde esses câmbios ocorrem é chamado de limiar para o laser aleatório, e pode ser determinado a partir de um gráfico da emissão em função da energia de bombeamento (ver Fig. 2.2 do capítulo anterior). Outra maneira muito mais eficaz é fazendo uma varredura na largura espectral em função da energia de bombeamento como mostrado na Fig 3.1. A diferença do que acontece no laser

convencional, no laser aleatório o limiar não está associado ao ponto onde a luz gerada no volume de ganho é maior que a luz perdida por difusão fora dele. O múltiplo espalhamento faz que a emissão de luz na amostra e para um dado valor de energia de bombeamento, não existe forma eficiente de quantificar com exatidão a quantidade de luz perdida ou que permanece no volume de ganho favorecendo a amplificação.

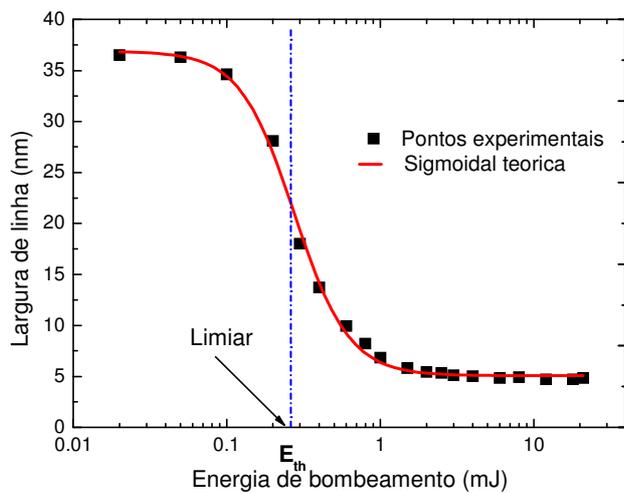


Fig. 3.1. Gráfico semi-logarítmico da largura de linha em função da energia de bombeamento para uma amostra típica usada nas nossas experiências. Os pontos experimentais são ajustados a uma curva Sigmoide e o limiar laser é determinado a partir do ponto médio da curva.

Nas nossas experiências usamos o segundo método para determinar o limiar de nossas amostras porque o consideramos mais exato, pois os pontos experimentais em um gráfico mostrando a largura de linha versus energia de bombeamento apresentam menos flutuações, pois devido ao fato do laser de bombeamento ser pulsado e o detector fazer média da luz coletada, podem ocorrer grandes flutuações no pico de emissão da intensidade medida. Essas flutuações não afetam a largura de linha da emissão, pois ela depende da intensidade do bombeamento que incide na amostra e não da intensidade coletada pelo detector.

Os dados espectrais se ajustam muito bem a uma curva teórica chamada Sigmoidal ou curva S, esta curva é muito usada em farmacologia, biologia e outras áreas da ciência, se caracteriza por um crescimento (decaimento) quase exponencial no início, logo segundo a saturação acontece o crescimento (decaimento) é lento até finalmente se deter (ver Fig. 3.1).

Existe um de grande interesse a redução do limiar em lasers aleatórios. A densidade de espalhadores e a concentração de corante são dois componentes muito importantes em esses sistemas, e sua influência no limiar e nas características da emissão resultante devem ser estudadas com bastante detalhe, pois estes podem ser facilmente manipulados com a finalidade de aumentar a eficiência da emissão laser. A concentração do corante e a densidade de espalhadores são grandezas macroscópicas que estão diretamente associadas a duas grandezas microscópicas: o caminho de transporte l_t e o comprimento de absorção l_a , respectivamente. Outros fatores geométricos como diâmetro do feixe de bombeamento [28] e a forma do volume de ganho [29] também influenciam no limiar de um laser aleatório.

A seguir, e até o final deste capítulo iremos analisar a influência da concentração de corante e da densidade de espalhadores no limiar do laser aleatório usando amostras preparadas no nosso laboratório.

3.2. O experimento

A motivação para realizar esta experiência foi o resultado teórico para a dependência do limiar laser em função da densidade de espalhadores obtido através de simulação computacional por Pinheiro e Sampaio [30]. Esses autores

demonstraram que o limiar para um laser aleatório em função da densidade de espalhadores para um sistema tridimensional (3D), segue uma lei de potencia da forma $N^{-2/3}$, sendo N a densidade de espalhadores presentes no sistema.

Com o objetivo de verificar aquele resultado, decidimos fazer uma pesquisa experimental minuciosa do limiar fazendo um estudo sistemático usando uma serie de amostras preparadas no nosso laboratório. As amostras consistiram de soluções coloidais do corante rodamina B (fornecida pela Exciton) contendo nanopartículas de TiO_2 (compradas da Du Pont) de diâmetro médio de 250 nm. O solvente usado para diluir o corante foi metanol de 99% de pureza (fornecido pela Sigma-Aldrich). Preparamos treze amostras contendo diferentes densidades de espalhadores na faixa de 10^9 e 10^{12} partículas/cm³. Para estas densidades de partículas espalhadoras, o valor de kl_t (k é o número de onda da luz emitida pela amostra) permaneceu aproximadamente entre 35000 e 64 (ver Tabela 3.1). Usando esses valores de kl_t , nós nos asseguramos estar trabalhando no regime de difusão ($kl_t > 1$). Os valores de l_t foram obtidos por meio de simulações Monte Carlo usando a teoria de Mie, o comprimento de penetração ou comprimento de amplificação L_a foi calculado usando a expressão

$$L_a = \sqrt{l_a l_t / 3} \quad (3.1)$$

O comprimento de absorção l_a foi obtido através de medidas de absorbância em soluções contendo unicamente o corante, os valores de L_a e de l_a são listados nas tabelas 3.2 e 3.3 respectivamente.

Tabela 3.1. Valores do comprimento de transporte l_t e de kl_t para as amostras usadas nesta experiência.

Amostras	N (cm⁻³)	l_t (μm)	kl_t
1	3,06E09	2,85E+03	3,36E+04
2	9,20E+09	9,47E+02	1,12E+04
3	1,53E+10	5,69E+02	6,72E+03
4	3,06E+10	2,85E+02	3,36E+03
5	9,20E+10	9,47E+01	1,12E+03
6	1,53E+11	5,69E+01	6,72E+02
7	2,14E+11	4,07E+01	4,81E+02
8	3,06E+11	2,85E+01	3,36E+02
9	6,11E+11	1,43E+01	1,68E+02
10	9,20E+11	9,47E+00	1,12E+02
11	1,20E+12	7,26E+00	8,57E+01
12	1,53E+12	5,69E+00	6,72E+01
13	1,83E+12	4,76E+00	5,62E+01

Tabela 3.2. Comprimento de amplificação L_a as amostras usadas nesta experiência.

Amostras	N (cm ⁻³)	L_a (μm)				
		10 ⁻⁵ M	3 × 10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	3 × 10 ⁻⁴	10 ⁻³
1	3,06E09	3402,5	1964,2	1075,9	620,8	340,2
2	9,20E+09	1962,3	1132,8	620,5	358	196,2
3	1,53E+10	1521,6	878,4	481,2	277,6	152,2
4	3,06E+10	1075,9	621,1	340,2	196,3	107,6
5	9,20E+10	620,5	358,2	196,2	113,2	62
6	1,53E+11	481,1	277,7	152,1	87,8	48,1
7	2,14E+11	406,8	234,8	128,7	74,2	40,7
8	3,06E+11	340,2	196,4	107,6	62,8	34,1
9	6,11E+11	240,7	139	76,1	43,9	24,1
10	9,20E+11	196,2	113,3	62	35,8	19,6
11	1,20E+12	171,8	99,2	54,3	31,4	17,2
12	1,53E+12	152,1	87,8	48,1	27,8	15,2
13	1,83E+12	139,1	80,3	43,9	25,4	13,9

Tabela 3.3. Comprimento de absorção l_a para as diferentes concentrações de corante usada nesta experiência.

C (M)	1 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴ M	3 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³
l_a (μm)	12201	4066,2	1220,1	406,2	122,0

Nossas amostras foram bombeadas opticamente pelo segundo harmônico de um laser pulsado Nd:YAG emitindo em 532 nm com duração do pulso de 5 ns, sendo a taxa de repetição de 10 Hz. O diâmetro do feixe de bombeamento foi de 6 mm. A energia de bombeamento foi variada entre 5 μ J e 20 mJ. Antes de realizar as medidas experimentais as amostras foram submetidas a agitação por ultrassom por um período de 30 minutos para evitar a agregação das partículas de TiO₂, seguidamente as soluções foram depositadas em cubetas de vidro de 1 cm caminho óptico. O feixe de bombeamento sem focalização incidia em um ângulo normal à superfície da cubeta, e os espectros de emissão foram coletados sobre a mesma face da cubeta em um ângulo de aproximadamente 15° em relação à direção de incidência do feixe de bombeamento. O equipamento para a coleção dos espectros foi um espectrômetro de fibra óptica UV- VIS (Ocean Optics), tendo uma resolução de 0.7 nm.

Experimentalmente é observado que os lasers aleatórios mostram emissão bicromática para relativas altas concentrações de corante com dois picos bem definidos [15,19]. Este segundo pico atribuído à formação de agregados é uma desvantagem para a eficiência da ação laser. Sendo a agregação um efeito indesejável para os propósitos tratados neste capítulo (discutiremos a agregação e a emissão bicromática nos próximos capítulos), usamos concentrações de rodamina B entre 10⁻⁵ e 10⁻³ M. Nesta faixa de concentrações os espectros de emissão apresentam um único pico independentemente da energia de bombeamento.

3.3. Resultados e discussão

Se observarmos os valores de l_t na tabela 3.1 e de L_a na tabela 3.2, observamos que a condição necessária para a existência do processo difusão no sistema ($L_a > l_t > 1$) não é completada para valores de $N \sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$, para estes valores o regime do sistema seria sub-difusivo ($L_a, l_t \gg 1$).

A Fig. 3.2 mostra gráficos da largura de linha versus a energia de bombeamento para diferentes densidades de espalhadores. Duas concentrações do corante de rodamina B são consideradas (a) 10^{-5} M e (b) $3 \times 10^{-4} \text{ M}$. Observa-se que para baixas energias de bombeamento a largura de linha se incrementa de $\sim 35 \text{ nm}$ quando $C = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$ para $\sim 55 \text{ nm}$ quando $C = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$. Esses valores são comparáveis com a largura de linha da fluorescência, $\sim 35 \text{ nm}$ para 10^{-5} M e $\sim 55 \text{ nm}$ para $3 \times 10^{-4} \text{ M}$). Esse aumento na largura de linha é uma evidencia da formação de agregados o qual se acentua quando a concentração corante é aumentada. O alargamento espectral e conseqüentemente o processo de agregação é praticamente atenuado quando a densidade de partículas é da ordem de 10^{12} cm^{-3} como se pode ver na Figura 3.2b. A explicação para esse fato experimental é que segundo a densidade de espalhadores é aumentada, o volume de ganho é reduzido (o feixe penetra menos na amostra) e a probabilidade dos fótons emitidos serem reabsorvidos por moléculas unitárias ou por agregados decai. Simultaneamente acontece que aumentado a densidade de espalhadores, a distância entre cada espalhador l_t é reduzida, tal que entre eles há menos moléculas com a capacidade de absorver a luz gerada dentro da amostra. Quando a energia é alta a largura de linha se reduz até $\sim 5.5 \text{ nm}$ para $C = 3 \times 10^{-5}$ e até $\sim 4 \text{ nm}$ quando $C = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Esse incremento deve-se aos processos de reabsorção e reemissão e formação de agregados, processos já explicados anteriormente.

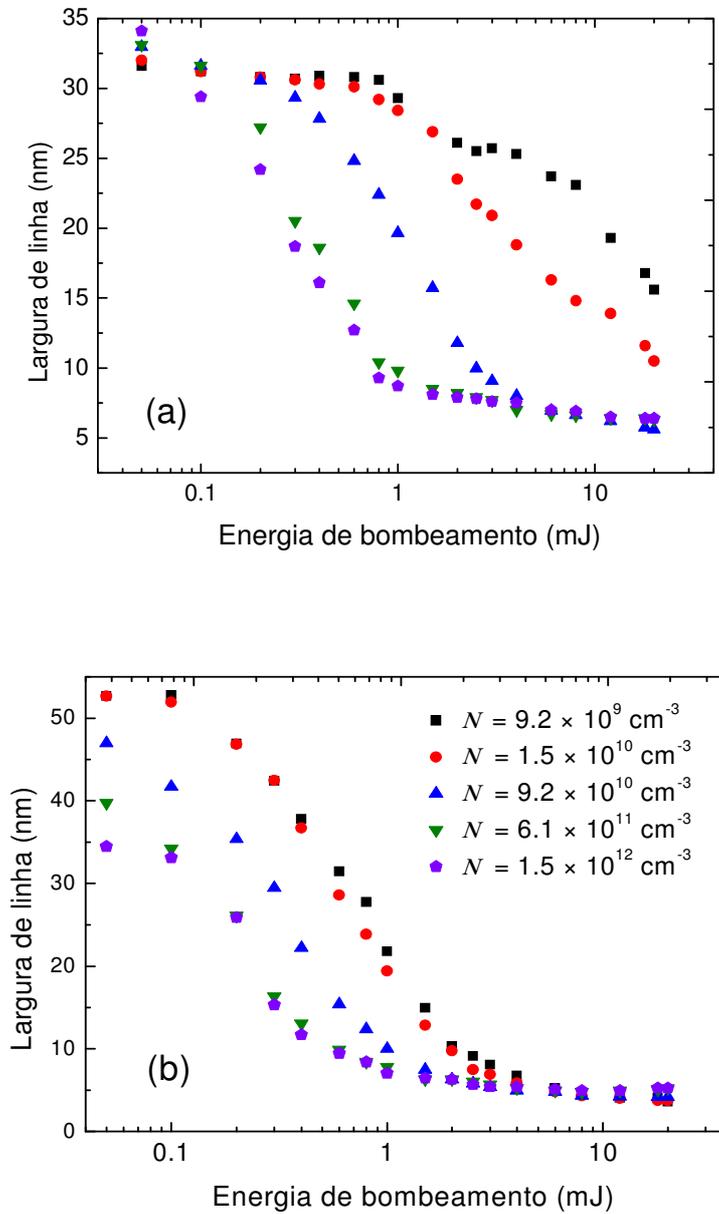


Fig. 3.2. Evolução da largura de linha em função da energia de bombeamento. São consideradas duas concentrações diferentes de rodamina B (a) $C = 10^{-5} M$. e (b) $3 \times 10^{-4} M$. Uma varredura é feita na densidade de espalhadores.

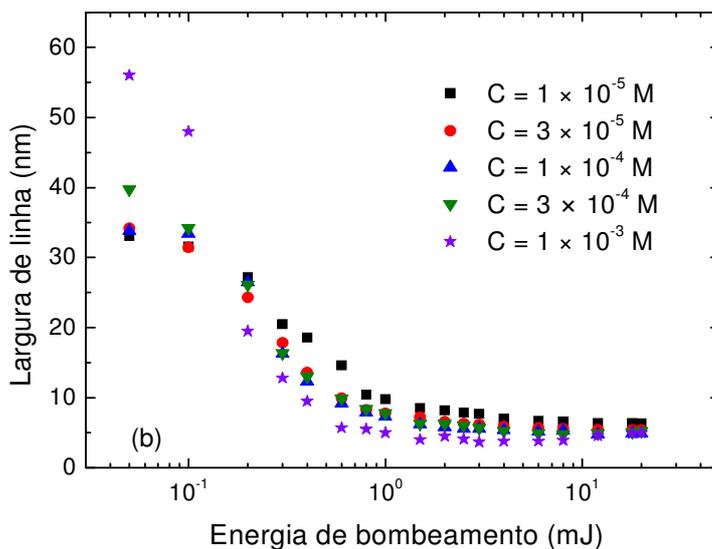
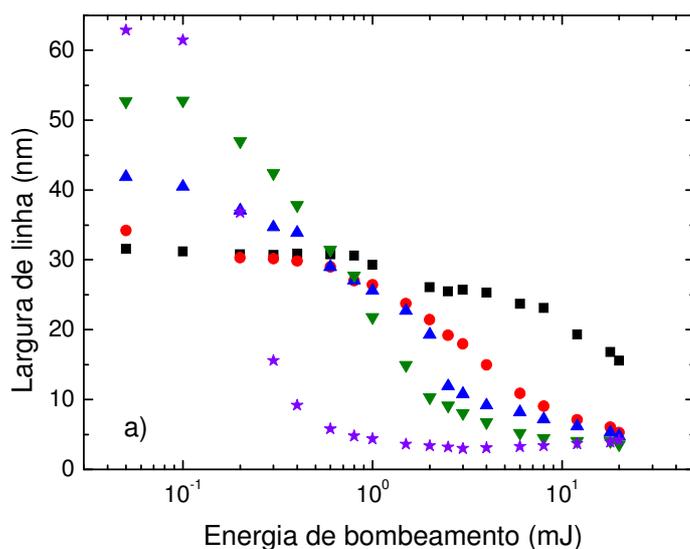


Fig. 3.3. Evolução da largura de linha em função da energia de bombeamento. A concentração de corante foi variada entre 10^{-5} e 10^{-3} M. Duas densidades de espalhadores são analisadas: (a) $9.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ e (b) $6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

A Fig. 3.3 mostra os gráficos da largura de linha em função da energia de bombeamento para diversas concentrações de corante. Duas densidades de espalhadores são analisadas (a) $9.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ e (b) $6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Podemos observar que a largura de linha de emissão para baixas energias de bombeamento sofre pouca variação quando comparamos uma a uma as curvas

das figuras 3.3a e 3.3b. Assim por exemplo, na Fig. 3.3a para a densidade de espalhadores de $9.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, a máxima largura de linha quando $C = 10^{-5} \text{ M}$ é de $\sim 32 \text{ nm}$ e quando $C = 10^{-3} \text{ M}$, a máxima largura de linha é de $\sim 64 \text{ nm}$. Nas mesmas condições de bombeamento, os resultados da Fig. 3.3b mostram que o valor máximo para a largura de linha para $C = 10^{-5} \text{ M}$ e $C = 10^{-3} \text{ M}$ é de $\sim 33 \text{ nm}$ e $\sim 67 \text{ nm}$, respectivamente. Situação similar se apresenta considerando energias de bombeamento acima do limiar, salvo quando a $C = 10^{-5} \text{ M}$. Esse resultado sugere que o aumento da largura de linha de emissão é um efeito relacionado fortemente com o aumento da concentração do corante e em menos proporção da densidade de espalhadores. Nota-se também (Fig. 3.3a e 3.3) que para energias de bombeamento bem acima do limiar e para densidade de espalhadores da ordem de 10^{11} cm^{-3} , a largura de linha converge para um valor comum de $\sim 4 \text{ nm}$ para todas as concentrações de corante. Observa-se também um ligeiro aumento na largura de linha quando o valor da energia é acima de 10 mJ , devido á degradação do corante quando exposto a essa luz muito intensa. Provavelmente algumas moléculas sofrem a quebra de ligações químicas de tal forma que perdem suas propriedades fluorescentes.

Para determinar o limiar laser seguimos o procedimento explicado no início desse capítulo e ilustrado na Fig. 3.1. Ajustamos nossos dados da largura de linha em função da energia de bombeamento a uma curva Sigmoidal, e consideramos o ponto médio dessas curvas como o limiar para o nosso laser aleatório. Como nós usamos cinco concentrações diferentes de rodamina B, obtivemos cinco conjuntos de pontos para o limiar em função da densidade de espalhadores que são mostrados no gráfico log-log da Fig. 3.4.

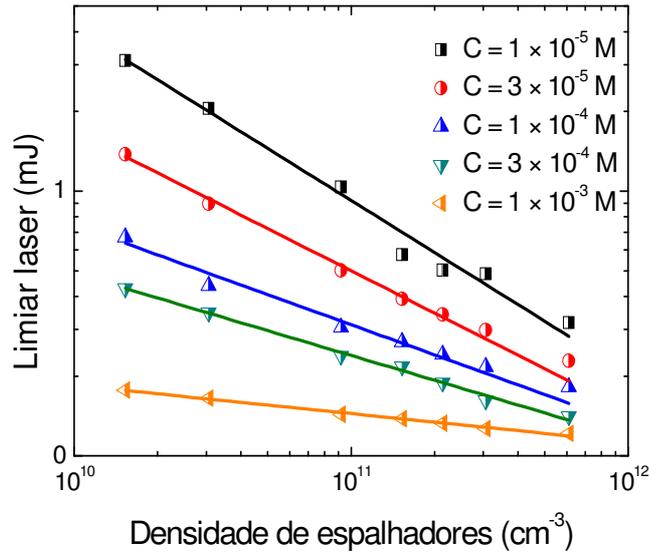


Fig. 3.4. Mudança do limiar laser em função da densidade de espalhadores para cinco concentrações de rodamina B. Observa-se claramente uma diferença na inclinação das curvas correspondentes a diferentes concentrações de corante.

Com a finalidade de comparar os nossos resultados com os obtidos teoricamente em [30], cada conjunto de dados mostrados na da Fig. 3.4 (correspondendo a cinco diferentes concentrações de corante) foram ajustados a uma lei de potência segundo a equação (3.2), e os resultados são apresentados na tabela 3.4

$$\text{Limiar} \propto N^{-\alpha} \quad (3.2)$$

Como observado na Fig. 3.4 a dependência do limiar segue uma lei de potência sujeita à equação (3.2), porém o valor do expoente varia com a concentração de corante sendo mais negativo segundo a concentração vai diminuindo, o seu valor se aproxima de $-2/3$ para baixas concentrações $\sim 10^{-5}$ M (ver tabela 3.4).

Tabela 3.4 Valores do expoente α da equação (3.2)

Concentração de Rodamina B (M)	Expoente α
1×10^{-5}	0,647
3×10^{-5}	0,622
1×10^{-4}	0.458
3×10^{-4}	0.365
1×10^{-3}	0.130

Usando os dados da tabela 3.4 fazemos um gráfico do valor do expoente α em função da concentração do corante e ajustamos esses dados uma curva empírica da forma

$$\alpha = \frac{-2/3}{1+C/C_0} \quad (3.3)$$

onde C_0 é um parâmetro de ajuste (ver Fig. 3.5). Nós verificamos que existe uma boa concordância entre os valores de α obtidos a partir dos dados experimentais e os valores calculados a partir da equação empírica (3.3) Essa equação também mostra que o expoente da lei de potencia se aproxima de $-2/3$ quando a concentração de corante tende para zero. Experimentalmente, nós obtivemos um valor de 0,647 para o expoente α , esse valor é bem próximo de $-2/3$ quando a de concentração de corante é 10^{-5} M. Na equação (3.3), se a concentração de corante é igual a C_0 o expoente da lei de potencia é $-1/3$ o que corresponde a uma concentração de corante de 2.9×10^{-4} M.

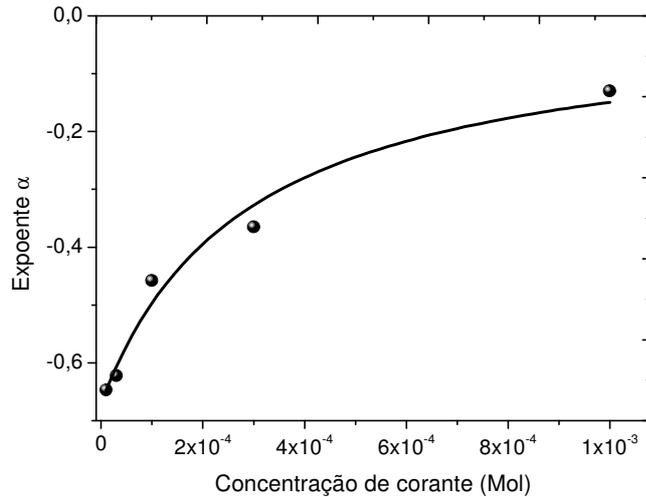


Fig. 3.5. Dependência do expoente α com a concentração de corante, o ajuste foi feito usando a equação (3.3).

Lembramos ao leitor, que a lei de potencia para o limiar laser derivada por Pinheiro e Sampaio [30] foi obtida sob a suposição de que o ganho se encontrava uniformemente distribuído dentro de um sistema tridimensional, N partículas espalhadoras estavam contidas em um cubo de lado L no qual incidia uma onda plana. Na aproximação dipolar, eles consideram cada partícula espalhadora como um dipolo pontual (dipolos cujas dimensões são menores que o comprimento de onda) oscilando com certa frequência ωk e possuindo momento dipolar dk , usando equações de propagação de ondas sendo dispersas aleatoriamente por estes dipolos elétricos, eles calcularam a taxa de decaimento de todos os modos se propagando dentro da amostras, e argumentam que o limiar seria determinado pelo modo que apresentasse uma menor taxa de decaimento. Um detalhe importante deste modelo é que a densidade óptica de espalhadores (N/λ^3) era mantida constante, e o número de partículas era alterado. Isso equivalia a variar o tamanho do sistema, ou seja, o tamanho do cubo era modificado de tal forma a conservar a densidade óptica constante. Esses resultados obtidos representam

uma aproximação ideal onde a onda plana é isotropicamente espalhada pelos dipolos pontuais com certa distribuição de frequências. Considerar o limiar como associado ao modo de menor taxa de decaimento implica a suposição que o maior confinamento dos modos (maior tempo de residência) dentro da amostra resulta em uma maior amplificação de tal forma que as perdas através das fronteiras do sistema podem ser balançadas pelo ganho produzido no interior. Acreditamos que um modelo teórico mais realístico deve ser feito, um modelo onde se tenha em conta, além do espalhamento múltiplo, a influência de outros processos como a reemissão e reabsorção e presença de agregados cujas influências nas propriedades espectrais deste tipo de sistemas são muito importantes como veremos a continuação. O fato de nossos resultados concordarem muito bem com os obtidos na referência [30], isto é, quando a concentração de corante é baixa ($\sim 10^{-5}$ M.) implica que este resultado teórico é válido só quando a concentração do meio de ganho é tal que não envolve processos além dos dominados pelo espalhamento múltiplo, para concentrações médias e altas os processos dominantes são os de reabsorção e a formação de agregados moleculares.

3.4. Conclusões e perspectivas

Temos realizado um estudo metuculoso da redução da largura de linha de emissão de soluções de rodamina B diluída em metanol contendo nanopartículas espalhadoras de TiO_2 . A influência tanto da concentração de corante como da densidade de espalhadores foi tomada em conta, foi encontrado que o limiar laser obedece a uma lei potencia e que o expoente dessa lei de potencia varia com a concentração de corante sendo mais negativa e tende para $-2/3$ segundo a concentração vai para zero. Este resultado é novo, pois para nosso para nosso

conhecimento, não existe na literatura um estudo tão completo como o nosso. A ideia de se realizar simulações ou cálculos numéricos onde se leve em conta explicitamente não somente a densidade de espalhadores senão também a concentração do corante (meio de ganho) fica aberta á comunidade de pesquisadores.

CAPÍTULO 4

Influência da agregação molecular e dos processos de reemissão e reabsorção na emissão do laser aleatório

4.1. Introdução

A agregação molecular é um processo que consiste na auto-associação de moléculas devido principalmente a forças atrativas do tipo van der Waals, e pode ocorrer em corantes em solução ou na interface líquido-sólido. Os agregados em solução exibem grandes mudanças nos espectros de absorção e emissão quando comparados com os espectros obtidos a partir de soluções que contêm unicamente espécies monoméricas. Em corantes laser em solução, os processos de agregação são bastante frequentes e tem sido observados em rodaminas, coumarinas e outros [31, 32, 33]. Por exemplo, em coloides contendo rodamina B em solução aquosa se observa mudanças nos espectros de absorção com o aumento da concentração (ver Fig. 4.1), a agregação provoca um decaimento no pico principal de absorção e o surgimento de um pico secundário deslocado a altas energias (correspondente a um menor comprimento de onda). A característica principal desses espectros é que apresentam um ponto comum correspondente a um comprimento de onda específico onde confluem todas as curvas da absorvidade molar, este fato acontece só para concentrações de corante moderadas ($< 5 \times 10^{-3}$ M.). Em espectroscopia este ponto é chamado de isobéstico e é atribuído à formação de

agregados, especificamente dímeros. Quando a concentração é alta o ponto isobéptico é perdido, esse fato estaria indicando a presença de agregados de maior ordem como trímeros [34, 35]. Pode-se afirmar então, que os espectros de absorção observados a altas concentrações de corante são, na verdade, a convolução da absorção de todos esses agregados.

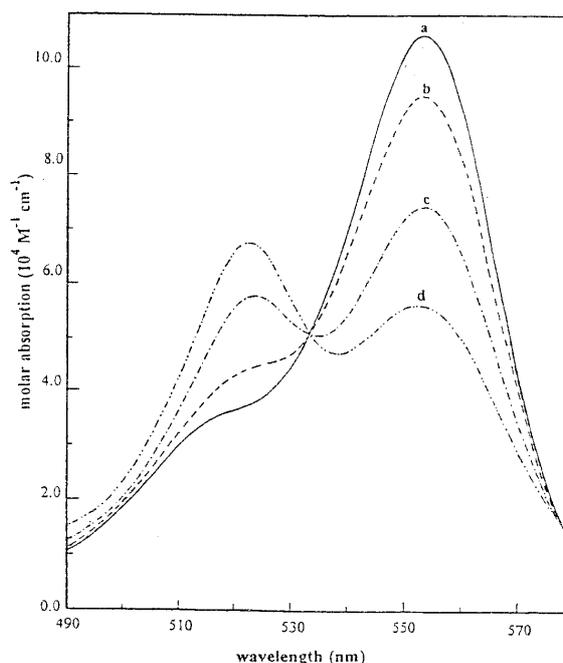


Fig. 4.1. Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B[±] em solução aquosa com a concentração [34]: (a) $0.8 \times 10^{-5} M$, (b) $8.0 \times 10^{-5} M$, (c) $6.0 \times 10^{-4} M$, e (d) $3.5 \times 10^{-3} M$.

A presença de um ponto isobéptico na Fig. 4.1 sugere a formação de um único agregado em equilíbrio com o monômero [34]. Considerando que este agregado é um dímero e usando a lei de conservação das massas, no equilíbrio térmico a constante de dimerização que relaciona as populações de monômeros (C_M) e dímeros (C_D) é dada por



$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2} \quad (4.2)$$

A constante K_D pode ser determinada experimentalmente estudando os câmbios nos espectros de absorbância em função da concentração do corante. A partir da equação (4.2) e em ausência de agregados de maior ordem a concentração total $C = C_M + C_D$; assim como C_M e C_D em função de K_D podem ser calculadas usando as expressões [35,36]:

$$C_M = \frac{\sqrt{1+8K_D C}-1}{4K_D}; \quad C_D = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{1+8K_D C}-1}{4K_D} \right) \quad (4.3)$$

Assumindo que ambos os componentes (C_M e C_D) obedecem separadamente à lei de Beer, a absorbância da amostra para qualquer comprimento de onda é dada por $A(\lambda) = (\epsilon_M(\lambda)C_M + \epsilon_D(\lambda)C_D)L$, onde L é o caminho óptico da cubeta, e ϵ_M e ϵ_D são as absorvidades molares de monômeros e dímeros, respectivamente. Usando a equação (4.3) a expressão para a absorbância fica expressa da seguinte forma:

$$A(\lambda) = \frac{L}{2} \left[\epsilon_D(\lambda)C + (2\epsilon_M(\lambda) - \epsilon_D(\lambda)) \frac{\sqrt{1+8K_D C}-1}{4K_D} \right] \quad (4.4)$$

Curvas de absorção como as mostradas na Fig. 2.11 possuem duas bandas de absorção correspondentes a monômero (maior comprimento de onda) e dímero (menor comprimento de onda). A teoria do éxciton [37], um modelo mecânico quântico desenvolvido para explicar as interações dipolo-dipolo nos agregados prediz que o nível excitado do monômero se divide em dois por dimerização justificando, dessa forma, a presença de duas bandas de absorção para o agregado. Espectros como os da Fig. 4.2 são observados com maior frequência em soluções aquosas contendo rodaminas [33, 34, 39, 40].

A energia de interação (U) entre dois monômeros e outros parâmetros como a distancia intermolecular (R) e o ângulo entre os momentos de dipolo induzido entre os monômeros que formaram o dímero podem ser calculados usando as expressões dadas em [39, 41, 42,]. Especificamente para U temos [42]:

$$U = \frac{\nu_1 - \nu_2}{2} \quad (4.5)$$

onde ν_1 e ν_2 são os números de onda de ambos os máximos de absorção do agregado (o espectro de absorção do dímero apresenta dois máximos de absorção, um deles associado ao do dímero J e o outro ao dímero H).

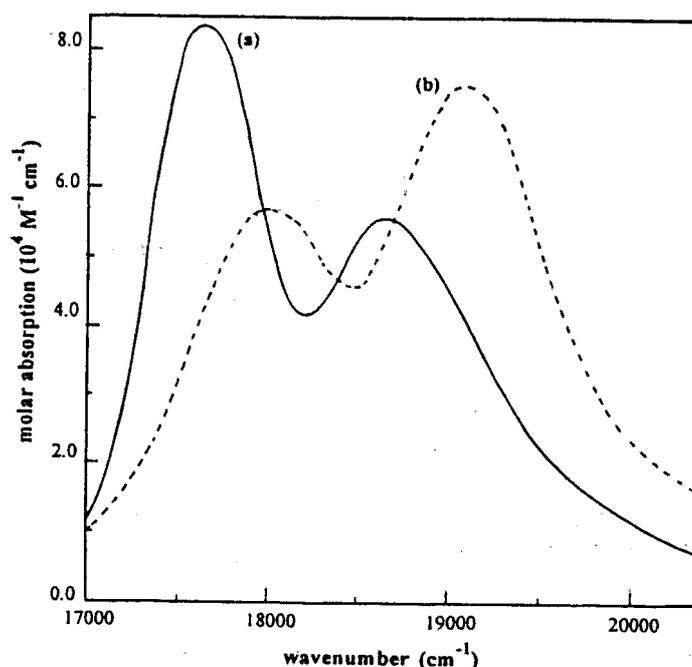


Fig. 4.2. Espectro de absorção mostrando as duas bandas de absorção correspondentes a monômeros e dímeros: (a) RBH⁺ em água e (b) R6G em etanol [34,40]

No capítulo seguinte nós propomos um método alternativo aos mostrados em [39,41,42,43] determinar a energia de interação (ou ligação) entre os monômeros que formam o dímero. Esse novo método permite uma maior exatidão devido à largura estreita dos espectros de emissão do random laser quando

comparados com os espectros de absorção de soluções contendo unicamente corante.

O processo de agregação nos corantes é também uma ocorrência indesejável para eficiência da emissão de lasers aleatórios. Como foi dito antes, a presença de agregados se manifesta espectroscopicamente com a aparição de dois máximos de emissão correspondentes a dois comprimentos de onda diferentes, este fenômeno é chamado emissão bicromática. O pico de menor comprimento de onda é associado à emissão do monômero e o pico de maior comprimento de onda é associado à emissão do dímero. Emissão bicromática foi obtida em soluções altamente concentradas de rodamina 640 diluídas em metanol contendo nanopartículas de TiO_2 por Lawandy e colaboradores [15,27]. Nesse experimento foi observado que o segundo pico de emissão apresentava também um alto grau de estreitamento espectral para altas intensidades de bombeamento. Posteriormente, Sha [16] e Balachandran [19] mostraram que ambas as bandas de emissão estavam intimamente relacionadas e que a primeira é requerida para a formação da segunda. John e Pang [44] baseados nos resultados experimentais de Lawandy [15] e Sha [16] explicaram a emissão bicromática em função das transições entre os estados singlete e tripleto das moléculas do corante. Eles argumentaram a existência de uma única espécie molecular à qual associaram quatro níveis de energia sendo um estado singlete e outro tripleto ambos os estados tendo dois níveis de energia: fundamental (S_0, T_1) e excitado (S_1, T_n). Segundo este modelo a banda de emissão correspondente ao menor comprimento de onda acontece devido ao decaimento radiativo de uma molécula do singlete excitado para o singlete fundamental e a banda de emissão de maior comprimento de onda seria devido ao decaimento radiativo de uma molécula do estado tripleto excitado para

o tripleto fundamental. Já Balachandran e Lawandy [19], sobre a base de seus resultados experimentais sugerem que a emissão bicromática é consequência de processos de reemissão e reabsorção e não se devem a transições radiativas entre os estados tripletos, eles também desconsideraram a presença de agregados fluorescentes na solução. Para testar seus resultados, eles usaram duas amostras contendo rodamina 640 diluída em metanol às que adicionaram nanopartículas de TiO_2 de diâmetro médio de 250 nm em uma densidade de $8.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}$. As duas amostras tinham concentrações de corante diferentes (5×10^{-4} e 5×10^{-3}), a de 5×10^{-4} M foi bombeada com uma energia de 15 mJ vindo de laser pulsado Nd:YAG emitindo em 532 nm. A amostra produzia um único espectro muito intenso e muito estreito (~ 4 nm) com um Maximo em 617 nm. A luz emitida por essa amostra foi usada para bombear a outra amostra de 5×10^{-3} M. O espectro dessa última amostra apresentava um único pico de emissão em 652 nm. Para os autores desse experimento o segundo pico seria consequência da reabsorção da luz emitida pelo monômero. Vaveliuk em [45] demonstrou claramente que o modelo proposto por Jon e Pang [44] estava errado pelo seguinte: Eles argumentavam que para o surgimento do segundo pico de emissão, no início da excitação existia certo número de moléculas no nível fundamental do estado tripleto (T_1) na capacidade de absorver o bombeamento, como consequência as moléculas eram excitadas para o nível excitado do estado tripleto (T_1) resultando na emissão radiativa $T_n \rightarrow T_1$. Essa suposição não é verdadeira, pelo menos no arranjo experimental que eles usaram, pois largura do pulso do bombeamento foi de alguns nanossegundos. Relembrando o que foi dito na seção 1.2 do capítulo 1 dessa tese, nesse regime de bombeamento, a construção do estado tripleto é praticamente nula. De fato, é conhecido que o nível T_0 é formado a partir do primeiro nível do singleto excitado

S_1 via um processo não radiativo de cruzamento intersistemas com um tempo característico de $10^{-8} - 10^{-7}$ s e, como a transição $S_0 \rightarrow T_1$ é da ordem de milisegundos (ver seção 1.2 e Fig. 1.9 do capítulo 1). Então o estado tripleto fundamental seria populado só depois da finalização do pulso de bombeamento cujo tempo foi $\tau_p = 3 - 10$ ns. Adicionalmente, como a taxa de repetição usada foi de 50 - 500 ms, esta é muito maior que o tempo de vida do tripleto (0.1 - 10 ms), conseqüentemente a população remanescente em T_1 no início do pulso seguinte é praticamente zero. Portanto, o segundo pico de emissão não pode ser atribuído à transição $T_1 \rightarrow T_0$, pois esta transição chamada de fosforescência, geralmente não é detectada em soluções líquidas a temperatura ambiente [46]. O modelo proposto por Vaveliuk sugere que a emissão bicromática se deve à presença de agregados especialmente dímeros na solução, ele confirma sua suposição fazendo estudos de espectroscopia de absorção e emissão em coloides contendo corante com e sem espalhadores. As seções transversais de absorção de ambas as espécies (monômero e dímero) foram calculadas e mostravam uma superposição parcial entre elas (ver Fig. 4.3), esta superposição indica uma transferência de energia unidirecional do estado excitado do monômero para o dímero fundamental.

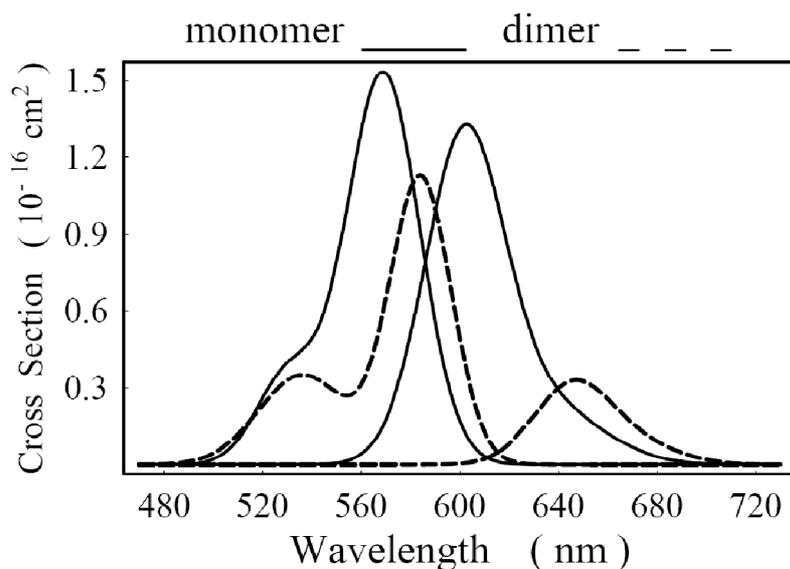


Fig. 4.3. Seções transversais de absorção e emissão de monômeros e dímeros da rodamina 640 derivados a partir de espectros de absorbância e fluorescência [46].

4.2. Resultados experimentais e discussão

Tendo em conta os resultados coletados no experimento descrito no capítulo anterior, realizamos um análise mais detalhado dos espectros medidos, com a finalidade de estudar outros fenômenos como o deslocamento para o vermelho e a emissão bicromática.

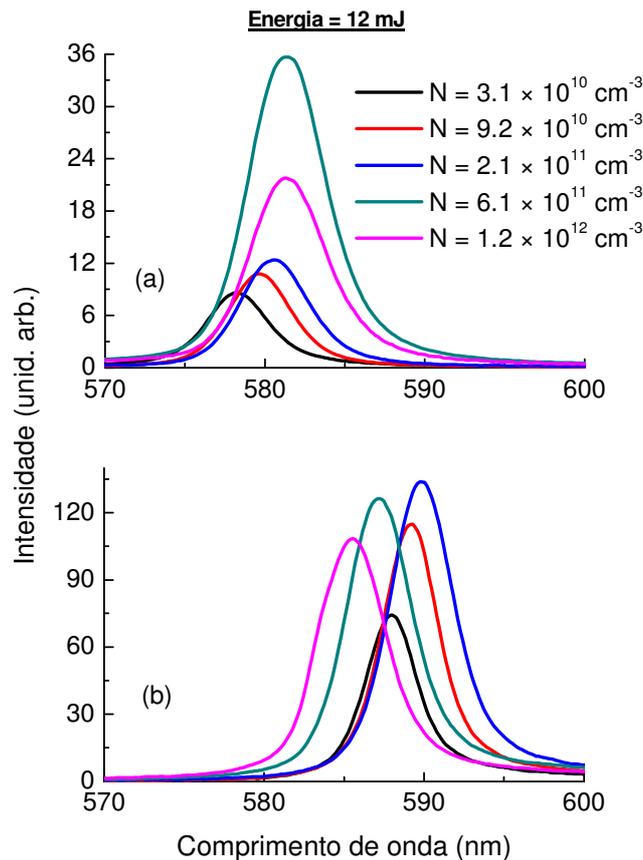


Fig. 4.4. Deslocamento do pico de emissão para o vermelho (baixa concentração de corante) e para o azul (concentração moderada de corante) com o aumento da densidade de espalhadores, para duas concentrações diferentes de corante: (a) $C = 10^{-5} M$, $C = 3 \times 10^{-3} M$.

As Fig. 4.4a 4.4b mostram claramente um deslocamento para o vermelho das curvas de emissão segundo a concentração de corante vai aumentando. Atribuímos esse fato aos processos de reemissão/reabsorção, os quais se acentuam com o aumento da concentração de corante. Foi observado que quando a concentração atingia valores acima de $3 \times 10^{-4} M$ e densidade de espalhadores da ordem de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, aparece um deslocamento para o azul e também um decaimento na intensidade do pico de emissão (ver Fig. 4.4b). O recuo para o azul nas curvas de emissão mostradas na Fig. 4.4b podem ser explicadas sobre a base da existência de agregados na solução, apresentando-se já a concentrações

moderadas de corante como 3×10^{-4} M. O deslocamento para o azul indicaria perda de eficiência a comprimentos de onda maiores, devido a que esses fótons estariam sendo absorvidos pelos agregados. Esta absorção se fortalece com o aumento na densidade de espalhadores, pois o espalhamento múltiplo da luz na amostra confina os fótons e aumenta a probabilidade destes serem reabsorvidos pelos monômeros e pelos agregados. O decaimento na intensidade do pico de emissão é outra prova da existência de outras espécies na solução, quantidade que para as concentrações usadas nos resultados apresentados na Fig. 4.4 não é o suficiente grande como para efetuar a emissão de um segundo pico que possa ser detectado. De fato, a emissão dos agregados existe, mas se superpõe à emissão dos monômeros que é muita mais intensa. O mais provável é que esta se manifeste como um alargamento nos espectros de emissão.

As Fig. 4.5a e 4.5b mostram com maior clareza o deslocamento do pico de emissão para o vermelho e o aumento da intensidade de emissão com a concentração de corante. Essa figura mostra também que para baixas densidades de espalhadores o pico de emissão tende sempre a crescer (Fig. 4.5a), No entanto, quando a densidade de espalhadores é relativamente alta ($> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) o pico de emissão decai para a maior concentração (10^{-3}M), observando-se a aparição de um segundo pico deslocado para comprimentos de onda maiores (Fig. 4.5b). Este segundo pico o atribuímos á presença de dímeros. Esse pico, em nossos experimentos, só foi visível quando a energia de bombeamento atingiu valores acima de 10 mJ e a densidade de espalhadores altas ($> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$).

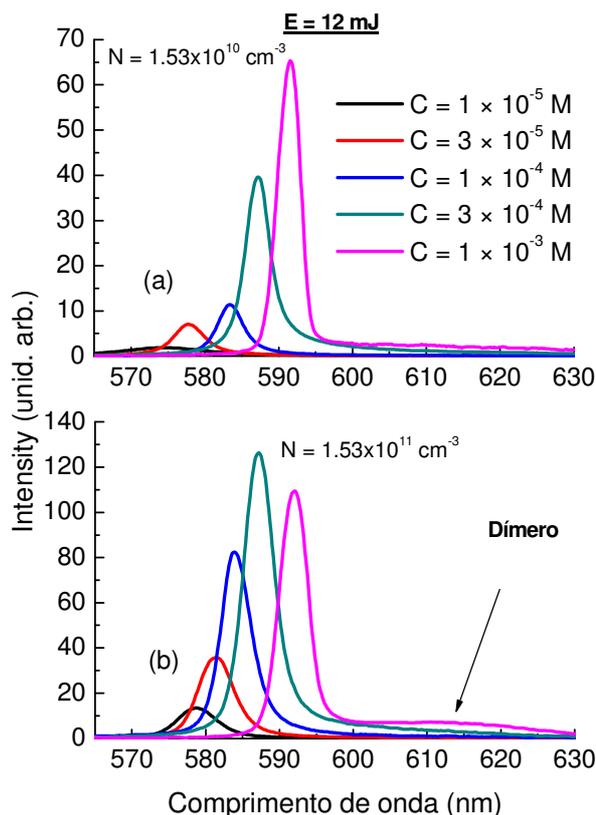


Fig. 4.5. Deslocamento do pico de emissão com a concentração de corante para duas densidades de espalhadores diferentes: (a) $N = 1.53 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e (b) $N = 1.53 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

4.3. Conclusões e perspectivas

Temos comprovado que os processos de agregação molecular de fato ocorrem e se manifestam no deslocamento do pico de emissão com a concentração de corante e que o aumento da densidade de espalhadores também produz um deslocamento para o vermelho no comprimento de onda da emissão e para uma concentração de corante relativamente alta favorece a aparição de um segundo pico deslocado a baixas energias associado à emissão da espécie chamada de dímero coexistente com o monômero na solução.

CAPÍTULO 5

Determinação da energia de ligação de agregados moleculares.

5.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos um estudo que propõe um novo método experimental para avaliar a energia de ligação entre agregados moleculares, especificamente em dímeros formados devido ao processo de agregação molecular em coloides contendo de corantes lasers. Este novo método se fundamenta no uso dos espectros de emissão de lasers aleatórios que apresentam emissão bicromática com dois picos bem definidos. A base teórica que explica as características espectrais dos agregados moleculares é a teoria do éxciton molecular. Essa teoria foi originalmente desenvolvida por Kasha em 1965 [37] e seu formalismo é apresentado a continuação.

5.2. Teoria do Éxciton

De forma geral, moléculas, átomos, íons e elétrons que compõem um sistema condensado, não realizam movimentos individuais. Muito pelo contrario, eles exibem fortes interações dando lugar à aparição de quase-partículas ou quanta de movimento coletivo em um meio condensado. O estudo e descobrimento

desses fenômenos têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento da física moderna, especialmente da física do estado sólido e disciplinas relacionadas.

O éxciton foi descoberto em estudos mecânico-quânticos do movimento coletivo de elétrons em semicondutores, na atualidade também é utilizado para explicar diversos fenômenos ópticos, e também no estudo de processos fotofísicos e fotoquímicos.

Na física do estado sólido um éxciton é uma excitação elementar ou uma quase-partícula, é um estado ligado de um elétron. Surge da interação coulombiana do par elétron-buraco em materiais isolantes ou semicondutores. De forma ilustrativa podemos visualizar a formação de um éxciton da seguinte forma: Um fóton que atinge um material semicondutor promove um elétron da banda de valência para a banda de condução. A perda do elétron na banda de valência cria um buraco que na sua vez tem a capacidade de atrair outro elétron através de uma força coulombiana. A interação de estes dois elementos é chamada de éxciton. A energia do éxciton criado é ligeiramente menor que a energia necessária para a dissociação do par elétron-buraco.

Esta teoria foi desenvolvida para explicar a interação elétron-buraco em sólidos, foi utilizada por Kasha [37] para explicar os fenômenos decorrentes da agregação molecular. Dessa forma surge a teoria do éxciton molecular.

5.2.1. O éxciton molecular

Usualmente, os espectros de absorção de corantes em solução mostram grandes diferenças quando comparamos os espectros de soluções diluídas com os de soluções mais concentradas. Essas diferenças são

causadas pela aparição do assim chamado acoplamento éxciton, esse acoplamento é causado pela interação dipolo-dipolo entre moléculas individuais idênticas. A teoria do éxciton molecular descreve qualitativamente os espectros observados a partir de corantes que formam agregados quando sua concentração é aumentada [37].

Na aproximação dipolar a teoria assume que os cromóforos das moléculas individuais conservam suas características individuais depois de ter formado o agregado. Isso significa que as superposições entre os orbitais de duas moléculas adjacentes são negligenciados. Além de dos dipolos serem considerados imóveis durante o tempo da interação ($\sim 10^{-12}$ s.), são assumidos também que eles se encontram localizados no centro do cromóforo com sua polarização sendo paralela ao eixo do cromóforo. Como consequência da interação dos cromóforos no estado excitado no agregado, este estado sofre um desdobramento. As moléculas de corantes orgânicos como as rodaminas podem formar dos tipos de agregados: agregados H (plano paralelo) e agregados J (plano oblíquo) classificadas segundo a orientação dos seus spins.

Usando o formalismo da mecânica quântica e seguindo o tratamento feito por Kasha em [37] podemos escrever a função de onda para o estado fundamental do agregado de primeira ordem (dímero) formado a partir junção de duas unidades individuais de moléculas (monômeros) da seguinte forma:

$$\Psi_G = \varphi_u \varphi_v \tag{5.1}$$

onde φ_u representa a função de onda do estado fundamental da molécula u , e φ_v a função de onda correspondente à molécula v (u e v são assumidas como sendo moléculas idênticas). As funções de onda são assumidas sendo reais. O operador Hamiltoniano associado ao dímero é:

$$H = H_u + H_v + V_{uv} \quad (5.2)$$

onde H_u e H_v são os operadores de Hamilton para as moléculas isoladas u e v , e V_{uv} , é um potencial perturbador de caráter coulombiano, representando a interação de dois dipolos pontuais em uma expansão em multipolos.

A energia do estado fundamental do dímero pode ser derivada a partir da integração da equação de Schrödinger para o sistema como:

$$E_G = \iint \varphi_u \varphi_v H \varphi_v \varphi_u d\tau_u d\tau_v \quad (5.3)$$

ou, substituindo a equação (2)

$$E_G = E_u + E_v + \iint \varphi_u \varphi_v (V_{uv}) \varphi_v \varphi_u d\tau_u d\tau_v \quad (5.4)$$

O terceiro termo do lado direito da equação anterior representa a energia de interação de van der Waals (uma energia mínima) entre os estados fundamentais das moléculas u e v , e E_u e E_v são as energias do estado fundamentas de ambas as moléculas isoladas.

As funções de onda para o dímero excitado (funções de onda do éxciton) podem ser escritas como

$$\psi_E = R\phi_u^\dagger\phi_v + S\phi_u\phi_v^\dagger \quad (5.5)$$

onde ϕ_u^\dagger e ϕ_v^\dagger representam as funções de onda para um dado estado excitado das moléculas u e v com correspondentes energias E_u^\dagger e E_v^\dagger ; R e S são dois coeficientes a serem determinados. A equação de Schrödinger para o dímero excitado é

$$H(R\phi_u^\dagger\phi_v + S\phi_u\phi_v^\dagger) = E_E(R\phi_u^\dagger\phi_v + S\phi_u\phi_v^\dagger) \quad (5.6)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação por $\phi_u^\dagger\phi_v$ e integrando sobre as coordenadas das moléculas u e v , e repetindo o mesmo processo com $\phi_u\phi_v^\dagger$ chegamos a um sistema de duas equações simultâneas contendo termos simétricos em u e v .

$$H_{uu} = H_{vv} = \iint \phi_u^\dagger\phi_v H \phi_u^\dagger\phi_v d\tau_u d\tau_v \quad (5.7)$$

$$H_{uv} = H_{vu} = \iint \phi_u^\dagger\phi_v H \phi_u\phi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v$$

O determinante dos coeficientes R e S nestas equações é igual a zero para soluções não triviais

$$\begin{vmatrix} H_{uu} - E_E & H_{vu} \\ H_{vu} & H_{vv} - E_E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.8)$$

Tomando em conta as equivalências mostradas nas equações (5.7), as raízes da equação (5.8) são:

$$\begin{cases} E'_E = H_{uu} + H_{uv} \\ E''_E = H_{uu} - H_{uv} \end{cases} \text{ com } \begin{cases} \psi'_E = 1/\sqrt{2}(\varphi_u^\dagger \varphi_v + \varphi_u \varphi_v^\dagger) \\ \psi''_E = 1/\sqrt{2}(\varphi_u^\dagger \varphi_v - \varphi_u \varphi_v^\dagger) \end{cases} \quad (5.9)$$

Usando os resultados mostrados em (5.7) e tomando em consideração o princípio de ortonormalidade das funções de onda de cada molécula, encontramos que

$$\begin{aligned} E'_E &= E_u^\dagger + E_v + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u^\dagger \varphi_v d\tau_u d\tau_v + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u \varphi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v \\ E''_E &= E_u^\dagger + E_v + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u^\dagger \varphi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u \varphi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v \end{aligned} \quad (5.10)$$

O último termo nas equações (5.10) é associado ao éxciton, então é definido

$$\varepsilon = \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u \varphi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v \quad (5.11)$$

Na aproximação dipolar este termo é equivalente a energia de interação entre dois dipolos pontuais,

$$\varepsilon = \frac{\vec{M}_u \cdot \vec{M}_v}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_u \cdot \vec{r})(\vec{M}_v \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (5.11a)$$

A equação (5.11a) representa a energia de interação devido à troca de energia entre as moléculas u e v no estado excitado. O terceiro termo em (5.10) é o análogo ao termo correspondente na equação (5.4), e representa a interação de van der Waals entre a molécula excitada u e a molécula v no estado fundamental.

\vec{M}_u , é o momento dipolar da molécula u e \vec{r} é o vetor posição do dipolo v tendo o dipolo u como origem.

Subtraindo a equação (5.4) de cada termo da equação (5.10) e considerando $E_u = E_v = E$, obtemos

$$E'_E - E_G = E_u^\dagger - E + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u^\dagger \varphi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \varphi_u \varphi_v(V_{uv}) \varphi_v \varphi_u d\tau_u d\tau_v + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u \varphi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v$$

$$E''_E - E_G = E_u^\dagger - E + \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u^\dagger \varphi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \varphi_u \varphi_v(V_{uv}) \varphi_v \varphi_u d\tau_u d\tau_v - \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u \varphi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v$$

ou,

$$E'_E - E_G = E_u^\dagger - E + D + \varepsilon$$

$$E''_E - E_G = E_u^\dagger - E + D - \varepsilon$$
(5.12)

Esta é a expressão característica para a transição de energia entre estados de um agregado na teoria do éxciton molecular.

A expressão

$$D = \iint \varphi_u^\dagger \varphi_v(V_{uv}) \varphi_u^\dagger \varphi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \varphi_u \varphi_v(V_{uv}) \varphi_v \varphi_u d\tau_u d\tau_v,$$
(5.13)

descreve a diferença de energia entre as moléculas u e v devido à excitação de uma delas. Este termo determina o deslocamento em energia do elétron do estado excitado respeito do estado fundamental. Em outras palavras, D é o deslocamento no nível de energia de excitação molecular devido à formação do dímero.

A teoria do éxciton descreve então um desdobramento dos níveis de energia do estado excitado de moléculas compostas que eram não degenerados na molécula individual. A energia do estado fundamental do dímero sofre também um ligeiro deslocamento devido à interação de van der Waals quando comparada com a energia do estado fundamental das moléculas antes da dimerização.

A diferença de energias entre os dois estados excitados do dímero é $E''_E - E'_E = E_{12} = 2\varepsilon$, e pode ser obtida experimentalmente a partir dos comprimentos de onda das duas possíveis bandas de absorção do dímero. A transição de momento do estado fundamental para os estados excitados esta relacionada com soma vetorial (soma e subtração) das transições de momento individuais de cada monômero, e é dado por

$$|\vec{M}_{1,2}|^2 = |\vec{M}|^2 (1 \mp \cos\alpha) \quad (5.14)$$

onde α é o ângulo entre os dois dipolos dos monômeros que formam o dímero. A magnitude dessa transição esta relacionada com as duas bandas de absorção possíveis no dímero.

Dependendo do arranjo geométrico particular dos monômeros no agregado, os dímeros podem apresentar diferentes características espectroscópicas. A Fig. 5.1 ilustra essas diversas geometrias definidas pelo ângulo α e pelo ângulo θ formado pela direção do momento de dipolo e a linha imaginária que une os centros das moléculas [47]:

Caso A: Dímero H perfeito. Os dipolos dos monômeros se encontram perfeitamente alinhados em planos paralelos ($\theta = 90^\circ$ e $\alpha = 0^\circ$). A transição desde o estado fundamental para um estado excitado de alta energia é permitido (banda H), com momento $|\vec{M}_2| = 2|\vec{M}|$ duas vezes a do monômero e orientado paralelamente ao anel cromofórico. A transição para o mínimo estado energético excitado é proibido (a soma vetorial dos momentos de dipolo das moléculas individuais é zero, $|\vec{M}_1| = 0$). Como resultado, o espectro de absorção do dímero exhibe uma banda de energia deslocada para altas energias com respeito à banda do monômero (banda

H). O dímero, neste caso, é não fluorescente, consequência de um processo não radiativo de conversão interna muito rápido que acontece desde os níveis energéticos mais elevados do estado excitado do monômero para os níveis menos elevados do dímero, este processo é não fluorescente (a constante de decaimento radiativo $k_r \propto |\bar{M}_1|^2 = 0$). Este dímero é um inibidor da fluorescência dos monômeros devido á transferência de energia local desde um estado excitado do monômero para um estado de mínima energia do dímero excitado.

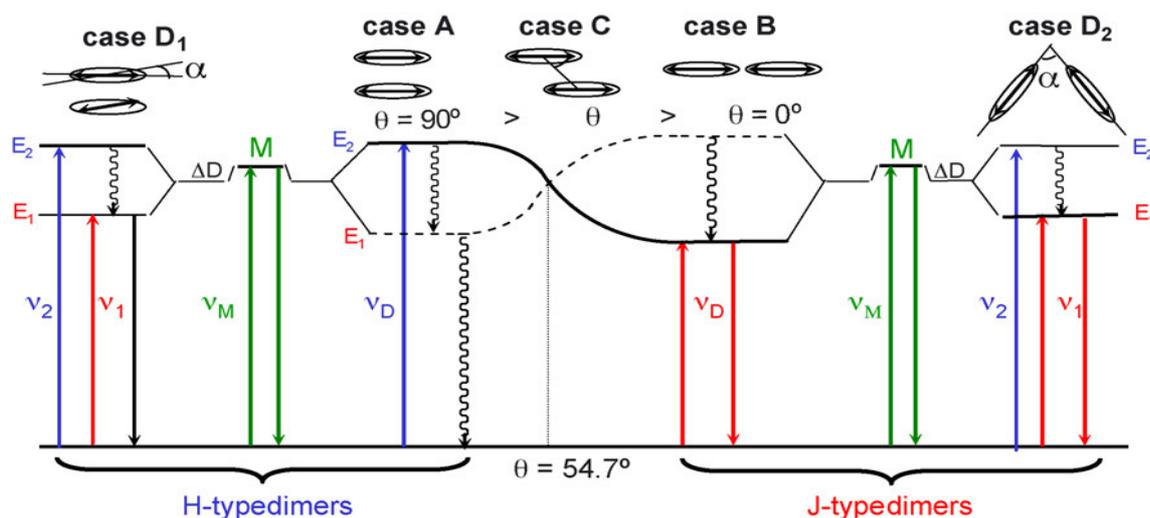


Figura 5.1. Ilustração dos diferentes arranjos geométricos e desdobramento nos níveis energéticos que as moléculas diméricas podem atingir segundo a teoria do éxciton molecular (As linhas retas e as linhas onduladas representam o decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente) [47].

- Caso B: Dímero J em linha. Nesse caso, os momentos de dipolo dos monômeros estão alinhados no mesmo plano ($\theta = 0^\circ$ e $\alpha = 0^\circ$). Espectroscopicamente, esta situação é a oposta do caso do dímero H, a transição permitida é aquela que envolve o estado fundamental e os níveis mais baixos do estado excitado (com um momento duas vezes a do

monômero, $|\vec{M}_1| = 2|\vec{M}|$) com uma orientação paralela ao anel cromofórico. Este dímero pode fluorescer, e uma segunda banda tanto de absorção como de fluorescência pode ser observada. Uma banda deslocada respeito à do monômero (banda J) pode ser observada tanto nos espectros de absorção como de fluorescência.

- Caso C: Dímero deslocado co-planar ($\alpha = 0^\circ$) e ($0^\circ < \theta < 90^\circ$). Aqui o dímero deveria apresentar uma banda de absorção abaixo ou acima da banda de absorção do monômero correspondente a ângulos menores ou maiores a 54.7° . Os dímeros com $\theta < 54.7^\circ$ (dímeros tipo J), deveriam fluorescer, não obstante a constante de decaimento radiativa depende do valor de θ . Para ângulos $\theta = 54.7^\circ$ não deveria se observar nenhum efeito de deslocamento nas bandas de energia. A orientação da transição de momento desta banda se orienta paralelamente aos anéis cromofóricos.

- Caso D: Os casos A e B são arranjos geométricos ideais, geralmente um agregado pode adotar estruturas com valores intermediários para os ângulos θ e α . De fato, o arranjo geométrico real é aquele onde as unidades monoméricas se orientam de tal forma a otimizar as interações dipolares atrativas e minimizar as interações dipolares repulsivas [48]. Consequentemente, ambas as bandas H e J podem ser observadas nos espectros de absorção para dímeros com valores de $\theta = 90^\circ$ e α tendo qualquer valor (caso D₁ na figura 5.1) e para dímeros com valores de um dímero $\theta = 0^\circ$ e α tendo qualquer valor (caso D₂ na figura 5.1). Considerando as equações em (5.12), a diferença de energia entre a banda J e a banda H é duas vezes a energia de interação dipolo-dipolo ϵ :

$$\Delta\nu_{12} = \nu_2 - \nu_1 = 2\varepsilon \quad (5.15)$$

Lembrando que o quadrado da transição do momento dipolar é proporcional ao oscilador forçado (f , relacionada com a área sob uma banda de absorção) e inversamente proporcional à frequência do máximo de absorção, ou seja,

$$|\vec{M}_1|^2 \propto \frac{f}{\nu} \quad (5.16)$$

Então o ângulo de giro entre os dipolos dos monômeros que formaram o dímero pode ser obtido a partir da expressão:

$$\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_2\nu_1}{f_1\nu_2} \quad (5.17)$$

onde os subscritos 1 e 2 se referem às duas bandas de absorção do dímero localizadas a baixas e altas energias respectivamente. A partir da equação (15) podemos concluir que uma geometria tipo sanduíche é atingida se a banda de absorção H é mais intensa do que a banda J, considerando o caso oposto o dímero oblíquo J é formado quando a banda de absorção localizada a baixas é a mais intensa. Em ambos os casos, a distancia intermolecular no dímero (r) pode ser calculada usando as seguintes expressões:

$$\frac{|\vec{M}|^2}{r^3} = \cos \alpha \quad (\text{caso D}_1) \quad (5.18)$$

$$\frac{|\vec{M}|^2}{r^3} = [\cos \alpha] + 3\text{sen}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (\text{caso D}_2) \quad (5.19)$$

5.3. Espectroscopia de laser aleatorio

A separação entre os níveis de energia de monômeros e dímeros é geralmente muito pequena tanto na absorção como na fluorescência, e menor também que as larguras de linha de ambos os espectros. Conseqüentemente as linhas espectrais correspondentes a essas transições dificilmente podem ser resolvidas espectroscopicamente. Nesse sentido, a determinação realística da energia de ligação entre as moléculas que formam o dímero, usando espectroscopia de absorção ou fluorescência não é um trabalho fácil. Geralmente esta envolve medidas tendo em conta a variação da temperatura e o uso de diferentes concentrações de corante, e é necessário um arranjo experimental bastante complicado [49-53]. Em vista de superar essas dificuldades, nós propomos um novo método para determinar a energia de ligação entre dois monômeros adjacentes que formam um dímero. O método consiste no uso dos espectros de emissão apresentados por sistemas de laser aleatório. Como descrito no Capítulo 2, quando nanopartículas espalhadoras são adicionadas a uma solução de corante laser, a ação laser acontece ainda sem a presença de uma cavidade. As nanopartículas como agentes espalhadores são as responsáveis pela realimentação do sistema e pelo acréscimo do tempo de vida e do percurso dos fótons dentro da solução intensificando a amplificação da luz emitida. Nessas circunstancias, a largura do espectro de emissão decresce grandemente e os picos de emissão podem ser determinados por inspeção direta. Usando esta técnica os espectros correspondentes à emissão das espécies monômeros e dímeros podem ser facilmente identificados.

Nós adaptamos a teoria do éxciton molecular apresentada na seção anterior à presença, em nossas amostras, do monômero e unicamente de um tipo de dímero fluorescente (dímero J). Acontece que o dímero J se apresenta com muito maior frequência que o dímero H em solventes não polares ou fracamente polares como etanol ou metanol [32,54]. Embora água deionizada seja uma melhor opção devido à grande formação de dímeros e agregados de maior ordem [39], nesse experimento, nós preferimos dissolver nossos corantes em etanol, pois o laser aleatório em soluções aquosas não tem sido observado ainda. Nós mostraremos ação laser em soluções aquosas no seguinte capítulo. A Fig. 5.2 mostra então o diagrama esquemático do modelo do éxciton para nosso sistema em particular, neste diagrama U é equivalente a ε da equação (5.11) e representa a energia de interação entre os dois monômeros que formam o dímero. Assim que o dímero é formado existem interações de van de Waals no dímero no estado fundamental (D_g) e no dímero no estado excitado (D_e) que também contribuem à energia de ligação entre os monômeros que compõem o dímero. Da mesma figura, essa energia é dada por

$$\Delta E = U + \Delta D \quad (5.20)$$

onde $\Delta D = D_e - D_g$. A energia de ligação não só inclui o termo de ressonância U devido ao splitting senão também a diferença de energias das interações de van der Waals no estado fundamental e excitado, D_g e D_e respectivamente.

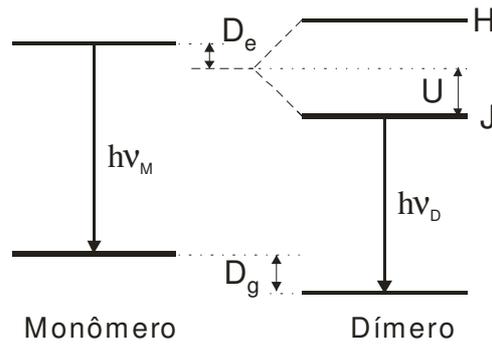


Fig. 5.2. Esquema dos níveis de energia de monômero e dímero segundo a teoria do éxciton. As letras H e J denotam os níveis de energia dos dímeros, e U é energia de interação dos monômeros que formam um dímero, D_g e D_e são os deslocamentos nos níveis de energia dos dímeros devido a interações de van der Waals dos estados fundamental e excitado respectivamente.

Do diagrama de níveis da Fig.3.2, podemos deduzir que

$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_D} - \frac{1}{\lambda_M} \right) \quad (5.21)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ_M e λ_D são os comprimentos de onda de emissão do monômero e dímero J respectivamente. As constantes h e c podem ser omitidas se λ_M e λ_D são dados em unidades de cm^{-1} .

A Figura 5.3 mostra uma comparação entre os espectros de fluorescência e emissão de laser aleatório para uma solução de 3×10^{-3} M de Kiton Red 620 dissolvido em etanol contendo 3×10^{11} cm^{-3} nanopartículas de TiO_2 . As técnicas de absorção e fluorescência usam basicamente corante laser dissolvido em algum tipo de álcool ou água. A técnica de laser aleatório acrescenta um novo elemento que é presença de nanopartículas espalhadoras. Os nossos resultados (ver Fig.5.3) mostram claramente que os espectros de emissão do laser aleatório são uma ordem de grandeza mais estreitos quando comparados com os espectros de

fluorescência observados em soluções contendo unicamente corante. Este nosso método é de muita utilidade, particularmente nos casos de energia de interação muito fraca onde os espectros de emissão são espectralmente muito próximos um do outro e quando os espectros de absorção e fluorescência não se mostram bem resolvidos devido à superposição das bandas espectrais.

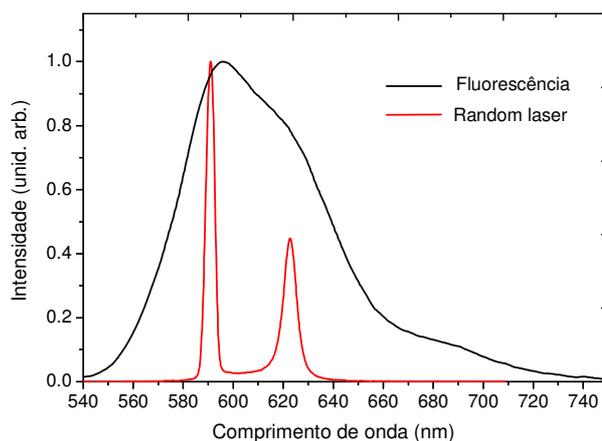


Fig.5.3. Espectros normalizados da fluorescência e da emissão de laser aleatório de uma solução de Kiton Red contendo nanopartículas espalhadoras de TiO_2 . Os espectros de fluorescência e emissão foram obtidos usando como bombeamento um laser Nd: YAG contínuo e pulsado, respectivamente.

A observação de emissão bicromática em lasers aleatórios tem sido reportada por vários autores [15,31,55], porém os estudos neste campo foram dedicados principalmente à caracterização da dinâmica desse tipo de laser. Nesse trabalho, nós exploramos a emissão de laser aleatório para estudar as propriedades intrínsecas dos componentes de nossas amostras, especificamente para determinar a energia de ligação entre as moléculas que formam dímeros. Como foi explicitado nos capítulos anteriores, o laser aleatório apresenta espectros muito estreitos, diferentemente de uma cavidade, este não seleciona modos laser e os comprimentos de onda da emissão são determinados unicamente pelas

propriedades espectroscópicas do corante. Por estas razões, a espectroscopia de laser aleatório é uma ferramenta poderosa para estudar o processo de agregação das moléculas em corantes lasers.

De nosso conhecimento, estudos de emissão bicromática devido à presença de dímeros em amostras sem espalhadores não têm sido reportados na literatura. Nós acreditamos que a presença das nanopartículas espalhadoras pode afetar o processo de agregação. Por exemplo, a adsorção de moléculas do corante na superfície do espalhador pode incrementar a concentração de moléculas de corante nessa região, favorecendo a formação do dímero tipo J.

5.4. Procedimento experimental.

Para esta experiência usamos como fonte de bombeamento óptico o segundo harmônico de um laser pulsado Nd:YAG operando a 532 nm e duração do pulso de 5 ns. Usamos uma taxa de repetição de 10 Hz. A esta taxa o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos é o suficientemente longo para garantir que qualquer população residual que tenha sido eventualmente transferida para o estado tripleto, possa ter relaxado para o estado fundamental do estado singleto antes do segundo pulso atingir à amostra. A configuração usada foi a de propagação com o feixe incidindo em um ângulo de 90° sobre um das superfícies polidas de uma cubeta de vidro óptico que continha a solução.

Para coletar os espectros de emissão das amostras usamos um espectrômetro de fibra óptica da Ocean Optics com uma resolução de 0.7 nm. A fibra óptica usada nesta experiência possui um diâmetro de 200 nm. Para evitarmos a saturação do equipamento devida á forte emissão laser, um conjunto

de filtros neutros de diferentes densidades foram colocados no trajeto da emissão para a entrada da fibra óptica, dessa forma a emissão foi atenuada.

As amostras foram preparadas usando diferentes tipos de rodaminas empregadas na construção de lasers de corante, as rodaminas foram fornecidas pela Exciton. As concentrações usadas estavam na faixa de 1×10^{-4} M até 1×10^{-2} M diluídas em etanol, o etanol foi fornecido pela Sigma-Aldrich e a pureza foi de 99%. As nanopartículas de TiO_2 usadas como espalhadores foram compradas da Dupont, estas possuem um diâmetro médio de 250 nm. A concentração de partículas foi de 10.0 g/l que correspondente a uma densidade de $6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Para esta essa densidade de espalhadores o fenômeno laser aleatório mostra uma ótima eficiência (ver Capítulos anteriores dessa tese).

A largura espectral da emissão de um laser aleatório depende da energia de bombeamento. Por exemplo, para energias de bombeamento muito baixas (~ 0.1 mJ) a largura observada permanece ao redor de 50 nm. (largura comparável com a largura dos espectros de fluorescência), diminuindo rapidamente para aproximadamente 5 nm quando a energia de bombeamento atingia ~ 4 mJ (espectros comparáveis com os espectros de emissão dos laser de corante). Por conveniência nós fixamos a nosso pulso laser a uma energia média de 15 mJ para todas as nossas medidas experimentais.

5.5. Resultados e discussões

Na figura 5.4, mostramos os espectros de emissão de nosso sistema laser aleatório para quatro tipos de rodaminas dissolvidas em etanol. Os corantes usados foram rodamina 590, rodamina 610, Kiton Red 620, e rodamina 640. Todas elas foram preparadas em concentrações de 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M e 3×10^{-3} M.

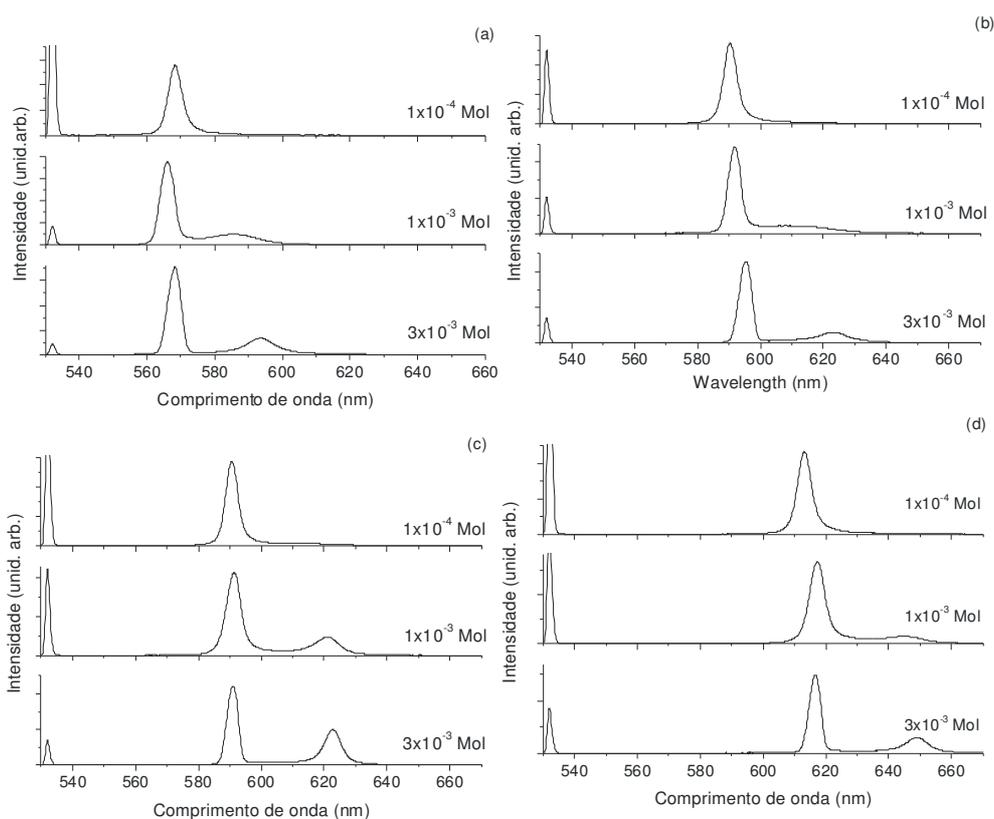


Fig. 5.4. Espectros de emissão laser obtidas a partir de soluções de (a) Rodamina 590, (b) Rodamina 610, (c) Kiton Red 620, e (d) Rodamina 640, as concentrações de 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, e 3×10^{-3} M.

Todas as amostras utilizadas neste experimento mostram um único pico de emissão a baixas concentrações ($<10^{-4}$ M), e apresentam um segundo pico deslocado a maiores comprimentos de onda segundo a concentração é aumentada. Como explicado anteriormente, mediante uma análise direta da posição dos picos

de emissão do monômero e do dímero é possível avaliar a energia de ligação dos complexos usando a equação (19).

Chamamos a atenção que neste método que a emissão do monômero deve ser medida a baixas concentrações de corante. A finalidade é minimizar erros derivados do efeito de reabsorção que geralmente se manifestam deslocando o pico de emissão para comprimentos de onda maiores do espectro [51-53]. Os efeitos de reabsorção na emissão do dímero são mínimos, pois ele já possui um deslocamento intrínseco para o vermelho respeito da emissão do monômero e não existe superposição nas bandas de absorção de ambas as espécies. Tomando em conta esses detalhes, coletamos os espectros de emissão do monômero em soluções mais diluídas, e o comprimento de onda do dímero em soluções mais concentradas, o pico no monômero apresentado nas soluções mais concentradas foi descartado para o análise, como explicado anteriormente devido a eles apresentarem uma forte superposição com os espectros dos dímeros. Nessa experiência, avaliamos a posição do pico do monômero a concentrações de 1×10^{-4} M e o pico do dímero a concentrações de 3×10^{-3} M, nessa concentração a emissão do dímero mostra uma boa resolução.

Tabela 5.1. Valores dos comprimentos de onda emissão do monômero e dímero e sua correspondente energia de ligação monômero-monômero para diferentes corantes laser.

<i>Corante</i>	λ_M (nm)	λ_D (nm)	ΔE (cm ⁻¹)
Rodamina 590	568.32	593.02	-732.9
Rodamina 610	590.79	622.63	-865.6
Kiton Red 620	590.79	621.19	-828.
Rodamina 640	613.41	645.35	-806.8

A tabela 5.1 resume os nossos resultados mais relevantes, os comprimentos de onda tanto para monômeros (λ_M) como para dímeros (λ_D) foram obtidos segundo o procedimento descrito no parágrafo anterior para Rodamina 590, rodamina 610, Kiton Red 620, e rodamina 640. Comparamos nossos valores obtidos para a energia de ligação entre as duas moléculas que formam o dímero ΔE com aqueles apresentados por Gilani e colaboradores [56] que reportam um valor de -724 cm^{-1} para a energia de ligação da rodamina 590 em etanol, esse valor difere com o obtido pelo nosso grupo em uma porcentagem de 2%. Também comparamos os nossos resultados com os obtidos por Gavrilenko e Noginov [57], que predizem um desdobramento no pico principal do dímero J. Segundo os cálculos por eles apresentados existe um forte pico de absorção em 511 nm associado as monômeros e dois picos de absorção localizados em 506 nm e 527 nm devidos aos dímeros J, estes valores correspondem a uma bifurcação da banda J de 0.098 eV (787.5 cm^{-1}), no entanto a energia entre o pico do monômero e o pico do dímero de maior comprimento de onda é 594 cm^{-1} . Embora esta bifurcação na banda J não é experimentalmente observada usando espectroscopia de absorção, ela é visível nos espectros de emissão, uma possível explicação para este fenômeno é uma forte transferência de energia dos monômeros para os dímeros [45]. Os nossos resultados obtidos em soluções altamente concentradas mostram unicamente dois picos de emissão, em vez de três, como indicado nos resultados teóricos de Gavrilenko e Noginov [57]. Nós associamos esses dois picos à emissão do monômero (menor comprimento de onda) e do dímero (maior comprimento de onda). Porém, como o valor calculado para um dos picos de absorção do dímero J em [57] quase coincide com o pico de absorção do monômero, não podemos

garantir que o menor comprimento de onda da emissão do laser aleatório seja exclusivamente devido à emissão do monômero.

Finalmente, também resolvemos realizar experimentos dissolvendo rodamina 610 e usando como solvente uma mistura de água e etanol, o propósito dessa nova experiência era observar alguma emissão residual do dímero H, pois é conhecido que para corantes lasers dissolvidos e solventes polares como a água existe uma forte tendência á formação deste tipo de dímero devido ao ambiente hidrofóbico que é criado, a consequência direta é então a diminuição e até a extinção da formação de dímeros J [34]. As amostras foram preparadas adicionando água a soluções de corante em etanol em diferentes proporções. Não obstante, termos varrido uma faixa contendo entre 2% e 15% de água, os resultados foram negativos: não observamos nenhum espectro adicional aos dois picos de emissão habituais. Mas observamos um pequeno decrescimento nas magnitudes dos espectros de emissão tanto do dímero como do monômero. Esse fato é uma evidencia de que a formação de dímeros H em soluções aquosas reduz a eficiência do sistema laser aleatório.

5.6. Conclusões

Este trabalho propõe um novo método para estudar a formação de dímeros em soluções de corante laser moderadamente concentrados. O método se fundamenta na teoria do éxciton molecular e na medida dos espectros de emissão de amostras de laser aleatório que exibem emissão bicromática. Para esse estudo temos usando diferentes tipos de corantes da família das rodaminas: Rodamina 590, Rodamina 610, Kiton red 620 e Rodamina 640, dissolvidas em etanol, todas

elas mostraram a formação de dímeros quando a concentração foi acima de 1×10^{-3} M. Os espectros emissão dessas amostras nos permitem calcular com alto grau de exatidão a energia de ligação das unidades monoméricas que formam o dímero. Acreditamos que a partir desse método e também é possível determinar a constante de equilíbrio entre monômeros e dímeros, a distância intermolecular entre as unidades que formam o dímero e outros parâmetros. Para isso é necessário uma revisão mais detalhada da literatura e a realização de um experimento esta fora do alcance desse trabalho, devido ao curto tempo faltante para defender a tese.

CAPÍTULO 6

Demonstração de laser aleatório em soluções aquosas contendo rodamina 6G

Neste capítulo apresentamos resultados experimentais que evidenciam a ação laser em soluções de rodamina 6G dissolvidas em água em varias concentrações, estas soluções contêm nanopartículas de TiO_2 e surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) como agente ativo na dissociação de agregados, especificamente na inibição de dímeros H não fluorescentes. O processo de dissociação das moléculas agregadas baseia-se na interação intermolecular entre as moléculas do surfactante aniônico (SDS) e as moléculas da rodamina 6G catiônica. Foi encontrado que a maior eficiência do laser aleatório em esse tipo de soluções acontece para valores acima da concentração micelar crítica (CMC) do surfactante. Na CMC as moléculas de SDS são encontradas formando maiormente compostos micelares antes que moléculas isoladas ou como monômeros de surfactante. Uma discussão dos possíveis processos envolvidos neste processo de ação laser é feita.

6.1. Introdução

Depois do descobrimento da ação laser a partir de sistemas consistindo de solução de corante contendo nanopartículas espalhadoras [15] este processo tem

sido estudado por um grande número de pesquisadores [16,18,22,26,55,58,59]. A maioria desses estudos tem se focalizado em encontrar o comportamento ótimo para este tipo de sistemas considerando a dependência da intensidade de bombeamento, da densidade e tipo de nano partículas espalhadoras, da concentração e tipo de corante utilizado [15,18,22,26]. Depois de uma pesquisa minuciosa, achamos que na pluralidade de trabalhos publicados sobre laser aleatório a partir de soluções de corante se utiliza principalmente algum tipo de álcool como solvente, e não há descrição na literatura da observação do processo de emissão laser aleatório em soluções aquosas, pois é conhecido que em sistemas aquosos os processos de decaimento não radiativo prevalecem extinguindo a inversão de população necessária para a ação laser.

De forma geral, os corantes orgânicos tendem a formar agregados em solução, isso se reflete no fato da absorbância não obedecer à lei de Beer com o aumento da concentração. Assim por exemplo, em soluções aquosas de rodamina B, Jun'ichiro Muto [60] reporta uma forte tendência à formação de agregados especialmente dímeros cujo número se incrementa com o aumento da concentração. A consequência direta desse processo é uma queda na eficiência quântica da fluorescência. Nesse reporte, os dímeros da rodamina B mostraram uma forte absorção óptica e uma pequena contribuição à fluorescência.

Na prática, uma alta eficiência quântica dos corantes é procurada para otimizar a ação laser dos corantes laser. O decaimento não radiativo do estado excitado singlete S_1 , das moléculas de corante e conseqüentemente sua eficiência quântica, dependem não somente do tipo de corante senão também do solvente usado.

6.1.1. Efeitos do solvente

O tipo de solvente usado nas soluções é visto que influencia diretamente nas propriedades fotofísicas, como por exemplo, no tempo de vida da fluorescência [61]. Em soluções de rodamina 6G diluídas em misturas de água/álcool se observa um deslocamento no comprimento de onda da absorção para o vermelho e um incremento da eficiência quântica do sistema com o aumento da porcentagem de etanol da mistura [62]. Dependendo do tipo de solvente, dois tipos de efeitos são observados e estes podem ser classificados em dinâmicos e estáticos. Os efeitos dinâmicos são consequência das colisões entre as moléculas do solvente e, são importantes nos processos de relaxação do estado excitado que envolve movimento de torção foto-induzido ao redor das ligações químicas das moléculas do corante [63-75]. Estes efeitos se manifestam macroscopicamente na dependência da constante de decaimento não-radiativo com a viscosidade do solvente.

Os efeitos estáticos soluto-solvente são divididos em interações de curto alcance e interações universais [76-78]. A magnitude da influencia do solvente como meio dipolar depende da constante dielétrica e do índice de refração, e se reflete no aumento das interações universais. Ambas as interações afetam a forma e a separação das energias potenciais e, portanto, modificam a altura das barreiras de potencial.

Estudos realizados em soluções aquosas de rodamina têm confirmado a presença de dímeros H inclusive a concentrações bem diluídas. Por exemplo, os espectros de absorção de rodamina 6G em água para as concentrações entre 1×10^{-4} M e 1×10^{-7} M mostram que a constante de dissociação (dimerização) é

praticamente invariável, isto indica que para estas concentrações as soluções são binárias, compostas de monômeros e dímeros não existindo agregados de maior ordem [31].

Segundo López Arbeloa [42], as interações específicas do soluto-solvente correspondem às interações particulares da estequiometria entre as moléculas do soluto e do solvente, estas dependem especificamente da natureza de ambos componentes. Tais interações incluem ligações tipo pontes de hidrogênio (ligação tipo H) e também podem incluir a formação de complexos (transferência de carga, excíplexos, etc.). Estas interações também podem afetar a constante de decaimento não radiativo K_{nr} de maneira mais eficiente em rodaminas que possuem grupos dietilamina como a Rodamina B onde os processos de conversão interna são incrementados, enquanto que em rodaminas com grupos monoetilamina, como a rodamina 6G, esses efeitos são menores [79-81].

Com a finalidade de esclarecer as interações específicas das rodaminas com diferentes solventes, e explicar as propriedades fotofísicas derivadas dessas interações, experiências usando alguns tipos de rodamina foram realizadas em diversos solventes polares [80, 82, 83] e em misturas de água/etanol [81, 84, 85]. Tendo em conta a fração molar do etanol usado nestas soluções mistas, se observam duas regiões bem definidas [42]:

- (i) $0.25 < x_{EtOH} < 1$. A banda de absorção das rodaminas do tipo dietilamina sofre um deslocamento para altas energias segundo a quantidade de etanol aumenta e um deslocamento para o vermelho é observado. As rodaminas do grupo monometilamina mostram um comportamento intermediário, os espectros de absorção não sofrem maior deslocamento no comprimento de onda.

- (ii) $0 < x_{\text{EtOH}} < 0.1$ (misturas ricas em água). Neste caso, todas as rodaminas apresentam um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção segundo o valor de x_{EtOH} se incrementa, não obstante este deslocamento não é tão pronunciado em rodaminas com grupo COO^- . No espectro de fluorescência, este deslocamento não é tão evidente.

Sobre as bases de seus estudos experimentais, Arbeloa e colaboradores propõem diferentes interações entre as rodaminas e solvente próticos (solvente com H^+) [84, 86], estas são mostradas na Fig.6.1, e são as seguintes:

1. Interação A. Ligação tipo H entre o grupo hidroxila do solvente prótico e o par solitário do grupo amina. Esta interação evita a participação do par solitário do grupo amina no sistema π do xanteno e favorece a ressonância das estruturas b, c e d na figura 6.2. Esta também é a geradora do deslocamento espectral para as altas energias.
2. Interação B. Interação eletrostática entre a carga positiva do grupo amina da rodamina e o par solitário do grupo hidroxila do solvente. Esta interação estabiliza as estruturas ressonantes a e a' na figura 6.1, permitindo deslocamento para o vermelho no espectro de absorção.
3. Interação C. Solvatação do grupo carboxila ($-\text{COOH}$), esta interação evita a interação eletrostática molecular entre a carga positiva do xanteno e o grupo COOR e, conseqüentemente causa um deslocamento espectral para baixas energias.
4. Interação D. Ligação tipo H entre o átomo de hidrogênio do grupo monoetilamina ou não das rodaminas e o par solitário do grupo hidroxila do solvente. Esta interação aumenta a densidade eletrônica do grupo amina,

favorecendo a deslocalização do par solitário do grupo amina através do anel xanteno. Neste caso, também existe um deslocamento para o vermelho.

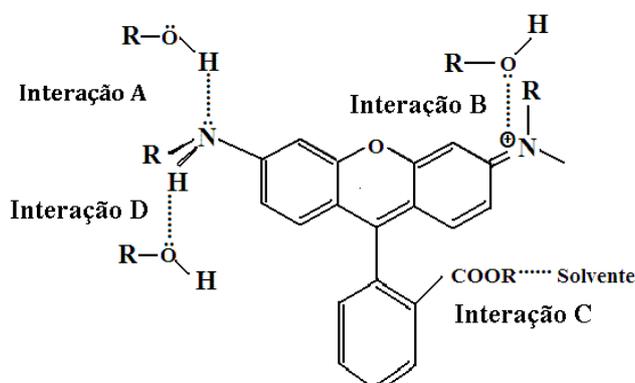


Fig. 6.1. Interações tipo pontes e hidrogênio entre os diferentes grupos funcionais das rodaminas e solventes próticos [42].

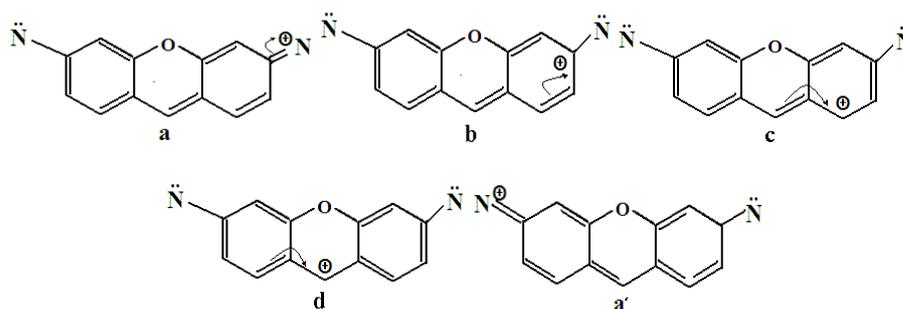


Fig.6.2. Estruturas ressonantes dos cromóforos das rodaminas [42].

Apesar dos processos de interação entre as moléculas de corante e as moléculas do solvente serem bem identificados, é difícil dar uma descrição completa de como todas essas interações influenciam na forma e no deslocamento dos espectros observados nas diferentes rodaminas, pois as interações relatadas não se apresentam isoladamente e sim de forma conjunta e inter-relacionada. Conseqüentemente, os efeitos do solvente sobre os espectros e absorção e fluorescência das rodaminas dependem da estrutura molecular do corante e não pode ser atribuído exclusivamente ao efeito do solvente.

A partir da discussão apresentada, podemos dizer que as moléculas de álcool têm maior afinidade para interagir (dissolver) com o grupo amina entanto que as moléculas de água são rejeitadas por este grupo devido a forças hidrofóbicas.

6.1.2. Efeitos do surfactante

As moléculas de surfactante que possuem uma cabeça polar e uma cadeia (cauda) hidrofóbica são capazes de se agrupar em ensembles supramoleculares (micelas e compostos de maior ordem) cujas propriedades diferem bastante daquelas mostradas por moléculas individuais antes da agregação. Quando dissolvidos em água os segmentos de hidrocarboneto do surfactante se organizam de forma a minimizar sua exposição á água. A força que movimenta essa agregação é de origem entrópica e facilita a quebra do arranjo estrutural das moléculas de água. A concentração mínima onde as moléculas de surfactante diluídas em água começam a se aglomerar dando lugar à formação de micelas é chamada de CMC, para o SDS essa concentração é de 8.1×10^{-3} M [87]

Diversos estudos experimentais são encontrados falando das possíveis interações entre as moléculas do corante e as moléculas de surfactante. Por exemplo, em experiências onde se estuda a evolução temporal da fluorescência da quetocianina catiônica e surfactantes binários como SDS + TRITON-100 (TX-100) e SDS + Polivinil pirrolidona (PVP), as moléculas do corante se distribuem na coroa e na região interfacial das micelas [88]. Os processos de agregação e precipitação da rodamina 6G na presença de SDS em solução aquosa, revelam que os efeitos sobre a

absorbância e a fluorescência se devem a um lento processo de agregação íon par e a processos de precipitação. Estes efeitos são mais efetivos ao redor da região pré-micelar e em moléculas de carga oposta, corante catiônico e surfactante aniônico. O processo de precipitação revela a formação de nanocristais de corante na solução cuja influencia sobre as propriedades ópticas dependem de suas dimensões e levam a um deslocamento para o vermelho dos espectros [89].

Em geral, a ligação entre as moléculas de corante e as de surfactante podem causar fortes alterações nas propriedades do estado fundamental, seja por indução à dimerização (2 R6G), agregação íon par (R6G + SDS) e formação de nanocristais, em consequência drásticos câmbios se podem esperar nas propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos corantes na presença de surfactante de carga oposta à do corante [89].

O processo de agregação íon par é uma consequência tanto das interações de longo e curto alcance entre as moléculas de corante e as do surfactante catiônico. Estas forças, basicamente permitem que a distância de separação entre as moléculas do corante aniônico e o surfactante catiônico seja o suficiente para atingir o equilíbrio e minimizar a energia de interação entre elas. Por exemplo, o surfactante Dodecilpiridínio (DCP) e clorato de Hexadecilperidínio (CPC) e o corante Acid Orange (AO7) possuem um forte grupo polar. Na presença de água estes se separam em íons e, portanto, forças atrativas de caráter eletrostáticas aparecem entre o anion do corante e o cátion do surfactante. A parte não polar do surfactante possui uma estrutura de cadeia aberta (alifática) existindo uma grande probabilidade para a aparição de interações hidrofóbicas no processo.

Ambos os surfactantes e corante AO7 possuem um ou mais anéis aromáticos simples, portanto interações eletrônicas π - π e interações de Van der Waals também podem acontecer [90].

Bračko e Špan [90] também encontraram que o aumento da porcentagem de etanol em uma solução mista água-etanol reduz a formação do íon par corante-surfactante. Este fato é interpretado por eles de duas formas: (i) o aumento de etanol á mistura água-etanol decresce a constante dielétrica do solvente como um todo, causando um incremento nas interações elétricas atrativas; (ii) o etanol é conhecido pela sua influencia negativa sobre as interações hidrofóbicas devido á sua capacidade de quebrar a estrutura molecular da água ao redor das partes hidrofóbicas do soluto. Segundo esses resultados, a primeira influência é dominada pela segunda conforme a constante de equilíbrio corante-surfactante do sistema analisado decresce devido ao incremento da quantidade de etanol na solução.

Estudos realizados usando solução aquosa de Safranina O (SO) corante aniônico e SDS na região pré-micelar demonstram que estes já interagem inclusive a concentrações menores que a CMC. Foi encontrado também que a adição de cosolventes (como etanol ou metanol) á solução diminui a formação de micelas, e a micelização é totalmente inibida quando a quantidade de cosolvente atinge certo volume. Esta circunstância pode ser explicada considerando vários fatores, tais como mudanças nas propriedades fotoquímicas do meio preferencialmente solvatação da SO, e interações água-cosolvente e cosolvente-surfactante. A presença de cosolventes modifica a estrutura da água, influenciando parâmetros como a

constante dielétrica e a solubilidade (densidade de energia de coesão). Não obstante, é complicado especificar qual é efeito inibidor que mais destaca. O mais provável é que todas essas variáveis contribuem de diferentes formas. [91].

Os surfactantes são capazes de afetar a absorção eletrônica da maioria dos corantes. Abaixo da CMC um cambio espectral indica a formação de complexos entre corante e surfactante e acima da CMC o cambio espectral é o resultado da incorporação da molécula do corante à micela [92, 93,94].

6.2. Procedimento Experimental

Para esta experiência também usamos como fonte de bombeamento óptico o segundo harmônico de um laser pulsado Nd:YAG emitindo em 532 nm. A faixa de energia para usada para bombear a amostra foi de 0.05 mJ até 20 mJ. A duração do pulso de bombeamento foi de 5 ns, taxa de repetição foi de 10 Hz. Este intervalo de tempo foi escolhido com a finalidade de minimizar as perdas de população para o estado tripleto. A configuração usada foi do feixe bombeamento incidindo em um ângulo de 90° sobre um dos lados de uma cubeta de vidro óptico que continha a solução.

Os espectros de emissão foram coletados por uma de fibra óptica de diâmetro 200 nm e levada para um espectrômetro da Ocean Optics de 0.7 nm de resolução espectral. Filtros neutros de diferentes densidades foram utilizados na frente da fibra óptica para evitar a saturação e/ou danificar o equipamento devido á forte emissão laser,

Para este estudo usamos rodamina 6G da Exciton como meio de ganho sendo um corante de natureza catiônica, as concentrações usadas estavam na faixa de 1×10^{-4} M até 1×10^{-2} M diluídas em água deionizada, o SDS de uma pureza de 99 % foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Preparamos dez amostras de rodamina 6G dissolvidas em água na faixa de concentrações detalhada anteriormente, a cada uma dessas amostras foi adicionado SDS em varias concentrações desde 8×10^{-3} M até 1×10^{-1} M (testes com concentrações menores de SDS também foram feitos). As nanopartículas de TiO_2 usadas como espalhadores foram fornecidos pela Dupont, estas tinham um diâmetro médio de 250 nm. A concentração de partículas foi aquela onde a eficiência da emissão é ótima, isto é, 10.0 g/l que correspondente a uma densidade da ordem de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

6.3. Resultados e discussões

A escolha das amostras usada como base para a apresentação de nossos resultados foi feita depois de diversos testes onde se usaram concentrações de rodamina desde 10^{-4} M até 10^{-2} M, e para o SDS usamos amostras na faixa de 10^{-4} M até 10^{-1} M.

A Fig. 6.3 mostra a evolução do pico de emissão com o aumento da concentração de SDS para duas diferentes concentrações de corante 1×10^{-4} M e 1×10^{-3} M e para duas energias fixas de bombeamento, 5 mJ (Fig. 6.3a) e 15 mJ (Fig. 6.3b). Era de se esperar que a emissão da amostra tendo maior concentração de corante deveria mostrar um pico mais intenso independente da concentração de SDS, pois em 1×10^{-3} M existem muito mais moléculas de corante que em 1×10^{-4} M. Estas moléculas quando excitadas podem levar a uma maior inversão da população e conseqüentemente a uma melhora na eficiência do sistema laser, porém essa

suposição na se cumpre aqui. A explicação seria que em soluções aquosas quanto maior a concentração de rodamina, maior quantidade de moléculas de surfactante são necessárias para quebrar as ligações dos dímeros H formados na solução devido à agregação molecular. Esta situação é bem mais evidente se olharmos na mesma figura que para concentrações baixas de SDS ($< 2 \times 10^{-2}$ M) e para a concentração de R6G de 1×10^{-3} a emissão é muito baixa. O crescimento do pico também mostra um ponto de saturação ao redor de 5×10^{-2} M de SDS, a partir do qual este mostra uma leve atenuação.

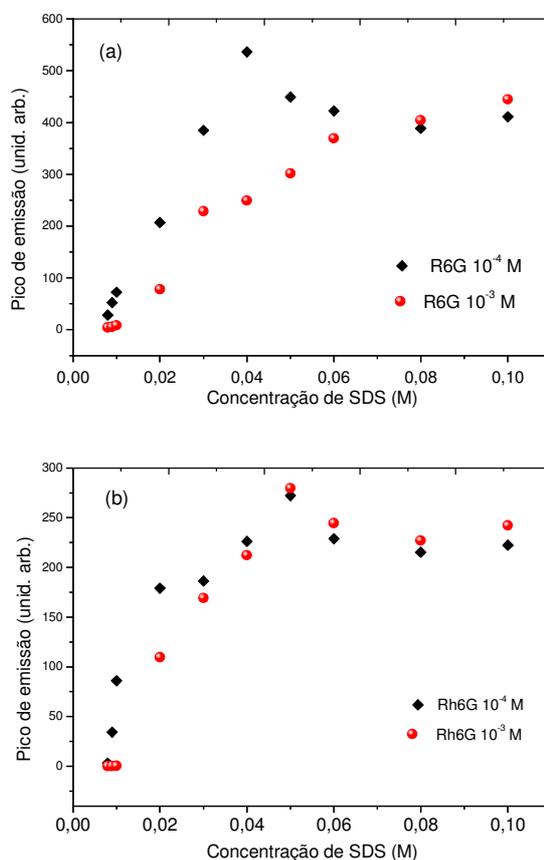


Fig. 6.3. Pico de emissão para duas concentrações de rodamina 1×10^{-4} e 1×10^{-3} M em função da concentração de SDS para duas energias de bombeamento (a) 0.6 mJ, e (b) 15 mJ.

O efeito do surfactante também mostra que é possível a formação de dímeros fluorescentes (tipo J) na solução, inclusive para concentrações médias de

corante como a concentração usada no gráfico da Fig. 6.4. Outros estes feitos no laboratório em amostras contendo diversas concentrações de corante e sem ter adicionado SDS, não exibiam emissão de um segundo pico, só apenas uma pequena fluorescência associada á emissão do estado singleto podia se detectada. Isto corrobora o já reportado em numerosas publicações que em soluções aquosas os corantes lasers formam dímeros não fluorescentes (tipo H) e que a emissão dos dímeros J é geralmente observada em soluções alcoólicas (revisar capítulos anteriores para maiores detalhes). A presença de um segundo pico de emissão é uma clara indicação que além de desassociar os dímeros H (quebra a ligação entre os dois monômeros que os formam), o surfactante também reorienta as moléculas do corante no agregado dando lugar à formação de dímeros J fluorescentes. O deslocamento para o vermelho nesta mesma figura é também consequência da absorção do dímero que absorve fótons emitidos nas asas localizadas a maiores comprimentos de onda do espectro de emissão do monômero.

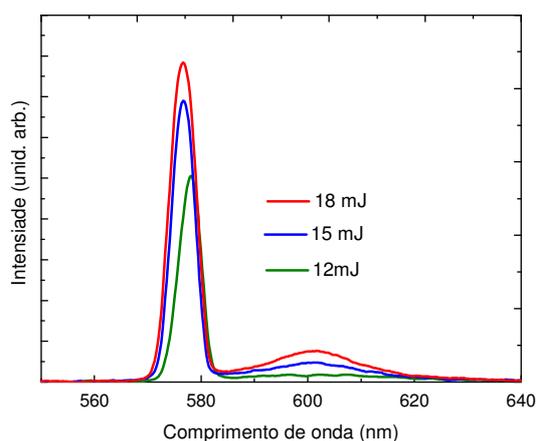


Fig. 6.4. Emissão bicromática para três diferentes energias de bombeamento (18, 15 e 10 mJ) a partir de uma amostra de $5 \times 10^{-3} M$ de rodamina 6G em solução aquosa contendo uma concentração de SDS de $8 \times 10^{-2} M$.

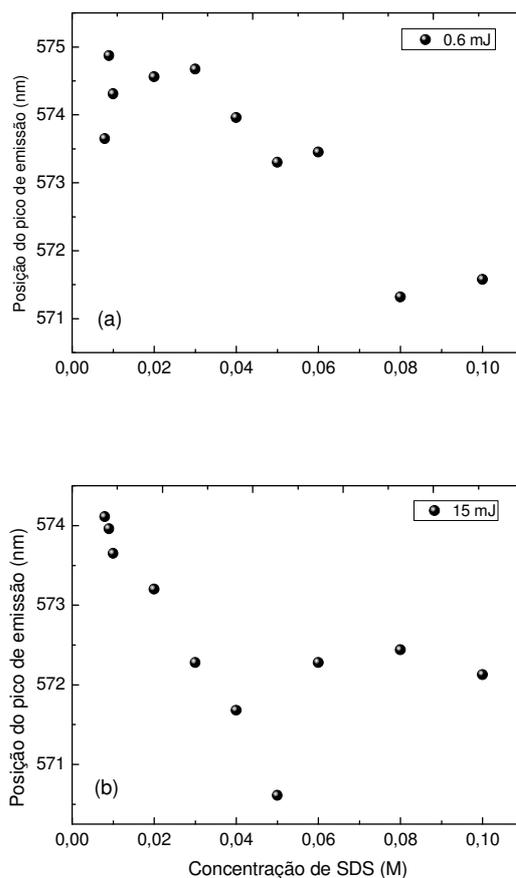


Fig.6.5. Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de SDS para uma amostra de 1×10^{-4} M de Rh6G. As energias de bombeamento são: (a) 0.6 mJ e (b) 15 mJ.

As Fig. 6.5a e 6.5b mostram um deslocamento para o azul no comprimento de onda da emissão quando a concentração da solução é 1×10^{-4} M de Rh6G. Quando a energia de bombeamento é alta (15 mJ) e a concentração de SDS é maior que 5×10^{-2} M esse deslocamento para o azul é menos acentuado (Fig. 6.5b). Se analisarmos uma concentração de rodamina uma ordem de magnitude mais elevada (Fig. 6.6a e 6.6b) se observa que a concentrações de SDS abaixo do CMC o deslocamento no comprimento de onda da emissão é para o vermelho; provavelmente nessa faixa de concentrações do SDS o que prevalece é a interação entre as moléculas de solvente e as do corante, pois segundo a referência [42] a

rodamina 6G pertence ao grupo monoetilamina e seu átomo de hidrogênio interage com o par solitário do grupo hidroxila do solvente resultando em um deslocamento para o vermelho no espectro de emissão. Uma vez que a concentração de SDS atinge um valor ao redor de 2×10^{-2} M, aparece um ligeiro deslocamento para o vermelho atingindo logo uma estabilidade para maiores concentrações (Fig 6.6b) acreditamos que este comportamento se deve a interações diversas entre os componentes da solução. Essas interações incluem interações moleculares SDS-Rodamina 6G, SDS-solvente, Rodamina6G-SDS, etc.

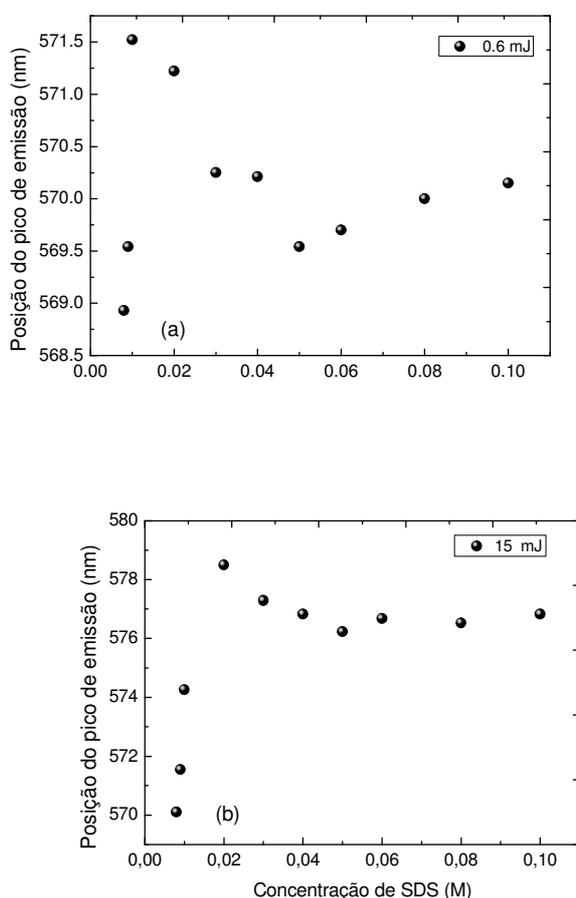


Fig.6.6. Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de SDS para uma amostra de 1×10^{-3} M de Rh6G. As energias de bombeamento são: (a)0.6 mJ e (b)15 mJ.

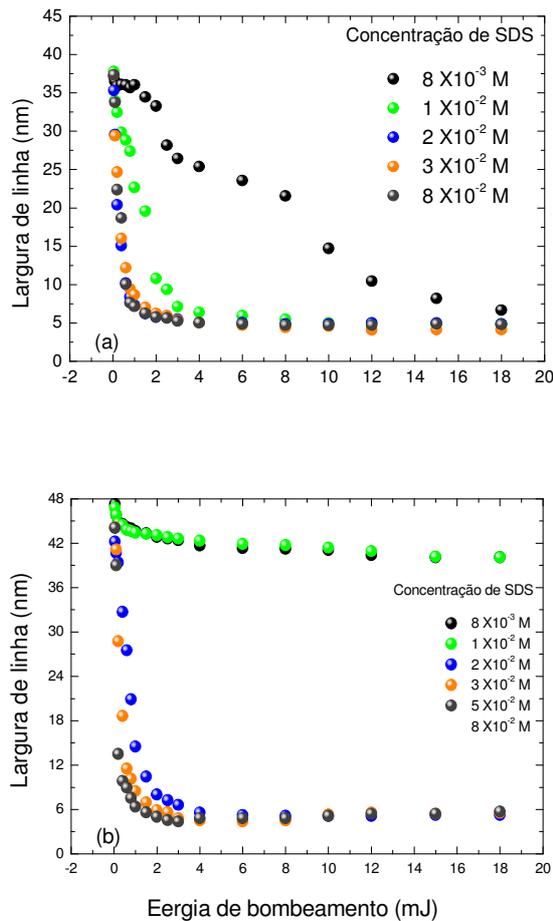


Fig. 6.7. Evolução da largura de linha da emissão com a energia de bombeamento para diversas concentrações de SDS. As concentrações de R6G são: (a) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, e (b) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Na Fig. 6.7 mostramos a evolução da largura de linha com a energia de bombeamento para duas concentrações de R6G, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, e (b) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Devemos lembrar que em amostras sem surfactante a fluorescência é muito pequena e os testes feitos no laboratório mostraram que emissões com características espectroscópicas muito diferentes da fluorescência só foram observado quando a concentração de SDS foi acima da CMC. Com a adição de SDS pode se notar que a maior eficiência na redução da largura de linha é atingida a concentrações superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ de SDS, a estas concentrações a quantidade

de micelas seria suficiente para desassociar a maioria dos agregados presentes na amostra e reorientá-los de tal forma a se ter agregados fluorescentes.

Usando o procedimento relatado no Capítulo 3 desta tese, determinamos como limiar laser muda com a concentração de SDS. Na Fig 6.8 determinamos o limiar para duas concentrações de rodamina 6G, observa-se que quando a concentração de surfactante é próxima da CMC, o limiar cai mais rapidamente para a amostra de menor concentração de R6G (1×10^{-4} M). Como explicado no parágrafo anterior, a baixas concentrações de SDS não existem suficientes micelas capazes de interagir com as moléculas de corante a fim de evitar a agregação e a formação de dímeros não fluorescentes. Para concentrações altas de SDS o limiar é praticamente o mesmo para ambas as concentrações de R6G mostradas na Fig. 6.8.

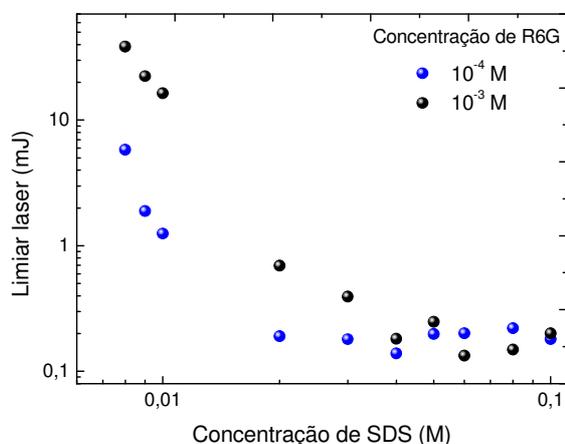


Fig. 6.8. Evolução do limiar laser com a concentração de SDS de duas amostras de diferentes concentrações de Rh6G.

6.4. Conclusões

Neste capítulo temos mostrado que é possível obter uma muita alta intensidade e alto grau de redução da largura de linha emissão (até ~4 nm) em soluções aquosas de rodamina 6G contendo nanopartículas espalhadoras e surfactante SDS. Ou seja, demonstramos que é possível se obter um laser aleatório de corante muito eficiente em solução aquosa. Os resultados mostram que a maior eficiência desses lasers aleatórios acontece a concentrações de SDS acima da CMC. O surfactante SDS além de inibir a formação de agregados devido a sua interação com as moléculas do corante, também induz a uma reorientação das unidades moleculares que formaram o dímero não fluorescente dando lugar à formação de dímeros fluorescentes.

Referências Bibliográficas

- [1] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, "Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in Microwave Spectrum of NH_3 ", *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954);
- [2] A. L. Schawlow and C. H. Townes, "Infrared and Optical Masers", *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958);
- [3] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, **187** 4736, 494 (1960);
- [4] V.S. Letokhov, "Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption", *Sov. Phys. JETP*, **26**, 835 (1968);
- [5] A. Siegman, *Lasers*, University Science Books, California, 1986;
- [6] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*, 2nd ed., Dover publications INC., New York (1989);
- [7] P. P. Sorokin and J. R. Lankard, "Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine", *IBM J. Res, Dev.* **10**, 162 (1966);
- [8] F. P. Schäfer, W. Schmidt, and J. Volze, "Organic dye solution laser", *Appl. Phys. Lett.* **9**, 306 (1966);
- [9] L. G. Nair, "Dye Lasers", *Prog. Quant. Electr.* **7**, 153 (1982);
- [10] E. Sahar and I. Wieder, "Absorption cross-sections of the first excited singlet state of laser dyes at 3371 Å", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, 612 (1974);
- [11] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, (Dover, New York, 1981);

- [12] D. S. Wiersma, "The physics and applications of random lasers," *Nature Physics* **4**, 359-367 (2008);
- [13] V. M. Markushev, V. F. Zolin and Ch. M. Briskina, *Sov. J. Quantum Eletron.* **16**, 281 (1986);
- [14] V. M. Markushev, N.É. Ter-Gabriélyan, Ch. M. Briskina, B. R. Belan and V. F. Zolin, *Sov. J. Quantum Eletron.* **20**, 773 (1990);
- [15] N. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain, "Laser action in strongly scattering media," *Nature* **368** 436 (1994);
- [16] W. L. Sha, C.-H. Liu and R. R. Alfano, "Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media ," *Opt. Lett.* **19** 1922-1924 (1994);
- [17] N. M. Lawandy and R. M. Balachandran, "Random laser?," *Nature* **373**, 204- (1995);
- [18] W. Zhang, N. Cue and K. M. Yoo "Emission linewidth of laser action in random gain media," *Opt. Lett.* **20** 961-963 (1995);
- [19] R. M. Balachandran and N. M. Lawandy, "Understanding bichromatic emission from scattering gain media," *Opt. Lett.* **20** 1271 (1995);
- [20] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, "Random laser action in semiconductor powder," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278-2281 (1999);
- [21] H. Cao, "Review on Latest developments in random lasers with coherent feedback," *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38**, 10497-10535 (2005);
- [22] B. G. Sfez and Z. Kotler. "Lasing action from random media with gain," *Opt. Mat.* **8**, 1 (1997);

- [23] R. H. Dicke, "Coherence in spontaneous radiation processes," *Phys. Rev.* **93** 99 (1954);
- [24] P. Bonifacio, L. A. Lugiato, "Cooperative radiation processes in two-level systems: superfluorescence," *Phys. Rev. A* **11** 1507 (1975);
- [25] F. Auzel, S. Hubert, D. Meichenin, , Very Low Threshold CW Excitation of Superfluorescence at 2.72 μm in Er^{3+} ," *Europhys. Lett.* **7** (5) 459 - 462 (1988);
- [26] D. S. Wiersma, M. P. van Albada, a. Lagendijk, "Random laser?," *Nature* **373** 203 - 204 (1995);
- [27] R. M. Balachandran, N. M. Lawandy and J. A. Moon, "Theory of laser action in scattering gain media," *Opt. Lett.* **22**, 5 319 (1997);
- [28] G. van Soest, M. Tomita and A. Langendijk, "Amplifying volume in scattering media," *Opt. Lett.* **24**, 306 (1999);
- [29] T. Ito and M. Tomita, "Analysis of Gain Volume in random laser in a spherical multiple scattering medium," *Opt. Rev.* **11**, 7 - 11 (2004);
- [30] F. A. Pinheiro and L. C. Sampaio, "Lasing threshold of diffusive random lasers in three dimensions," *Phys. Rev. A* **73** 013826 (2006);
- [31] E. Judith and S. I. Jeffrey, "Aggregation of equilibriums of xanthene dyes ," *J. Phys. Chem.* **76** 762 (1972);
- [32] O. Valdes-Aguilera and D. C. Neckers, "Aggregation phenomena in xanthene dyes," *Acc. Chem. Res.* **22** 171 (1989);
- [33] F. López Arbeloa, Y. Rodriguez Liebana, E. Cordero Fernández, and I. López Arbeloa, "Self-association of the molecular forms of Rhodamine 19: Solvent effect," *Spectrochim. Acta, Part. A* **45**, 1201 (1989);
- [34] F. López Arbeloa, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa, "On the aggregation of rhodamine B in ethanol," *Chem. Phys. Lett.* **148**, 253 (1988);

- [35] D. Toptgen, B. Z. Packard, and L. Brand, "Resolution of absorption spectra of rhodamine 6G aggregates in aqueous solution using the law of mass action," *Chem Phys. Lett.* **277**, 430 (1997);
- [36] J. Georges, "Deviations from Beer's law due to dimerization equilibria: theoretical comparison of absorbance, fluorescence and thermal lens measurements," *Spectrochim. Acta Part A* **51**, 985 (1995);
- [37] M. Kasha, H. R. Rawls, and A. El Bayoumi, "The Exciton model in molecular spectroscopy," *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965);
- [38] I. López Arbeloa and P. Ruiz Ojeda, "Dimeric states of Rhodamine B," *Chem Phys. Lett.* **87**, 556 (1982);
- [39] F. López Arbeloa, I. Llona González, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa, "Aggregate formation of rhodamine 6G in aqueous solution," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **78**, 989 (1982);
- [40] F. López Arbeloa, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa, "Dimerization and trimerization of Rhodamine 6G in aqueous solution," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 1903 (1988);
- [41] E. G. McRae and M. Kasha in "*Physical Processes in Radiation Biology*" (L. Augenstein, B. Rosenberg and S. F. Mason, Eds.). Academic Press, New York, 1963;
- [42] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, and I. López Arbeloa, "Photophysical properties of laser dyes: correlations with the lasing characteristics," in *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, edited by H. S. Nalwa, vol. 7: Liquid crystals, displays and laser materials (Academic Press, San Diego, 2001) pp. 209-245.

- [43] P. Ruiz Ojeda, I. Katime Amashta, J. R. Ochoa, and I. López Arbeloa, "Excitonic treatment and bonding of aggregates of Rhodamine 6G in ethanol," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 1 - 8 (1988);
- [44] S. John and G. Pang, "Theory of lasing in a multiple-scattering medium" *Phys. Rev. A* **54**, 3642 (1996);
- [45] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, and P. C. de Oliveira, "Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers," *Phys. Rev. A* **68**, 013805 (2003);
- [46] F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, edited by F. P. Schäfer (Springer-Verlag, Berlin, 1977), pp. 30-34, Chap. 1.
- [47] A. L. Thompson, K. M. Gaab, J. Xu, C. J. Bardeen, T. J. Martinez, "Variable Electronic Coupling in Phenylacetylene Dendrimers: The Role of Förster, Dexter, and Charge-Transfer Interactions," *J. Phys. Chem. A* **108**, 671 - 682 (2004);
- [48] S. Blumstengel, F. Meinardi, P. Spearman, A. Borghesi, R. Tubino, G. Chirico, "Exciton interactions in oligophenyl nanoaggregates and single crystals," *J. Chem. Phys.* **117**, 4517 (2002);
- [49] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, Teresa Arbeloa, I. López Arbeloa, "Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **8**, 85 - 108 (2007);
- [50] L. Antonov, G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, "UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water," J. Nygren, *Talanta* **49**, 99 (1999);
- [51] I. López Arbeloa, "Fluorescence quantum yield evaluation. Re-absorption and re-emission corrections," *J. Photochem.* **14**, 97 (1980).

- [52] M. Fischer and J. Georges, "Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions" *Spectrochim. Acta A* **53**, 1419 - 1430 (1997);
- [53] T. P. Burghardt, J. E. Lyke and K. Ajtai, "Fluorescence emission and anisotropy from rhodamine dimers," *Biophys. Chem.* **59**, 119 - 131 (1996);
- [54] K. Kemnitz and K. Yoshihara, "Entropy-driven dimerization of Xanthene dyes in nonpolar solution and temperature dependent fluorescence decay of dimers," *J. Phys. Chem.* **95**, 6095 (1991);
- [55] W. L. Sha, C.-H. Liu, F. Liu, and R. R. Alfano, "Competition between two lasing modes of Sulforhodamine 640 in highly scattering media," *Opt. Lett.* **21**, 1277 - 1279 (1996);
- [56] A. Ghanadzadeh Gilani, R. Sariri, K. Bahrpaima, "Aggregate formation of R6G in anisotropic solvent" *Spectrochimica Acta*, *Spectrochimica Acta Part A* **57**, 155 - 163 (2001);
- [57] V. I. Gavrilenko and M. A. Noginov, "Ab initio study of optical properties of rhodamine 6G molecular dimers," *J. Chem. Phys.* **124**, 044301 (2006).
- [58] R. M. Balachandran, D. P. Pacheco, and N. M. Lawandy, "Laser action in polymeric gain media containing scattering particles." *Appl. Opt.* **35**, 640 (1996);
- [59] G. Beckering, S. J. Zilker, and D. Haarer, "Spectral measurements of the emission from highly scattering gain media," *Opt. Lett.* **22**, 1427 (1997);
- [60] J. Muto, "On the Optical Properties of Rhodamine B in Aqueous Solutions," *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 1217 (1972);
- [61] D. Magde, G. E. Rojas, P. Seybold, "Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes," *Photochemistry and Photobiology*, **70** 5, 737 - 744 (1999);

- [62] T. López Arbeloa, Características fotofísicas de colorantes de laser em disolucion, Ph.D. Thesis, Universidad Del País Vasco, 1993;
- [63] T. López Arbeloa, M. J. Tapia Estévez, F. López Arbeloa, I. Urretxa Aguirresacona and I. López Arbeloa, "Luminescence properties of rhodamines in water/ethanol mixtures," *J. Lumin.* **48 - 49** 400 - 404 (1991);
- [64] G. Rothenberger, D. K. Negus, R. M. Hochstrasser, "Solvent influence on photoisomerization dynamics," *J. Chem. Phys.*, 79, 5360 (1983);
- [65] S. P. Velsko, G. R. Fleming, "Photochemical Isomerization in Solution. Photophysics of Diphenyl Butadiene," *J. Chem. Phys.*, 76, 3553 (1982);
- [66] P. F. Barbara, S. D. Rand, and P. M. Rentzepis, "Direct Measurements of tetraphenylethylene Torsional Motion by Picosecond Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2156 (1981);
- [67] S. R. Flom, V. Nagarajan, and P. F. Barbara, "Dynamic Solvent Effects on Large-Amplitude Isomerization Rates. 1. 2-Vinylanthracene," *J. Phys. Chem.* **90**, 2085 (1986);
- [68] A. M. Brearlev, S. R. Flom, V. Naearaian, and P. F. Barbara, "Dynamic Solvent Effects on Large Amplitude Isomerization Rates: 2. 2-(2'-Propenyl)anthracene and (E)-2-(But-2'en-2'-l)anthracene," *J. Phys. Chem.* **90**, 2092 (1986);
- [69] V. Sundstrom, T. Gillbro, and H. Bergstrom, "Picosecond kinetics of radiationless relaxations of triphenyl methane dyes. Evidence for a rapid excited-state equilibrium between states of differing geometry," *Chem Phys.* **73**, 439 -0458 (1982);
- [70] D. Ben-Amotz, and C. B. Harris, "Ground- and excited-state torsional dynamics of a triphenylmethane dye in low-viscosity solvents," *Chem. Phys. Lett.* **119**, 305 - 311 (1985);

- [71] S. P. Velsko, D. H. Waldeck, and G. R. Fleming, "Breakdown of Kramers Theory Description of Photochemical Isomerization and the Possible Involvement of Frequency Dependent Friction," *J. Chem. Phys.*, **78**, 249 (1983);
- [72] S. P. Velsko, and G. R. Fleming, "Solvent Influence on Photochemical Isomerizations: Photophysics of DODCI," *Chem. Phys.* **65**, 59 (1982);
- [73] C. V. Shank, E. P. Ippen, O. Teschke, K. B. Eisenthal, „Picosecond dynamics of conformational changes in 1,1' binaphthyl," *J. Chem. Phys.* **67**, 5547 (1977);
- [74] (a) C. J. Tredwell, and A. D. Osborne, "Viscosity dependent internal conversion in the rhodamine dye, fast acid violet 2R," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **76**, 1627 - 1637 (1980);
- [75] A. D. Osborne "Internal conversion in the rhodamine Dye, fast acid violet 2R," *J. Chem. SOC. Faraday Trans. 2*, **76**, 1638- 1645 (1980);
- [76] J. Lee, S. B. Zhu, G. W. Robinson, "An extended Kramers equation for photoisomerization," *J. Phys. Chem.* **91**, 4273 (1987);
- [77] B. Bagchi, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **78**, 2735 (1983);
- [78] R. F. Grote, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **73**, 2715 (1980);
- [79] F. López Arbeloa, I. Urrecha Aguirresacona and I. López Arbeloa, "Influence of the molecular structure and the nature of the solvent on the absorption and fluorescence characteristics of rhodamines," *Chem. Phys.* **130** 371 - 378 (1989);
- [80] F. López Arbeloa and K. K. Rohatgi-Mukherjee, "Solvent effect on photophysics of the molecular forms of rhodamine B. Solvation models and spectroscopic parameters," *Chem. Phys. Lett.* **128**, 474 - 479 (1986);
- [81] T. López Arbeloa, M. J. Tapia Estévez, F. López Arbeloa, I. Urretxa Aguirresacona and I. López Arbeloa "Luminescence properties of rhodamines in water/ethanol mixtures," *J. Lumin.* **48-49**, 400 - 404 (1991);

- [82] T. L. Chang e H. C. Cheung “Solvent effects on the photoisomerization rates of the zwitterionic and the cationic forms of rhodamine B in protic solvents,” *J. Phys. Chem.* **96**, 4874 (1992);
- [83] M. J. Snare, F. E. Treolar, K. P. Ghiggino, and P. J. Thistlethwaite “The photophysics of rhodamine B,” *J. Photochem.* **18**, 335, (1982);
- [84] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, M. J. Tapia Estevez, and I. López Arbeloa, “Photophysics of rhodamines: molecular structure and solvent effects,” *J. Phys. Chem.* **95**, 2203 (1991);
- [85] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, E. Gil Laje, I. López Arbeloa, and F. C. De Schryver “Photophysical Properties of Rhodamines with Monoethyl-amino Groups R19 and R6G in Water/Ethanol Mixtures,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **56**, 4874 (1992);
- [86] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, and I. López Arbeloa, “Photophysics of amino-aromatic laser dyes,” *Trends Photochem. Photobiol.* **3**, 145 – 155 (1994);
- [87] A. Mishra, R. K. Behera, B. K. Mishrs, and G. B Behera, “Dye–surfactant interaction: chain folding during solubilization of styryl pyridinium dyes in sodium dodecyl sulfate aggregates,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **121** 63 - 73 (1999);
- [88] M. Shannigrahi, S. Bagchi “Steady-state fluorescence and photophysical properties of a ketocyanine dye in binary surfactant and polymer–surfactant mixture,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **168** 133 - 141 (2004);
- [89] J. C. Micheau, G. V. Zakharova, e A. K. Chibisov “Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate,” *Phys. Chem. Chem Phys.*, **6**, 2420 (2004);
- [90] S. Bračko, J. Špan “Anionic dye–cationic surfactant interactions in water–ethanol mixed solvent,” *Dyes and Pigments* **50** 77 – 84 (2001);

- [91] S. Gokturk e M. Tuncay "Dye-Surfactant interaction in the premicellar region," *J. Surfact. Detergents* **6** 325 - 330 (2003);
- [92] R. K. Dutta, S. N. Bath "Interaction of Methyl Orange with Submicellar Cationic Surfactants," *Bull Chem. Soc. Jpn.* **66** 2457 (1993);
- [93] S. Göktürk, M. Tuncay "Spectral studies of safranin-O in different surfactant solutions," *Spectrochim. Acta A* **59** 1857 – 1866 (2003);
- [94] M. Sarkar, S. Poddar "Spectral studies of methyl violet in aqueous solutions of different surfactants in supermicellar concentration region," *Spectrochim. Acta A* **55**, 1737 – 1742 (1999).

ANEXO

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, P. C. de Oliveira, F. López Arbeloa, “using random laser emission to investigate the bonding energy of laser dye dimers.” *Chem. Phys. Lett.* **464**, 245 – 248 (2008);

Resumos expandidos publicados em anais de congressos internacionais

1. E. de Lima, C. Tolentino Dominguez, P. C. de Oliveira. Lasing threshold in highly disordered systems of rhodamine B dye containing TiO₂ nanoparticles. In: 6th Ibero-American Conference on Optics (RIO) and 9th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), 2007, 2007, Campinas-SP.

Resumos publicados em anais de congressos nacionais

1. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, P. C. de Oliveira. Random Laser Emission of Dye Dimers. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia-SP.
2. E. de Lima, M. C. da Silva ; M. A. F. de Souza ; C. Tolentino Dominguez, P. C. de Oliveira, F. A. Pinheiro. Influence of scatterers density on lasing

- threshold in methanol solutions of Rhodamine 6G. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço-SP.
3. E. de Lima, C. Tolentino Dominguez, P. C. de Oliveira. Estudo da Influência da Densidade de Espalhadores no Limiar Laser de Sistemas Aleatórios. In: I Escola Avançada de Óptica e Fotônica, 2006, São Carlos-SP.
 4. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, M. A. M. nogueira, P. C. de Oliveira. Emissão laser de soluções aquosas de rodamina 6G contendo partículas espalhadoras. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife-PE.
 5. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, A. T. B. Celeste, P. C. de Oliveira. Determinação das energias de ligação em soluções diméricas de rodaminas usando sistemas altamente desordenados com ganho. In: : XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal-RN.
 6. E. de Lima, C. Tolentino Dominguez, A. T. B. Celeste, P. C. de Oliveira. Lasing threshold in highly disordered systems of rhodamine B dye containing TiO₂ nanoparticles. In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal-RN.
 7. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, A. T. B. Celeste, P. C. de Oliveira. Propagação de ondas evanescentes em meios absorvedores. In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal-RN.
 8. E. de Lima, C. Tolentino Dominguez, A. T. B. Celeste, P. C. de Oliveira. Análise da influência da concentração de espalhadores na emissão laser de sistemas aleatórios com ganho. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa-PB.

9. C. Tolentino Dominguez, E. de Lima, A. T. B. Celeste, P. C. de Oliveira. Estudos sobre o volume de ganho em sistemas laser aleatórios. In: XXIV Encontro de Físicos Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa-PB.
10. A. T. B. Celeste, C. Tolentino Dominguez, P. C. de Oliveira. Quantização do campo para feixes Laguerre-Gauss. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa-PB.
11. E. de Lima, M. A. F. de Souza, M. C. da Silva, C. Tolentino Dominguez, F. A. Pinheiro, P. C. de Oliveira. Scatterers density dependence of lasing threshold in amplifying random media. In: XXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2005, Maceió-AL.