

**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**  
**Curso de Mestrado em Física**

**Propagação de Luz em Meios Espalhadores:  
Do Filtro de Christiansen ao Random Laser**

Por  
**Josevi de Souza Carvalho**

sob orientação do  
**Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira**

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Física-CCEN-UFPB, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Outubro de 2004  
João Pessoa, Paraíba

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Propagação de Luz em Meios  
Espalhadores:  
Do Filtro de Christiansen ao Random Laser**

por  
**Josevi de Souza Carvalho**

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Física-CCEN-UFPB, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada por:

---

**Paulo Cesar de Oliveira**  
Orientador

---

**José Roberto Rios Leite**

---

**Michael Sundheimer**

**Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Curso de Mestrado em Física**

Outubro de 2004

*Aos meus Pais, meus irmãos e Jacqueline*

# Sumário

<b>Tabela de Conteúdo</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>xi</b>
<b>Resumo</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiv</b>
<b>I O Filtro de Christiansen</b>	<b>1</b>
1 Introdução	2
2 Modelos para o Filtro de Christiansen	6
2.1 Modelos para o Espectro da Luz Transmitida em ângulo zero . . . . .	6
2.2 Modelos para a Dependência Angular . . . . .	9
3 Os Experimentos com o Filtro de Christiansen	15
3.1 Introdução . . . . .	15
3.2 O Arranjo Experimental . . . . .	16
3.3 Filtros de Christiansen na Região Ótica . . . . .	17
3.3.1 Dependência com o Tamanho das Partículas . . . . .	20
3.4 Filtros de Christiansen no Ultravioleta . . . . .	32
3.5 Dependência Angular nos Filtros de Christiansen . . . . .	33
3.5.1 Dependência Angular do Espectro . . . . .	34
3.5.2 Dependência Angular da Intensidade . . . . .	38
4 Conclusão	42

<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>44</b>
<b>II O Random Laser</b>	<b>48</b>
5 Introdução	49
6 Propriedades de Absorção e Emissão dos Corantes	51
7 Medida do Índice de Refração de uma Solução	57
7.1 A correção para a Dispersão do Prisma de Vidro . . . . .	59
7.2 O Arranjo Experimental . . . . .	61
8 Random Laser	67
8.1 Laser Convencional e Random Laser . . . . .	67
8.2 O Limiar Laser . . . . .	69
8.3 Efeitos de Reabsorção . . . . .	73
8.4 O Modelo de Equações de Taxa . . . . .	75
9 As Experiências com o Random Laser	78
9.1 O Arranjo Experimental . . . . .	78
9.2 Resultados Experimentais . . . . .	79
9.3 Considerações Finais . . . . .	89
10 Conclusão	93
A Teoria de Transporte da Luz	96
A.1 Espalhamento por uma Partícula . . . . .	98
A.2 Múltiplo Espalhamento e Difusão . . . . .	99
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>104</b>

# Lista de Figuras

1.1	O filtro Christiansen . . . . .	3
1.2	Curvas de dispersão do meio líquido, mais inclinada, e das partículas espalhadoras e a curva de transmissão do FC. Observe que a maior transmissão ocorre exatamente para $\lambda=\lambda_C$ . . . . .	4
3.1	Arranjo experimental utilizado para a realização das experiências de transmissão de radiação nos Filtros Óticos de Christiansen. . . . .	16
3.2	Espectro de transmissão do FC numa célula de 7mm de espessura. . .	18
3.3	Espectros para o FC com partículas de diferentes tamanhos em metil benzoato. . . . .	20
3.4	Ajuste teórico (curva sólida) de dado experimental (círculos vazios) para o FC numa célula de espessura 10mm. . . . .	21
3.5	Dependência da largura espectral com o tamanho dos espalhadores. .	22
3.6	Largura em função do tamanho dos espalhadores proposta pelo modelo de Clarke. . . . .	23
3.7	Largura de transmissão em função da espessura da cubeta usando o modelo de Clarke. . . . .	24
3.8	Largura de transmissão em função do tamanho dos espalhadores usando o modelo de Sethi. . . . .	25
3.9	Dispersão do meio líquido em função do comprimento de onda e da temperatura e do meio sólido usando a equação 3 de Hoffmann [4]. . .	26
3.10	Comprimento de onda de pico em função da temperatura. . . . .	27

3.11	Comparação da largura espectral da luz emitida pela lâmpada (curva larga) e a largura do espectro transmitido pelo FC (curva mais estreita).	28
3.12	Dependência da largura de banda e comprimento de onda Christiansen com a temperatura para partículas de tamanho médio $196\mu m$ numa célula de espessura 10mm. . . . .	29
3.13	Extinção espectral interna do FC como uma função do comprimento de onda $\lambda$ para espalhadores de diferentes tamanhos médios numa célula de espessura constante 10mm. . . . .	30
3.14	Mínimo de extinção espectral interna como uma função de $1/a$ numa célula de espessura 10mm. . . . .	31
3.15	Espectro de transmissão no FC com partículas de tamanho médio $280\mu m$ numa célula de espessura 10mm e dispersas em benzeno. . . .	33
3.16	Espectro de transmissão no FC com partículas de tamanho médio $280\mu m$ numa célula de 10mm de espessura e dispersas em disulfeto de carbono. . . . .	34
3.17	Espectros de transmissão do FC feito de espalhadores de diâmetro $280\mu m$ (sodalime) numa mistura de benzeno e disulfeto de carbono. .	35
3.18	Detalhes em 2D dos resultados experimentais do espectro da luz transmitida no FC para várias posições angulares. . . . .	36
3.19	Ajuste teórico dos dados experimentais usando o modelo da dependência angular de Geffcken, para partículas sodalime de tamanho $280\mu m$ em benzoato de metila. . . . .	37
3.20	Ajuste de dados experimentais (quadrados) pelo modelo de Geffcken (curva sólida) em função do tamanho dos espalhadores: (a) $49\mu m$ , (b) $128\mu m$ , (c) $165\mu m$ , (d) $196\mu m$ , (e) $231\mu m$ e (f) $275\mu m$ . . . . .	39
3.21	Dependência angular em função do tamanho dos espalhadores, (a) até (f), para os comprimentos de onda $\lambda_C$ , $\lambda_1$ e $\lambda_2$ , representados respectivamente por triângulos, estrelas e quadrados vazios. . . . .	40



3.22	Espectro de transmissão no FC constituído de partículas espalhadas de tamanho $280 \mu\text{m}$ dispersas num meio líquido numa célula de comprimento ótico $6\text{mm}$ . . . . .	41
6.1	Níveis de energia para um corante em solução e o esquema laser proposto. Os níveis singletos e tripletos são mostrados em colunas separados. $S_0 \rightarrow S_1$ representa o processo de bombeio. $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_2 \rightarrow T_1$ representam os processos de emissão, e $T_1 \rightarrow T_2$ representam os processos de absorção. As linhas onduladas representam processos de decaimento não-radiativos. A linha pontilhada representa o processo de cruzamento intersistema. . . . .	52
6.2	Espectros da secção transversal de absorção (menor comprimento de onda) e emissão (maior comprimento de onda) de rodamina 640 [13] obtidos a partir do espectro de absorbância e fluorescência. . . . .	54
7.1	Princípio de funcionamento do refratrômetro de Abbe. . . . .	58
7.2	Arranjo experimental usado para a medida o índice de refração das soluções . . . . .	61
7.3	Correção para $\Delta n$ . . . . .	62
7.4	Dados calculados para a correção do índice de refração $\Delta n$ . . . . .	63
7.5	Comparação de dados experimentais para o benzoato de metila (pontos), numa temperatura de $25^\circ\text{C}$ , usando o refratrômetro de Abbe e um ajuste pela equação 3 da referência [12]. . . . .	64
7.6	Dispersão de algumas soluções de corantes rodaminas juntamente com a dispersão de alguns vidros usados para fabricar filtros óticos. . . . .	65
7.7	Dispersão de misturas de monômero de estireno e metanol. De cima para baixo: estireno puro, 10, 30, 50 e 70% de metanol. . . . .	66
8.1	Esquema de um laser convencional . . . . .	68

8.2	Dependência do número de fótons $q$ e a inversão $n_1$ no estado estacionário sobre a taxa de bombeio $r$ . $r_{th}$ é o limiar da taxa de bombeio e $N_{th}$ é o valor da inversão acima do limiar. . . . .	71
8.3	Representação do mecanismo de realimentação num random laser. . .	72
8.4	$\beta$ determina a agudeza do limiar laser. O número de fótons $q$ como determinado por 8.5 e 8.6 é mostrado como uma função da taxa de bombeio. O limiar é indicado por $r_{th}$ . A curvatura acentuada para $\beta = 0$ muda para uma transição mais suave para maiores valores de $\beta$ , mas é limitada pela transição sem limiar $\beta = 1$ . . . . .	76
9.1	Arranjo experimental. O laser, a cubeta, o espectrômetro, computador.	79
9.2	Distribuição espectral da emissão ASE e o feixe pump verde (a) e do laser aleatório (b). Observe que em (b) a emissão gerada ofusca o feixe de bombeio mostrado em (a) pelo feixe em verde. . . . .	80
9.3	Esquema de um random laser, baseando-se no princípio do filtro de Christiansen. . . . .	81
9.4	Dependência do índice de refração com a temperatura para o benzoato de metila e BK7. . . . .	82
9.5	Emissão no comprimento de onda de pico como uma função da energia do pulso de bombeio de uma solução etanólica de rodamina B com partículas de $TiO_2$ . . . . .	83
9.6	Largura de linha da emissão como uma função da energia do pulso de bombeio de uma solução etanólica de rodamina B com partículas de $TiO_2$ . . . . .	84
9.7	Posição do comprimento de onda de pico de uma solução de rodamina B, numa concentração de $2.5 \cdot 10^{-3}M$ como uma função da concentração de $TiO_2$ . . . . .	85
9.8	Relação entre as intensidades de emissão gerada para amostras contendo $TiO_2$ e $Al_2O_3$ em função da densidade de espalhadores. . . . .	86

9.9	Fenômeno da reabsorção com a concentração dos espalhadores: (a) $Al_2O_3$ , $3.51 \cdot 10^{10} cm^{-3}$ e $1.24 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ e b) $TiO_2$ , $5.87 \cdot 10^{10} cm^{-3}$ e $2.04 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ . . . . .	87
9.10	Relação entre as intensidades de emissão gerada para amostras contendo $TiO_2$ e $Al_2O_3$ em função da densidade de espalhadores. . . . .	88
9.11	Proposta de futuras análises para o estudo da eficiência sobre a relação densidade versus índice refrativo. . . . .	90
9.12	Diagrama para a investigação do comportamento do limiar frente a relação diferença de índices versus densidade de espalhadores. . . . .	91
A.1	Difusão da intensidade num bloco finito não-absorvedor de espessura $L$ , com uma fonte plana $S = S_0\delta(z-l)$ para modelar uma onda plana incidente em $z=0$ [25]. O fluxo é dado por A.6, em particular a transmissão (o fluxo através da interface) total é proporcional a $(\ell - z_e)/(\ell + z_e)$ . . . . .	102

# Agradecimentos

- Ao professor Paulo pela oportunidade e pela orientação, esclarecimentos e estímulo.
- Aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e incentivo. À Jacqueline pelo carinho e estímulo.
- A Alberto Lencina e Miguel Ângelo pelas valiosas discussões e esclarecimentos.
- Aos amigos e colegas Damião, Alberto, Miguel, Nick e Márcia, Tomaz, Armando, Josenildo, Christian pela boa convivência no trabalho.
- Ao meu irmão Damião, pela presença e apoio no desenvolvimento desse trabalho.
- A todos os professores do departamento que contribuíram até então pela minha formação.
- Aos funcionários que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.
- À CAPES pelo apoio financeiro

# Resumo

Experiências de propagação de luz em meios espalhadores tem se tornado uma poderosa ferramenta para a investigação de algumas propriedades microscópicas desses meios pela análise da distribuição espectral da luz transmitida através deles. Em nosso trabalho, esse meio é formado por espalhadores dispersos aleatoriamente num líquido, de forma que o resultado desta mistura é um meio heterogêneo para uma larga banda espectral, mas homogêneo e transparente para uma fina faixa de comprimentos de onda, onde ocorre a máxima transmissão. Esse comprimento de onda de pico é chamado de comprimento de onda Christiansen,  $\lambda_C$ , onde a luz penetra todo o meio sem ser espalhada. Para esse sistema estudamos a influência do tamanho dos espalhadores sobre a largura de banda de transmissão, transmissão e extinção espectral interna, e estudamos também a dependência angular, tanto do espectro como da intensidade total. Com esses resultados, fizemos comparações com alguns modelos teóricos encontrados na literatura e foi possível, dentre eles, escolher aquele cujas previsões puderam descrever satisfatoriamente os resultados experimentais.

Trabalhamos também com a propagação de luz em meios espalhadores com ganho, chamados de Random Laser. Esses meios se caracterizam por um forte retroespalhamento da luz de bombeio, causado pela grande diferença de índices de refração entre as partículas espalhadores e a solução líquida de corante, o meio de ganho. Baseando-nos na homogeneidade e transparência do filtro de Christiansen, propomos a construção de um random laser, homogêneo para o comprimento de onda de bombeio, e dessa forma poderíamos aumentar o volume de ganho e como consequência a eficiência de emissão desses sistemas. Este objetivo não foi alcançado, mas chegamos perto dele.

Nossos resultados se mostraram muito promissores e nos possibilitarão um largo e novo campo de investigação sobre a propagação de luz em meios espalhadores com ganho.

# Abstract

Experiments on light propagation in scattering media is becoming a powerful tool for the investigation of some microscopic properties of these media by the analysis of the spectral distribution of the light transmitted through them. In our work, this medium is formed by randomly dispersed scatters in a liquid, in such a way that the resulting mixture is a heterogeneous medium for a broad spectral band, but homogeneous and transparent in a thin range of wavelengths, where a maximum transmission occurs. This wavelength is called the Christiansen's wavelength,  $\lambda_C$ , where light is directly transmitted and penetrate the whole medium without scattering. For this system, we have studied the influence of the size of the scatters on the transmission bandwidth, internal spectral extinction and transmission, and we also studied the angular dependence of the spectrum, as well as of the total intensity. With these results, we have made comparisons with some models from the literature and it was possible to choose among them, one which predictions could satisfactorily describe the experimental results.

We also worked with the propagation of light in scattering media with gain, called Random Laser. These media are characterized by an strong backscattering of the pump light due to high refractive index mismatch between scattering particles and the dye solution: the gain medium. Based on the homogeneity and transparency of the Christiansen filter, we proposed the construction of a random laser, homogeneous to pump wavelength, and in this way we could increase the gain volume, and as a consequence the emission efficiency of this system. Our goal was not attained, but we have got close to it. Our results showed very promising ones, and will open a large

and new field of investigation about the propagation of light in scattering media with gain.



## **Parte I**

# **O Filtro de Christiansen**

# Capítulo 1

## Introdução

Os filtros espectrais podem ser construídos de várias maneiras, sendo que as mais simples são obtidas a partir de vidros coloridos ou da adoção de corantes em polímeros para absorver luz seletivamente numa certa região do espectro eletromagnético. A refração e a difração são outros métodos que também nos possibilitam obter o mesmo efeito, assim como a interferência ótica entre raios que são transmitidos e/ou absorvidos a partir de interfaces em filmes finos. Além destes, existe um outro método que se baseia no espalhamento da luz por um meio heterogêneo com duplo índice de refração, exceto numa fina faixa de comprimentos de onda, onde o meio é homogêneo e transparente. O Filtro Christiansen descoberto por Christiansen em 1884 e aperfeiçoado por Lord Rayleigh em 1885 [1, 2], é baseado em um sistema de dois componentes, usualmente feitos de partículas de vidro e um líquido nos quais as curvas de dispersão dos componentes se interseccionam num certo comprimento de onda  $\lambda_C$ , chamado de comprimento de onda Christiansen. Neste comprimento de onda o meio composto é homogêneo e a luz se propaga através dele sem espalhamento, enquanto para outros comprimentos de onda diferentes de  $\lambda_C$  o sistema é heterogêneo e a luz é espalhada em direções, que em média, depende da diferença de índice de refração  $\Delta n$  entre as partículas sólidas e o componente líquido. Vários estudos foram feitos neste tipo

de filtro, entre eles estudos com o tamanho dos espalhadores, espessura da célula e concentração do meio líquido sobre o espectro transmitido pelo filtro nas regiões visível [3, 4, 5, 6, 7], infravermelho [8, 9, 10], e ultravioleta [11, 12, 13]. Mais recentemente outros efeitos puderam também ser observados tais como a dependência da transmissão com a temperatura [14, 15], com a intensidade do feixe de luz incidente [16, 17] e a dependência angular.

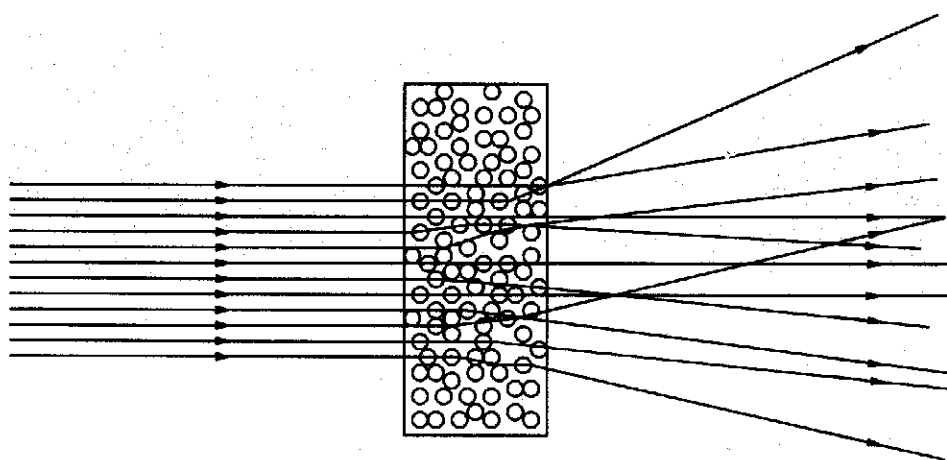


Figura 1.1: O filtro Christiansen

Como está mostrado na figura 1.1, o filtro de Christiansen é constituído por um meio sólido, representado pelas partículas espalhadoras, e um meio líquido que geralmente é um solvente orgânico ou uma mistura deles. As partículas são fabricadas de um material que é transparente na região espectral de interesse e estão distribuídas aleatoriamente no meio líquido. Quando um feixe de luz incide sobre esse filtro e se propaga através dele, efeitos de espalhamento e/ou absorção ocorrem durante esse trajeto. O espalhamento está associado à diferença nos índices de refração dos dois materiais, representada por suas respectivas curvas de dispersão. A absorção que pode ocorrer e ser desconsiderada nesses sistemas, é mais acentuada no meio líquido que no meio sólido, podendo ser aproximadamente descrita pela lei de Beer. Dessa

figura observamos ainda que parte da luz incidente é transmitida através do filtro sofrendo desvios que estão representados pelos raios formando um tipo de cone de espalhamento, enquanto uma outra parte é diretamente transmitida sem alteração na direção de propagação: a parte central desse cone. Do ponto de vista da ótica geométrica isso só é possível para meios homogêneos e transparentes. Dessa forma podemos afirmar que os índices de refração dos dois meios se tornam iguais para esse comprimento de onda transmitido.

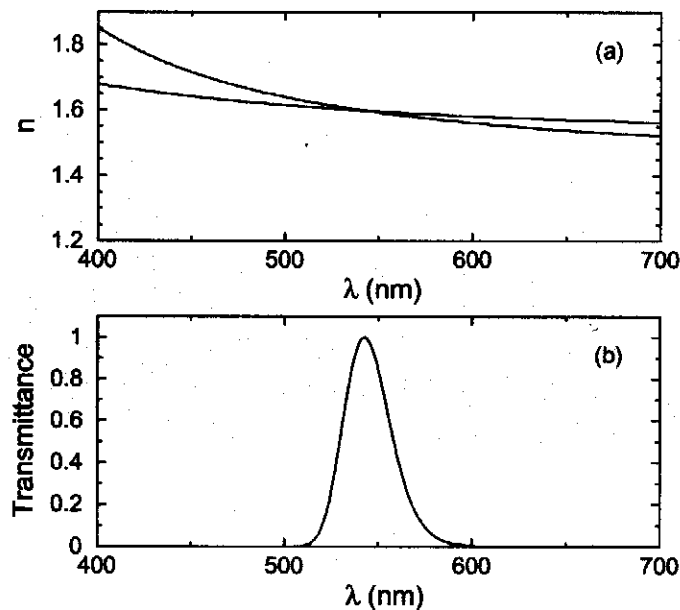


Figura 1.2: Curvas de dispersão do meio líquido, mais inclinada, e das partículas espalhadoras e a curva de transmissão do FC. Observe que a maior transmissão ocorre exatamente para  $\lambda = \lambda_C$ .

Mostramos na figura 1.2 o perfil das curvas de dispersão típicas de alguns solventes e sólidos utilizados na confecção dos filtros de Christiansen. No filtro convencional, o meio líquido é geralmente um solvente orgânico como benzeno, tetracloreto de carbono ou uma combinação destes para se obter o cruzamento das curvas de dispersão dos solventes com a curva de dispersão das partículas e conseqüentemente obtermos o

efeito desejado.

Observamos nesta figura que o ponto de cruzamento é caracterizado por um pico na transmissão da radiação incidente em função do comprimento de onda. A largura espectral da luz transmitida depende da diferença entre as tangentes das duas curvas no correspondente ponto de cruzamento, assim como também do tamanho, forma e distribuição das partículas e também da espessura da célula.

Quando alguns solventes com índices de refração dependentes da intensidade do feixe de luz incidente e/ou da temperatura são utilizados na fabricação do filtro, a condição de igualdade nos índices fica fortemente relacionada aos valores dessas quantidades e como consequência o comprimento de onda transmitido pode ser alterado. Esta dependência nos possibilita uma arbitrariedade na escolha do comprimento de onda de pico e como aplicação direta teremos a construção de um chaveador ótico ou termômetro ótico. Frente aos filtros de interferência, filmes finos que são fortemente dependentes do ângulo de incidência dos raios de luz, o FC tem a vantagem de trabalhar bem tanto com a convergência quanto com a divergência dos raios de luz.

## Capítulo 2

# Modelos para o Filtro de Christiansen

Durante o último século o filtro Christiansen atraiu a atenção de muitos pesquisadores. Um retrospecto sobre este assunto foi escrito por Hense [3], onde podemos encontrar valiosos comentários e referências.

Aqui dedicamos parte desse trabalho para a exposição de alguns modelos teóricos propostos para a explicação do espectro transmitido através do filtro de Christiansen, tanto no comprimento de onda de pico, assim como em outros comprimentos de onda e em ângulos diferentes do máximo de transmissão.

### 2.1 Modelos para o Espectro da Luz Transmitida em ângulo zero

Encontramos em Hense [3] um conjunto de fórmulas matemáticas para o espectro de transmissão no filtro de Christiansen. Resumiremos aqui algumas dessas expressões que utilizamos para comparação com nossos resultados experimentais. Historicamente a primeira tentativa para uma descrição teórica desse filtro foi dado por Sethi [21]

que chegou a seguinte equação para a transmissão espectral

$$T_0 = \exp \left[ -7 \cdot (\Delta n)^2 \cdot \lambda^{-2} \cdot d \cdot z \right] \quad (2.1)$$

onde  $\Delta n$  é a diferença de índice entre os dois meios,  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo,  $z$  é a espessura do meio e  $d$  o diâmetro dos espalhadores. Sethi supôs uma distribuição aleatória dos espalhadores imersos num meio isotrópico. Considerou também que o número de partículas atravessadas pelas diferentes porções da frente de onda tem distribuição de probabilidade normal. A reflexão na interface líquido/partícula não foi considerada, resultando num ângulo de incidência menor que  $0.45\pi$ . Assumiu ainda que a diferença de índice foi da ordem de  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Num trabalho seguinte, Sogani [19] baseando-se na propagação de onda num meio com espalhadores esféricos de diâmetro “ $d$ ” e isotrópicos, aleatoriamente distribuídos numa região de espessura  $z$ , chegou a seguinte equação que leva seu nome,

$$T_0 = \exp \left[ -\frac{16}{9} \pi^2 \cdot (\Delta n)^2 \cdot \lambda^{-2} \cdot d \cdot z \right] \quad (2.2)$$

onde  $\Delta n$ ,  $\lambda$ ,  $z$  e  $d$  são como antes. Para essa dedução considerou que o número de espalhadores atravessados por qualquer porção da frente de onda segue a lei de distribuição Rayleigh [28], que é válida se o número mais provável de encontros  $m$  for muito grande. Encontrou  $m = z/d$ , que é razoável para o filtro de Christiansen, que se constitui de um arranjo compacto de partículas.

Uma grande contribuição teórica sobre os filtros de Christiansen foi dada em fins da década de 50 por Raman [32]. Estudando a teoria até então conhecida sobre os filtros de Christiansen, desenvolveu um modelo teórico que explicava o espectro de transmissão em função dos constituintes do filtro, baseando-se na propagação de onda num meio que consistia de muitas células com duplo índice de refração e de espessura  $z$ . Obteve a seguinte equação que se tornou uma referência indispensável sobre o assunto,

$$T_0 = \exp \left[ -k \cdot (\Delta n)^2 \cdot \lambda^{-2} \cdot d \cdot z \right] \quad (2.3)$$

onde  $k = 4\pi^2 \cdot q_1 \cdot q_2$  se cada camada tem uma fração  $q_1$  de blocos sólidos com espessura  $d$  e  $k = \pi^2(3q_1 - 4q_1^2)$  se as camadas têm uma fração  $q_1$  de partículas esféricas de diâmetro  $d \leq \lambda/(4\pi\Delta n)$  e  $z$  é a espessura do filtro.

Posteriormente, usando um modelo de filtro análogo ao de Raman, Clarke [7] desenvolveu, com auxílio das Transformadas de Fourier, uma expressão geral que determina a transmissão do feixe incidente através do filtro de Christiansen dada por,

$$T_0 = \exp \left[ -K^2 L c \alpha (\Delta n')^2 \left( \frac{\Delta \lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

onde  $K$  é um fator que depende do tamanho e distribuição das partículas,  $L$  é a espessura do filtro,  $c$  é a razão adimensional entre o volume ocupado pelas partículas e o volume do filtro,  $L$  é a espessura do filtro,  $\alpha$  é o raio médio das partículas e  $\Delta n'$ , com unidades inversas de comprimento, é a diferença nas derivadas dos índices de refração. O desenvolvimento de Clarke possibilitou determinar esta quantidade por,

$$\Delta n' = \frac{d}{d\lambda} (n_h - n_p), \quad \Delta \lambda = (\lambda - \lambda_C) \quad (2.5)$$

onde  $\lambda_C$  é o comprimento de onda Christiansen, região do filtro onde os índices de refração do líquido e das partículas são iguais,  $n_h$  e  $n_p$  são os índices de refração do meio líquido e das partículas, respectivamente. A partir desta expressão pode-se obter a largura espectral do pico de transmissão do filtro por,

$$(\Delta \lambda)_{FWHM} = \lambda_C \sqrt{\frac{2.77}{K L c \alpha} \left( \frac{1}{\Delta n'} \right)} \quad (2.6)$$

Nenhuma dessas teorias prediz precisamente as observações experimentais de Denmark e Cady [29] e Cloupeau e Klasfeld [30], embora haja concordância qualitativa em algumas regiões. Para se obter bom acordo entre estas teorias e os resultados experimentais, temos que levar em consideração a complexa dependência na forma das partículas, distribuição de seus tamanhos, orientação etc, de maneira estatística



sobre todo o filtro, através do fator numérico  $K$ . Incertezas nos fatores numéricos nessas fórmulas levam a desacordo. Sipes [31], desenvolveu a teoria de Raman, incluindo a teoria de difração anômala para considerar a largura angular do halo da luz transmitida. Aplicou a teoria para o problema de um campo incidente com uma frequência próxima da frequência de ressonância molecular do meio espalhador. Um desenvolvimento completo da performance dos filtro de Christiansen é um problema complexo de múltiplo espalhamento e merece um estudo mais completo, que pode ser encontrado em [24].

## 2.2 Modelos para a Dependência Angular

Ivanov [18] estudou a distribuição angular de intensidades de radiação para ângulos variando de  $0$  a  $35^\circ$  e de  $120$  a  $170^\circ$  com relação ao feixe incidente, e em comprimentos de onda no intervalo  $460$  a  $620\text{nm}$ . Ele utilizou o filtro tradicional de metil benzoato e esferas de vidro K8 como fase dispersa, e também mediu em diferentes ângulos de detecção o grau de despolarização da luz polarizada que cruzou o filtro, assim como o espectro de transmissão entre  $470$  e  $610\text{nm}$  em ângulos desde  $0$  a  $20^\circ$  como uma função do tamanho das partículas e espessura da célula. Usando um detector com ângulo de corte  $1^\circ$ , Ivanov verificou que seu filtro mostrou uma transmitância máxima em  $550\text{nm}$  para um ângulo de detecção nulo, mas se este fosse aumentado para  $2.5^\circ$ , o máximo de transmitância mudava para um mínimo com dois máximos em cada lado desse comprimento de onda. Ivanov verificou que o grau de despolarização da luz polarizada transmitida pelo filtro em vários ângulos era muito pequeno.

Sogani [19] também fez observações sobre a distribuição de intensidades através de um filtro formado por dois líquidos imiscíveis, verificando que o halo da radiação espalhada era contínuo se o tamanho das gotinhas na emulsão cromática não fosse uniforme, mas quando a suspensão continha pequenas gotinhas de tamanho uniforme

o halo da radiação espalhada mostrava uma estrutura descontínua com anéis de intensidade máxima. Sogani determinou a amplitude angular do halo contínuo para diferentes intensidades da radiação incidente, mantendo os outros parâmetros fixos. Supondo que a intensidade na fronteira do halo tinha sempre o mesmo valor para um dado comprimento de onda, ele tentou provar que a dependência sobre  $\theta$  prevista pelo modelo de Sogani, equação 2b de Hense [3], utilizando dois pares de dados e obteve de cada um o valor da constante que podia ser introduzida em vez de  $\pi^{-2}$  para um melhor ajuste. Os dois valores obtidos diferiram em  $\pm 20\%$  de seu valor médio, que foi próximo de  $\pi^{-2}$ , mas os dados foram insuficientes para constituir uma prova definitiva desta equação, que não pôde ser verificada por subsequentes pesquisadores (somente Sethi [21] mencionou previamente a Sogani que algo estava errado com a dependência sobre  $\theta$ , mas sem publicação). Com relação ao halo descontínuo, Sogani relatou que a posição do halo de intensidade máxima poderia ser determinada por uma equação semelhante a equação de Bragg para a difração de raios-X e deu o resultado de uma medida da posição do primeiro máximo de intensidade que diferiu de 20% do valor previsto teoricamente. O aparecimento de descontínuidades nesse halo foi atribuído por Sogani a efeitos de interferência causados pelas gotinhas de tamanhos menores ou por uma disposição na fase dispersa, mas é mais provável que seja somente a um efeito de tamanho, como foi observado por Geffcken [24] nos filtros sólido-líquido com partículas de tamanhos menores, onde não é provável que a fase dispersa seja ordenada.

O trabalho de Holst [22] foi seguido pelos trabalhos teóricos e experimentais de Geffcken [24], realizado sobre o filtro de dispersão de Schott. Este autor apresentou dados sobre a distribuição angular de intensidades da radiação espalhada pelo filtro, obtidos fotometricamente sobre uma placa fotográfica. Esses dados experimentais podem ser ajustados pela equação 7a de Hense, usando um valor de  $K$  20% menor do que aquele teórico. Como a única variável utilizada foi  $\theta$ , esses experimentos somente

confirmam a dependência sobre ela. Como já afirmado, Geffecken também observou halos descontínuos de radiação espalhada, sendo a posição de cada máximo descrita pela equação de Bragg, quando usou filtros de pequenos grãos.

O próximo trabalho foi realizado por Gosar [23], que determinou a distribuição angular de radiação monocromática espalhada por um desses filtros em diferentes temperaturas e portanto, diferentes  $\Delta n$ , usando um detector com  $\theta_C = 3 \cdot 10^{-3}$ . Os dados experimentais foram ajustados pela equação 9a do modelo de Peter Gosar [3], supondo um fator de preenchimento das partículas dado por  $q_1 = 0.56$ , um valor razoável para filtros sólido-líquido. O ajuste foi bom, mas com ligeiros desvios em relação a curva teórica no caso dos correspondentes pontos experimentais para pequenos  $\Delta n$  e/ou grandes  $\theta$ . Tais desvios são explicados considerando as limitações da ótica geométrica em baixos valores de  $\Delta n$  e os grandes erros experimentais que afetam as medidas em baixos valores de intensidades da radiação espalhada em alto  $\theta$ . Gosar não pôde ajustar seus dados experimentais pela equação do modelo de Geffecken, eq. 7a [3] para grandes ângulos de observação;  $\theta$ , talvez por que seus dados experimentais foram determinados em baixos valores de  $\Delta n$  no intervalo,  $\Delta n$  ( $0.2 \cdot 10^{-3} \leq \Delta n \leq 1.7 \cdot 10^{-3}$ ), enquanto aqueles de Geffcken foram determinados para grandes valores de  $\Delta n$ , da ordem de  $3.2 \cdot 10^{-3}$ .

Dessa forma, foi sugerido [26, 27] o uso de detectores com valores de ângulos de corte cerca de metade ou menores que o ângulo de abertura do feixe incidente. Uma solução deste tipo é possível, mas deve ser lembrado que com os valores de  $d$  que são usuais na prática, esta condição pode implicar detectores com  $\theta_C$  na ordem de miliradianos ou menos, que eram dificilmente usados na prática por não serem usuais em espectrômetros comerciais. Pelas razões comentadas acima, é importante considerar a segunda maneira também. Considerar a radiação espalhada sobre a base da ótica ondulatória é complicado, e foi somente possível deduzir uma equação 4b, baseada no modelo de Ramachandran [3], válida sobre condições limitadas e

uma outra, 9b sobre o modelo de P. Gosar, tão complicada que pode somente ser resolvida com aproximações que levam para um resultado final que não são muito satisfatórios. Assim, a ótica geométrica dará uma solução incompleta, nos casos onde  $\Delta n$  é pequeno e/ou o tamanho dos espalhadores é tão pequeno que o halo da radiação espalhada mostra descontinuidades, ambos dos quais podem ser resolvidas pela ótica ondulatória.

Talvez a maneira mais simples de descrever teoricamente o espectro de transmissão de um filtro Christiansen é pela combinação de um termo de ótica ondulatória que considera a radiação normalmente transmitida ( $\tau_\theta$ ) que tende a zero quando  $\Delta n$  aumenta, com um termo de ótica geométrica que considere a radiação espalhada. Uma combinação deste tipo foi feito na equação 8, na referência de Hense, que é talvez a mais simples possível. Ela descreve satisfatoriamente os dados de Afghan [25] considerando que os valores experimentais de  $\Delta n$  são somente precisos na ordem de  $10^{-4}$ , que a seção transversal do feixe não é circular, e que o termo de ótica ondulatória não é o mais apropriado para as condições experimentais de Afghan, desde que pode ser visto que os valores experimentais e teóricos de  $\tau_C$  coincidem para  $\Delta n > 1.5 \cdot 10^{-3}$ . Dessa forma, podemos concluir que as bases para um tratamento teórico dos filtros Christiansen no UV e visível são estabelecidas. No entanto é muito difícil obter equações para todo o intervalo de transmitância com um modelo realístico de filtro e provavelmente somente equações semi-empíricas podem ser de interesse prático. Somente no caso do FC no IR foi possível deduzir teorias em melhor acordo com os dados experimentais devido as características peculiares (partículas de tamanhos menores e somente poucas partículas para serem atravessadas pela radiação) de tais filtros.

Até aqui fizemos um breve histórico dos estudos sobre a dependência angular nos filtros de Christiansen, em particular sobre os trabalhos desenvolvidos em [18, 19, 21, 23, 24]. A apresentação desses modelos seguirá por ordem histórica, destacando-se

aqueles usados em nosso trabalho.

O primeiro modelo para a dependência angular foi proposto por Sogani [19], que considerou a propagação de luz num meio constituído de espalhadores esféricos de diâmetro "d" aleatoriamente distribuídos numa fase líquida. Assumindo que o número de partículas atravessadas pela frente de onda foi  $m$  e que o desvio angular total foi igual ao valor médio correspondente para uma esfera isolada, Sogani encontrou a seguinte expressão para a transmitância,

$$\tau_{\theta} = 2 \cdot \pi^{-2} \cdot n_1^2 \cdot (\Delta n)^2 \cdot d \cdot z^{-1} \exp[\pi^{-2} \cdot n_1^2 \cdot (\Delta n)^{-2} \cdot d \cdot z^{-1} \cdot \theta^2] \quad (2.7)$$

onde  $d$  e  $z$  são como dados anteriormente, e  $(n_1, \theta)$ , são o índice de refração do líquido e o ângulo de observação, respectivamente.

Num outro trabalho, Ramachandran [20], considerando uma distribuição de partículas esféricas, isotrópicas, independentes e de diâmetro  $d$ , encontrou a seguinte equação,

$$\tau_{\theta} = \exp \left[ 6 \cdot q_1 \cdot z \cdot d^{-1} \left( \xi^{-2} \cdot \cos \xi + \xi^{-1} \cdot \operatorname{sen} \xi + \xi^{-2} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.8)$$

que descreve a distribuição angular de intensidades para a radiação que atravessa o filtro,  $\xi = 2\pi \cdot d \cdot \lambda^{-1} \cdot \Delta n$ . Foi assumido que a seção transversal das esferas foi 70 vezes menor que a correspondente seção transversal do feixe e que o número de encontros é muito grande.

Considerando o filtro como uma sucessão de superfícies espalhadoras, que atua como uma semi-esfera imersa num meio isotrópico, Geffcken [24], encontrou a seguinte expressão para a distribuição angular considerando o limite da ótica geométrica ( $d \cdot \Delta n > \lambda$ ),

$$\tau_{\theta} = \pi^{-1} (K \cdot \Delta n)^{-2} \left[ 1 + \left( \frac{\theta}{K \cdot \Delta n} \right)^2 \right]^{-2} \quad (2.9)$$

onde,

$$K = \left( \frac{2.2z}{d} \right)^{\ln(3)/2\ln(2)} \quad (2.10)$$

$\theta$  é o ângulo de observação,  $\Delta n$  é diferença de índice entre o líquido e as partículas sólidas,  $z$  e  $d$  são como anteriormente. Os máximos de  $\tau_\theta$  ocorrem para

$$\Delta n = \pm \frac{\theta}{K} \quad (2.11)$$

e a intensidade máxima em função do ângulo é dada por

$$(\tau_\theta)_{max} = \frac{1}{2\theta} \quad (2.12)$$

Por integração da equação 2.9 sobre  $\Delta n$  e expandindo os resultados numa série de potências de  $\theta$ , obtemos

$$\tau_\theta \simeq \frac{1}{4\pi\theta^2} \quad (2.13)$$

Supondo que a fonte fosse pontual Geffcken encontrou, por integração da equação 2.9, a seguinte equação, para a distribuição de intensidades,

$$\tau_c = \left( \frac{\theta_c}{K \cdot \Delta n} \right)^2 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{\theta_c}{K \cdot \Delta n} \right)^2 \right]^{-2} \quad (2.14)$$

onde  $\theta_c$  é o ângulo de abertura do detetor. Como será mostrado no Cap. 3 o modelo de Geffcken, além de se apresentar de forma mais simples que os demais é o que melhor descreve os nossos resultados experimentais.

## Capítulo 3

# Os Experimentos com o Filtro de Christiansen

### 3.1 Introdução

Mostraremos a seguir os resultados obtidos com os experimentos realizados com os filtros Christiansen. Inicialmente apresentaremos os resultados de um estudo do espectro de transmissão em ângulo zero. Neste estudo apresentamos a dependência do espectro de transmissão com o tamanho das partículas, que possibilitou numa escolha da faixa de tamanhos para que pudéssemos ter melhor razão entre a transmitância e a largura de banda passante, assim como a utilização deste dispositivo como uma ferramenta para se determinar sobre qual teoria do espalhamento em meios aleatórios se adequa ao nosso estudo experimental. Além disso, mostraremos que para partículas de tamanhos menores outros efeitos de extinção se tornam mais importantes. A seguir apresentaremos um estudo da dependência angular do espectro e intensidade transmitidos nestes filtros.

## 3.2 O Arranjo Experimental

O arranjo experimental é mostrado na figura abaixo. Constitui de uma fonte de luz branca acoplada a uma fibra ótica, cuja extremidade de saída tem um diâmetro de  $200\mu\text{m}$ . Dessa extremidade a luz se propaga até chegar na íris mostrada nessa figura. Esta radiação incide na primeira lente convergente sendo direcionada para o filtro. Na superfície de separação ar-vidro ocorre uma reflexão de aproximadamente 4% da intensidade incidente. Ao se propagar no interior do filtro, ocorrem processos de espalhamento e/ou absorção nesse meio.

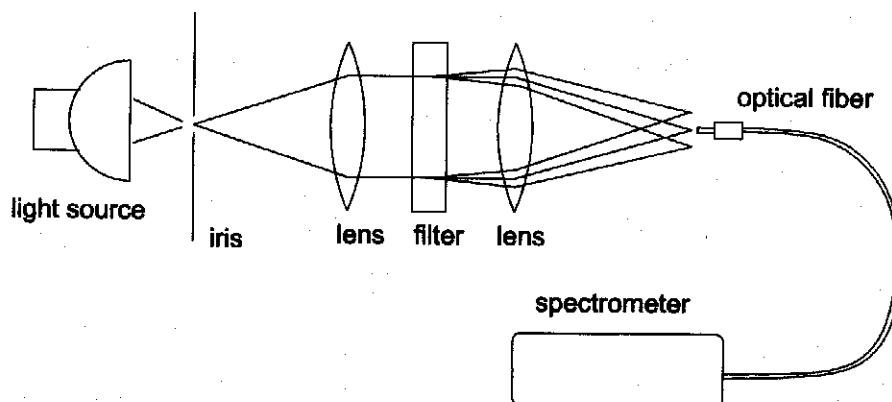


Figura 3.1: Arranjo experimental utilizado para a realização das experiências de transmissão de radiação nos Filtros Óticos de Christiansen.

Para a análise da radiação transmitida pelo filtro colocamos após o mesmo uma lente convergente, e em seu foco está a extremidade de outra fibra com diâmetro  $200\mu\text{m}$  que leva a luz ao espectrômetro Ocean Optics, que está conectado a um computador, onde podemos analisar a transmitância, a largura espectral e o comprimento de onda Christiansen.

Ao deslocarmos gradualmente a extremidade da fibra para diferentes posições do ponto de transmissão máxima observamos uma constante diminuição no espectro



observado. Quando este posicionamento varia para ângulos maiores ocorre o aparecimento de dois picos simétricos com um mínimo no comprimento de onda de máxima transmissão.

### **3.3 Filtros de Christiansen na Região Ótica**

Em nossos estudos, dispomos de dois tipos de vidro: sodalime, um vidro largamente utilizado em diversos setores industriais e comerciais, e BK7, este que se encontra muito bem caracterizado quanto as suas propriedades óticas. Como meio líquido usamos inicialmente uma mistura de dois solventes orgânicos, que se mostrou ineficaz pela constante evaporação de um dos solventes e a consequente mudança no FC. Isto foi evitado substituindo essa mistura por um único solvente com as mesmas propriedades óticas da mistura. Para a construção de um filtro Christiansen é necessário seguir algumas etapas que vai desde a preparação das partículas espalhadoras, escolha do solvente e o método de imersão desses na célula a ser utilizada. Dentre essas etapas a obtenção das partículas se apresentou como a tarefa mais difícil. As partículas devem ser de tamanho uniforme, e extremamente limpas. Para segurança e garantia dos resultados é importante usar máscaras, luvas e óculos durante a fabricação, pois estamos dessa forma evitando danos a nossa saúde assim como estamos também evitando a sua contaminação. Esse processo sempre introduz alguma contaminação e dessa forma o filtro não funciona bem se as partículas ou qualquer dos constituintes do filtro estiverem contaminados. Algumas medidas para se evitar esses problemas vai desde a lavagem das partículas em álcool ou submetê-las a campos magnéticos para se remover algumas subpartículas metálicas introduzidas durante a fabricação. Um guia geral sobre esse assunto é dado em Clarke [7].

Construímos nosso primeiro filtro usando vidro sodalime e uma mistura de dois solventes orgânicos colocados numa célula de espessura 7mm, que foi construída de

lâminas de microscópio do mesmo tipo que foram feitas as partículas. O tamanho das partículas foi de aproximadamente  $280\mu\text{m}$ . Os solventes orgânicos utilizados foram benzeno e disulfeto de carbono, cujos índices de refração são 1.501 e 1.627, respectivamente. A proporção da mistura foi de 15% de disulfeto para 85% de benzeno para garantir que o máximo de transmissão do filtro estivesse na região de comprimentos de onda óptico. Esse resultado está mostrado na figura 3.2.

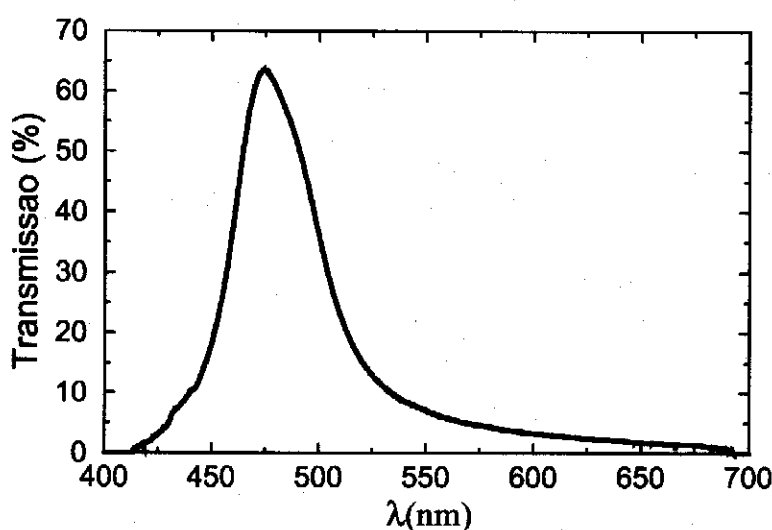


Figura 3.2: Espectro de transmissão do FC numa célula de 7mm de espessura.

Podemos observar desse resultado que o percentual de transmissão é de aproximadamente 63%, caracterizando assim uma boa escolha nos constituintes do filtro. Isto foi possível com a confecção de partículas com tamanho mais uniforme. Podemos observar também que o espectro está localizado no intervalo 450 a 550nm e que o comprimento de onda para o qual o filtro é homogêneo e transparente ocorre em 475nm. Em torno desse máximo, duas formas de decaimento da transmissão em função do comprimento de onda estão bem visíveis. À direita desse ponto temos um decaimento mais suave do que do lado oposto. Isso se dá porque as curvas de dispersão dos dois

materiais estão mais próximas no lado vermelho do que no lado azul. A largura espectral da transmissão do filtro, definida como a largura do pico na metade da altura (FWHM), é uma medida da monocromaticidade do feixe transmitido e também um resultado que permite afirmar de que maneira nas vizinhanças do comprimento de onda de máxima transmissão, as dispersões dos dois materiais diferem com  $\lambda$ .

Após um estudo mais detalhado de materiais nas fases líquida e sólida com a propriedade de filtro Christiansen, foi possível chegar a conclusão de que partículas de tamanhos maiores que  $150\mu\text{m}$  davam bons percentuais de transmissão. Nesse sentido passamos a fabricar partículas de diferentes tamanhos, variando-se desde  $45$  a  $300\mu\text{m}$ . O material utilizado para a fabricação foi BK7, com transparência de aproximadamente 96% na região visível e com índice de refração 1.516 para o comprimento de onda de 589.3nm. As partículas foram preparadas moendo-se esse vidro com almofariz e pistilo. A separação dos diversos tamanhos foi feita com peneiras de diferentes *meshs*. A fase líquida foi metil benzoato ou benzoato de metila, cujo índice de refração é 1.52 em 532nm e temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  medido em nosso laboratório, usando a técnica do refratrômetro de Abbe. Para o experimento com o FC colocamos as fases líquida e sólida numa cubeta de quartzo de espessura 10mm. Para se evitar a formação de bolhas na mistura é recomendado [7] colocar a fase líquida na cubeta e em seguida vagarosamente introduzir as partículas espalhadoras.

Preparado o filtro passamos a fazer um estudo da dependência da transmissão com o comprimento de onda. Um outro estudo, foi a dependência do espectro de transmissão com a temperatura. Mostraremos ainda o comportamento da transmissão com o tamanho das partículas. Esse estudo dá informação sobre a faixa de tamanhos que se pode usar para obter alta transparência e monocromaticidade do espectro transmitido, assim como mecanismos de perdas no filtro.

Mostramos na figura 3.3 espectros de transmissão do FC construído de partículas

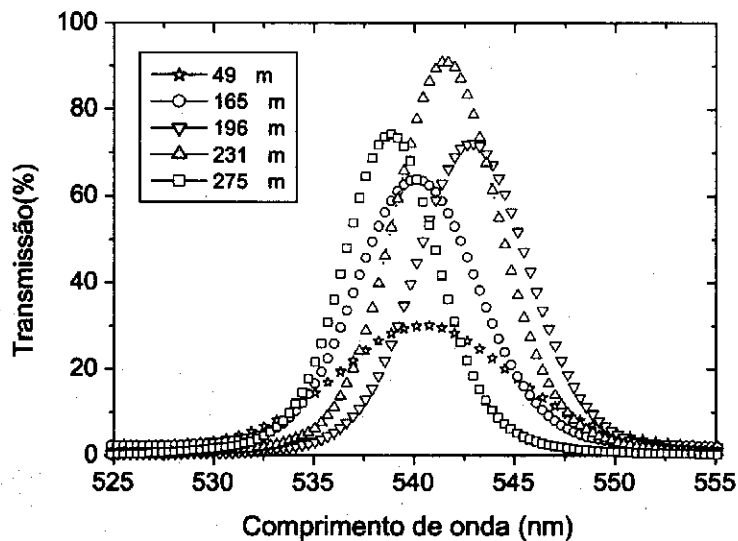


Figura 3.3: Espectros para o FC com partículas de diferentes tamanhos em metil benzoato.

de vidro BK7 imersas em metil benzoato. Os espectros são caracterizados por diferentes percentuais de transmissão e diferentes comprimentos de onda de pico. Aos diferentes percentuais podemos associar a dependência com o arranjo das partículas, forma, distribuição e também de seu próprio tamanho. Aos diferentes comprimentos de onda de pico associamos a forte dependência com a temperatura. Todos esses efeitos serão mostrados na seção seguinte.

### 3.3.1 Dependência com o Tamanho das Partículas

Nesta seção apresentaremos uma série de resultados experimentais da dependência da transmissão com o tamanho das partículas e justificaremos com os resultados obtidos teoricamente a partir de modelos existentes na literatura [3, 4]. Esse estudo nos permitirá selecionar dentre as várias faixas de tamanhos das partículas aquelas que

nos dão melhores resultados experimentais relacionados quanto ao percentual de transmissão e largura espectral de banda. Da figura 3.3 podemos tirar essas informações diretamente ou fazendo-se um ajuste do espectro com modelos teóricos. Na figura 3.4, mostramos o espectro de transmissão do FC obtidos com partículas de tamanho médio  $a = 231\mu m$  imersas em benzoato de metila.

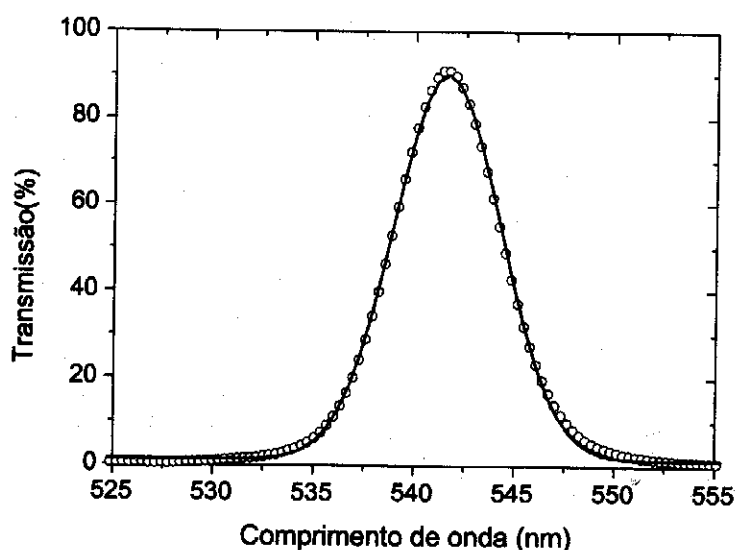


Figura 3.4: Ajuste teórico (curva sólida) de dado experimental (círculos vazios) para o FC numa célula de espessura 10mm.

O estudo da dependência com o tamanho dos espalhadores se torna importante pelo fato de os principais mecanismos de perdas estarem associados à imperfeições dos espalhadores formadas pelo processo de fabricação e representadas principalmente por micropartículas que ficam agregadas nas suas superfícies, resultando numa diminuição do percentual de transmissão. Esse tipo de espalhamento foi primeiramente estudado no início do século XIX por Lord Rayleigh, que tratou do espalhamento de luz por moléculas de gás suspensas na atmosfera da terra. Dessa forma nossos resultados da

figura 3.3 estão condizentes com esses argumentos, pois observamos uma diminuição no percentual de transmissão com o inverso do tamanho dos espalhadores. Para espalhadores maiores, por exemplo da ordem de  $231\mu m$ , essas perdas não estão presentes e destaca-se pela maior transmissão. Uma exceção é dada para tamanhos da ordem de  $275\mu m$ , quadrados abertos, na figura 3.3.

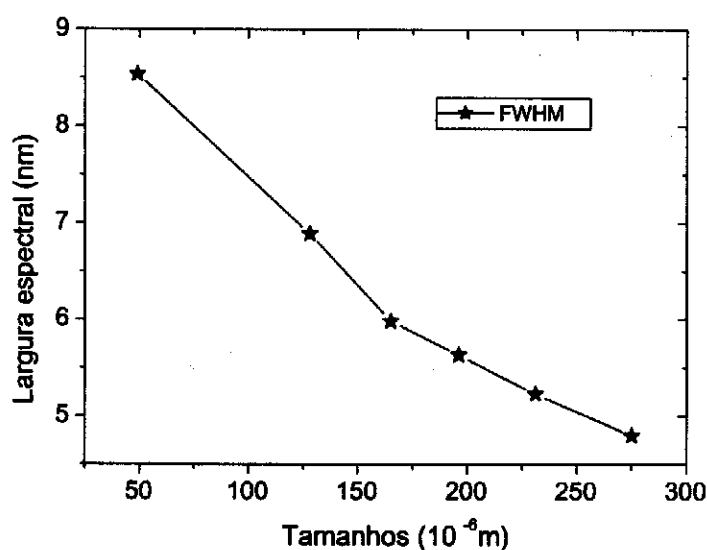


Figura 3.5: Dependência da largura espectral com o tamanho dos espalhadores.

A monocromaticidade do feixe é caracterizada pela largura de transmissão. Há certos desencontros quanto a dependência dessa quantidade com o tamanho dos espalhadores [7, 12]. Experimentalmente nossos resultados estão em acordo com as teorias em Clarke e Hoffmann [7, 12], que prevêem uma diminuição da largura com o aumento do tamanho dos espalhadores. Os resultados experimentais da largura de banda em Hoffmann e outros [4] estão em desacordo com os nossos, pois verificou-se que a largura é diretamente proporcional ao tamanho dos espalhadores e inversamente proporcional a espessura da cubeta. Nossos resultados estão apresentados na figura 3.5.

A seguir faremos um estudo teórico usando alguns modelos para os FC encontrados na literatura [3]. Para o espectro transmitido em ângulo zero, esse estudo será voltado para a dependência da largura com o tamanho dos espalhadores e espessura da célula, usando-se os modelos de Clarke, Sethi, embora existam outros modelos que não nos permitem fazer comparações.

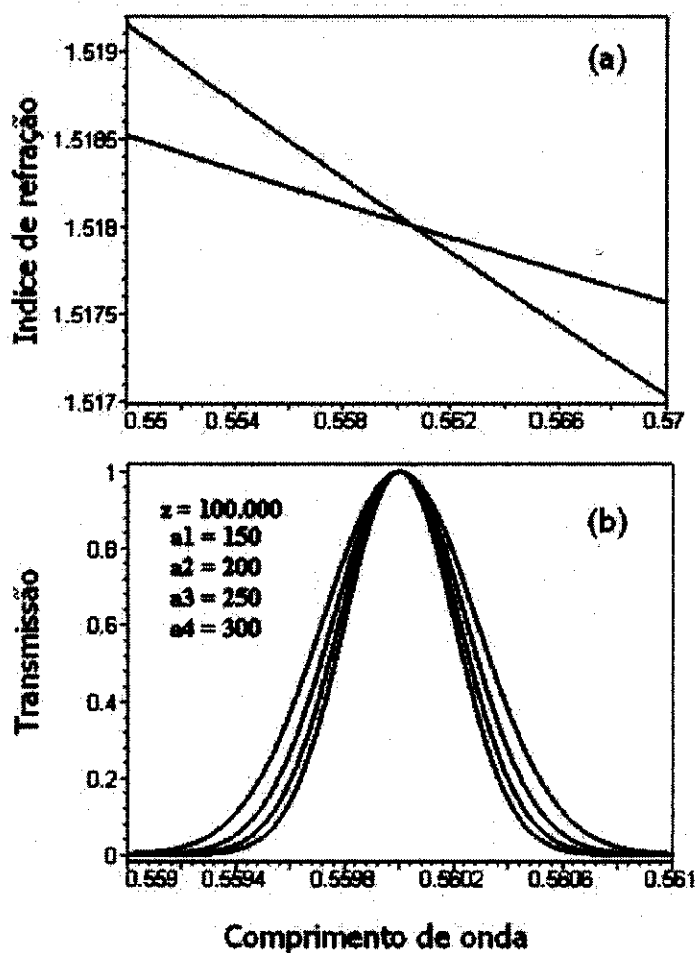


Figura 3.6: Largura em função do tamanho dos espalhadores proposta pelo modelo de Clarke.

Na figura 3.6 temos as respectivas curvas de dispersão dos dois materiais usados em nossos experimentos. No ponto de cruzamento das duas curvas, figura 3.6a, obtemos

um máximo na transmissão, figura 3.6b. Observe que este percentual equivale a 100%, pois neste caso não há dispersão no tamanho e geometria dos espalhadores, a forma de arranjo na célula, dada pelo fator  $K$  no modelo de Clarke, é igual para todos e também não estão presentes os erros experimentais na realização das medidas. Na parte (b) dessa figura temos quatro espectros com mesma altura de pico mas que se diferem por sua largura. Os parâmetros para essa simulação estão no interior da figura. Para uma espessura constante, dada por  $z$ , temos que o espectro do feixe transmitido se torna mais estreito com o aumento do tamanho dos espalhadores, que está em total acordo com nossos resultados.

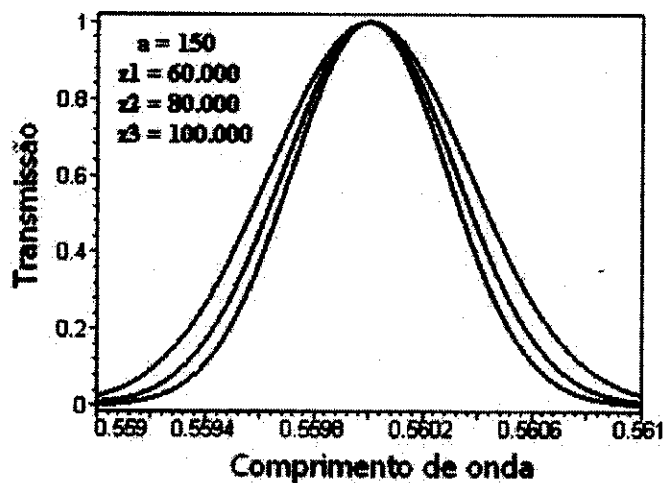


Figura 3.7: Largura de transmissão em função da espessura da cubeta usando o modelo de Clarke.

Confirmando os resultados experimentais em [4], apresentamos na figura 3.7, esta dependência com a espessura da cubeta. Nessa figura a largura espectral diminui de fora para dentro com o aumento da espessura, para um tamanho de espalhador fixo. Na figura 3.8, mostramos estudos teóricos da dependência da transmissão com o tamanho dos espalhadores, figura 3.8a, e com a espessura da cubeta, figura 3.8b, usando o modelo teórico de Sethi, que se mostra em acordo com os nossos resultados



experimentais.

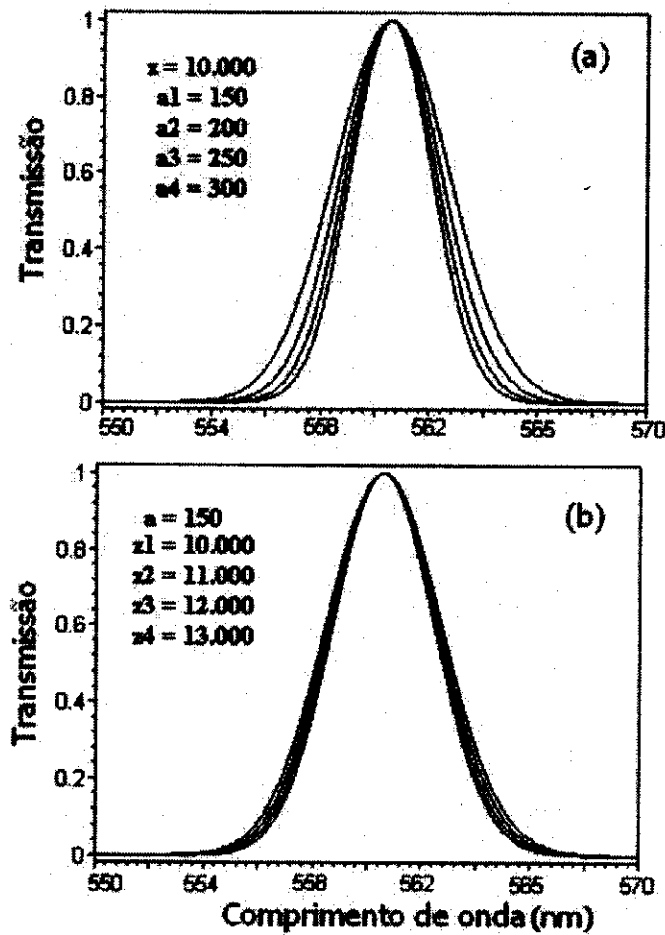


Figura 3.8: Largura de transmissão em função do tamanho dos espalhadores usando o modelo de Sethi.

Uma aplicação para este filtro pode ser obtida estudando-se a dependência da transmissão com a temperatura. Calculamos as dispersões dos dois materiais e as suas dependências com a temperatura para o meio líquido e mostramos na figura 3.9. As curvas de dispersão do meio líquido são mais inclinadas em relação as do meio sólido e também possuem uma forte dependência com a temperatura. Com isso podemos determinar o comprimento de onda transmitido controlando-se a temperatura de

operação do sistema, possibilitando a construção de um chaveador ou até mesmo num termômetro ótico. Para uma confirmação dessa forte dependência, observamos na figura 3.9 que há um deslocamento no ponto de cruzamento dessas duas curvas de aproximadamente 18nm quando a temperatura no filtro passa de 23<sup>o</sup>C para 25<sup>o</sup>C. Da previsão teórica apresentada na figura 3.9, mostramos na figura 3.10 medidas experimentais para diferentes temperaturas no filtro. Observe ainda que como na figura 3.9 há um deslocamento de  $\lambda_C$  para o lado azul quando a temperatura aumenta. Uma outra aplicação para esse filtro é como monocromador. Isso significa que podemos eliminar uma grande parte da luz incidente e deixar passar somente uma fina faixa de comprimentos de onda. Esse resultado pode ser observado na figura 3.11.

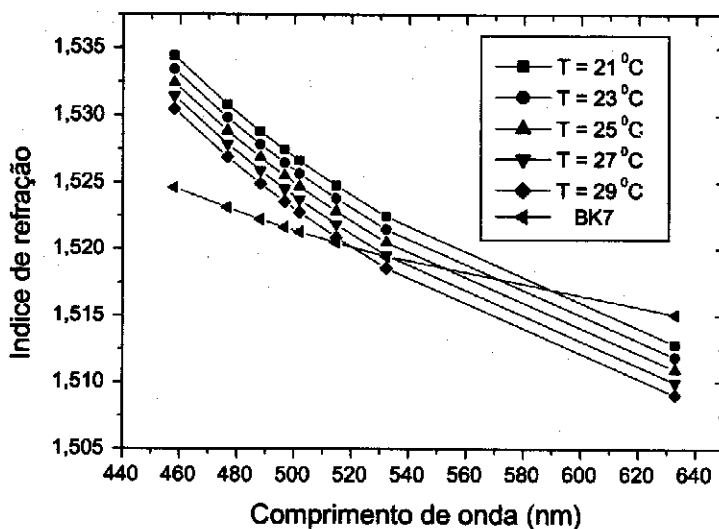


Figura 3.9: Dispersão do meio líquido em função do comprimento de onda e da temperatura e do meio sólido usando a equação 3 de Hoffmann [4].

Mostramos nas figuras 3.3 e 3.13 a transmitância espectral interna ( $I_f/I_0$ ) e a extinção espectral interna, definida como  $E = \log(I_0/I_f)$ , de um filtro Christiansen

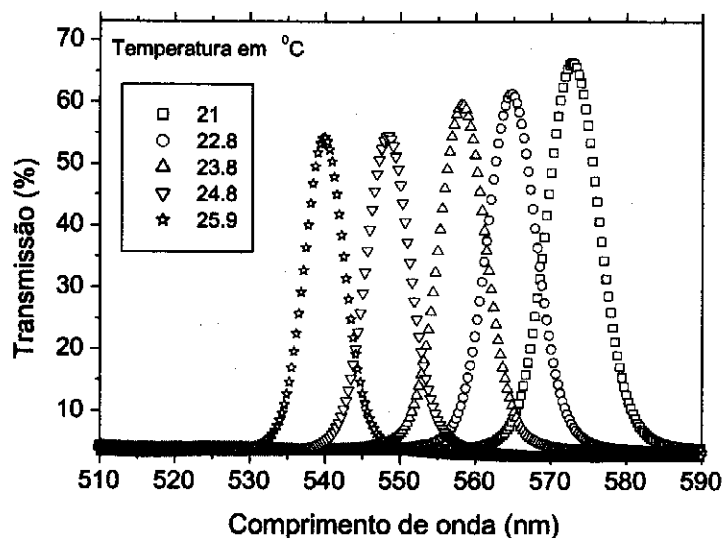


Figura 3.10: Comprimento de onda de pico em função da temperatura.

numa cubeta de espessura constante e igual a 10mm, com espalhadores de diferentes tamanhos. A transmitância diminui com a diminuição do tamanho dos espalhadores tendo um máximo próximo do comprimento de onda ( $540 \pm 2$ )nm. Decrescendo o tamanho dos espalhadores, podemos observar um aumento da largura de transmissão, assim como um aumento na extinção espectral interna  $E$ . Com essa diminuição estamos aumentando o número de partículas dentro da mesma espessura  $z$ , que é mantida fixa. Isso nos diz que quanto mais espalhadores estiverem na direção de propagação do feixe, mais mecanismos de perdas estão presentes, nos sugerindo dessa forma que a transmitância está mais relacionada com o número de interfaces entre as duas fases (líquida e sólida) no FC. Tal discussão concorda com as afirmações em Clarke [7] se as seguintes condições forem satisfeitas simultaneamente,

- A seção transversal do feixe de luz for muito maior que a correspondente seção

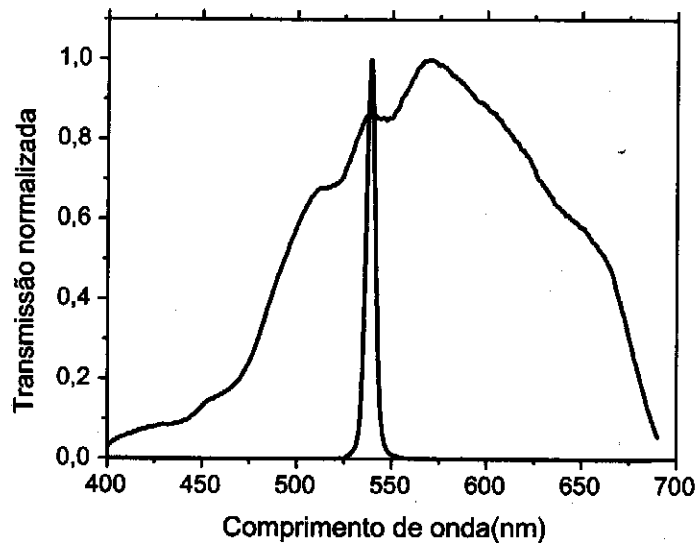


Figura 3.11: Comparação da largura espectral da luz emitida pela lâmpada (curva larga) e a largura do espectro transmitido pelo FC (curva mais estreita).

transversal das partículas,

- A forma dos espalhadores for estatisticamente similar,
- Mecanismos de perdas internos das duas fases dos materiais, que dependem do comprimento do caminho em cada fase, puder ser desprezada, e
- O comprimento de onda da radiação for muito menor que às dimensões geométricas dos espalhadores.

Nesse limite o filtro de Christiansen pode ser considerado do ponto de vista da ótica geométrica. No limite de tamanhos da ordem de  $\lambda$ , surgem novos efeitos na propagação de onda, e as condições acima não mais são válidas, uma vez que devemos considerar efeitos de difração da luz nesses sistemas. Um tal tratamento é discutido em Sogani [19].

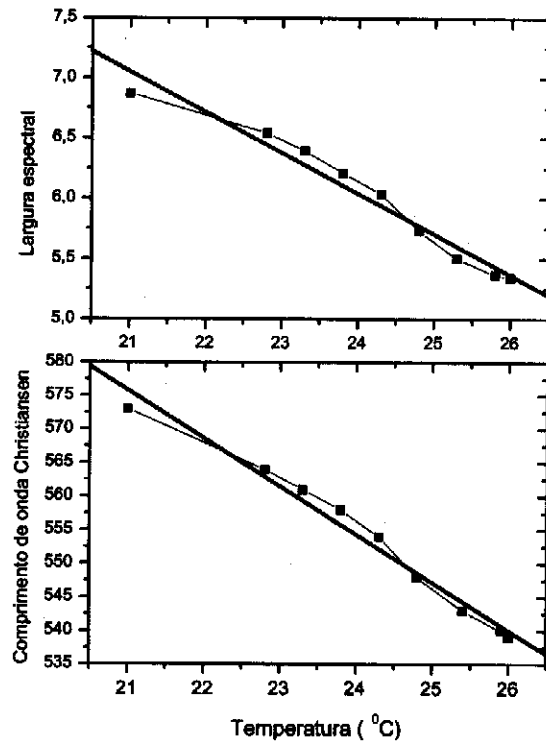


Figura 3.12: Dependência da largura de banda e comprimento de onda Christiansen com a temperatura para partículas de tamanho médio  $196\mu m$  numa célula de espessura 10mm.

Todas essas evidências nos encoraja a encontrar uma lei de escala para o mínimo de extinção espectral interna com o tamanho dos espalhadores numa cubeta de espessura fixa. Uma vez que tanto a extinção como a transmissão são proporcionais a  $z/a$ , sendo  $z$  e  $a$  a espessura da célula e o tamanho dos espalhadores, respectivamente, o mínimo de extinção espectral é esperado para ser proporcional ao inverso de  $a$  para uma dada espessura  $z$ . Mostramos na figura 3.13 a dependência do mínimo de extinção com o inverso de  $a$ , juntamente com um ajuste linear dos dados. Esperamos que a dependência desse mínimo com a espessura  $z$  para espalhadores de tamanho fixo, seja

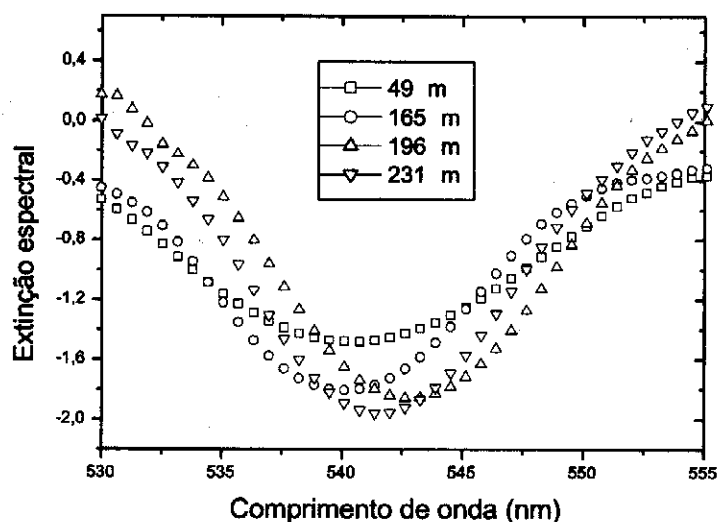


Figura 3.13: Extinção espectral interna do FC como uma função do comprimento de onda  $\lambda$  para espalhadores de diferentes tamanhos médios numa célula de espessura constante 10mm.

também linear, como confirmado por Hoffmann [4].

Nas figuras 3.6 a 3.8 vimos que a transmissão foi de 100%, o que resulta numa extinção espectral nula, porque neste caso o índice de refração dos espalhadores se iguala ao índice do meio líquido. Contudo, nossos resultados experimentais mostrados nas figuras 3.2 e 3.3 não concordam com essas previsões o que nos leva a assumir que outros mecanismos de perdas estão presentes, embora a condição de diferença de índice nula entre os dois materiais seja mantida.

Geralmente qualquer inhomogeneidade de um material pode causar diferenças nos índices refrativos e na polarizabilidade de suas moléculas. Uma outra possibilidade é dada por pequenas mudanças na polarizabilidade dos íons e moléculas na interface espalhador/solvente que pode ocorrer na área da superfície, nas bordas ou arestas ou ainda nos cantos. Em cada um desses casos, a dependência das perdas sobre o

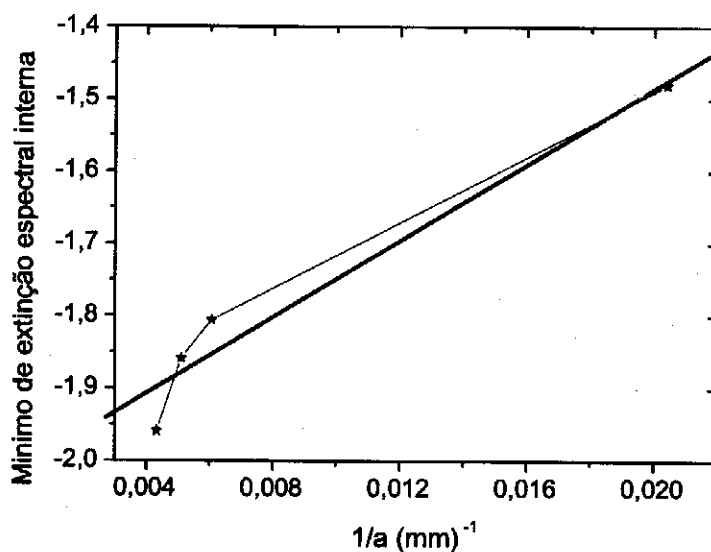


Figura 3.14: Mínimo de extinção espectral interna como uma função de  $1/a$  numa célula de espessura 10mm.

diâmetro médio é diferente. Inomogeneidades no índice refrativo associado ao volume do sólido na amostra escala com o volume dos espalhadores, isto é,  $a^3$ . A área da interface de um espalhador escala com  $a^2$ , as arestas com  $a^1$  e o número médio de "cantos" é mantido fixo e escala com  $a^0$ . Para encontrar uma quantidade proporcional no mínimo da extinção espectral interna, estes parâmetros têm que ser multiplicados pelo número total de espalhadores por unidade de volume, que escala com  $1/a^3$  para um fator de preenchimento constante. Dessa forma se a extinção espectral é proporcional a  $a^0$ , isto é, independente do tamanho dos espalhadores, então as perdas estão associadas a inomogeneidades distribuídas no "volume" sólido na amostra, ou  $1/a$  se sua origem estiver associada a perdas nas áreas, ou proporcional a  $1/a^2$  se é devido as arestas, e ainda proporcional a  $1/a^3$  se as perdas são devido aos "cantos". Disso

concluimos que as perdas em nossos resultados experimentais são causadas principalmente por algum mecanismo associado à área da superfície e escala com  $1/a$  como mostrado na figura 3.14.

Na seção seguinte apresentamos alguns resultados experimentais com o FC na região UV. A seguir é feito um estudo da dependência angular da transmissão para os diversos resultados mostrados nessa seção. Com isso teremos feito um estudo do espectro transmitido pelo FC, tanto no ângulo de transmissão máxima como em ângulos fora dessa região, cobrindo um vasto estudo teórico-experimental desse filtro.

### **3.4 Filtros de Christiansen no Ultravioleta**

Construímos também FC na região ultravioleta. Para a construção desse filtro confeccionamos partículas a partir de uma lente com índice de refração desconhecido. Colocamos essas partículas numa célula de quartzo de comprimento ótico 10mm contendo benzeno. Medimos o espectro transmitido nesse filtro usando um espectrômetro com larga faixa de detecção indo desde o ultravioleta até o infravermelho. Com esses constituintes obtivemos o resultado abaixo, Comparando esse resultado ao anterior, ele se distingue pelo baixo percentual de transmissão. Uma das razões desse baixo percentual está relacionada a propriedade de que a maioria dos materiais é fortemente absorvedor nessa região espectral. Mas este se sobressai quanto a monocromaticidade do feixe transmitido caracterizada pela largura de banda espectral que é da ordem de 11nm. O percentual de transmissão em torno do comprimento de onda de transmissão máximo decai muito rapidamente com  $\lambda$ , nos dizendo que a diferença nas tangentes das duas curvas de dispersão dos constituintes é grande. O comprimento de onda Christiansen desse filtro está localizado aproximadamente em 380nm. Com estas mesmas partículas construímos um novo filtro. Neste, substituímos o benzeno



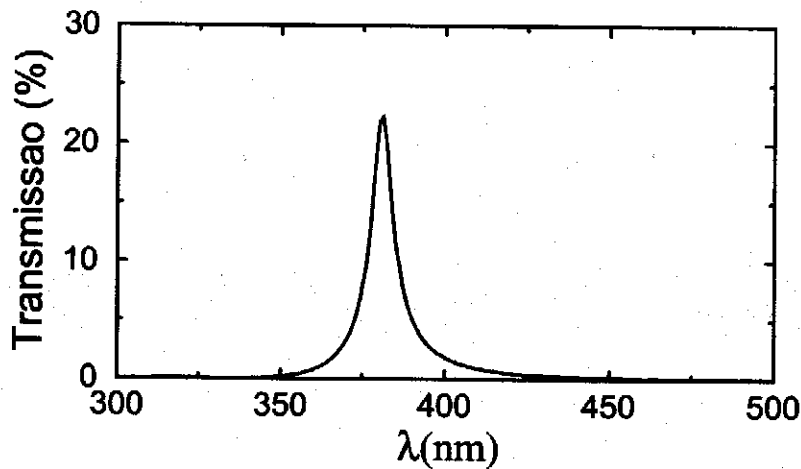


Figura 3.15: Espectro de transmissão no FC com partículas de tamanho médio  $280\mu\text{m}$  numa célula de espessura  $10\text{mm}$  e dispersas em benzeno.

pelo disulfeto de carbono. Devido ao fato de o índice de refração do disulfeto ser consideravelmente maior que o benzeno, temos que isto nos possibilita obter um espectro de transmissão em outra região do espectro. O resultado desta medida está mostrado na figura 3.16.

Os principais pontos a serem destacados são que o percentual de transmissão não é muito diferente do resultado anterior que é da ordem de 18%, sendo que esse máximo está localizado no comprimento de onda Christiansen em  $\lambda_C = 415\text{nm}$ . Desses resultados podemos afirmar que a curva de dispersão das partículas espalhadoras cruza com aquelas dos dois solventes usados,  $\text{CS}_2$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Para uma completa determinação dessa dispersão precisaríamos de outros solventes com propriedades de FC nessa região ótica com esses espalhadores.

### 3.5 Dependência Angular nos Filtros de Christiansen

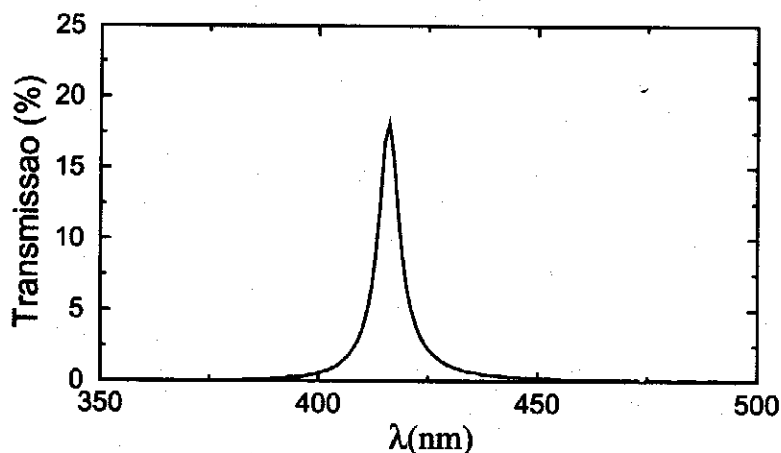


Figura 3.16: Espectro de transmissão no FC com partículas de tamanho médio  $280\mu\text{m}$  numa célula de 10mm de espessura e dispersas em disulfeto de carbono.

### 3.5.1 Dependência Angular do Espectro

Até então nossa pesquisa sobre os filtros de Christiansen se voltou para a análise do percentual de transmissão, largura espectral, dependência da transmissão em função da concentração do meio líquido, tamanho das partículas, sua distribuição etc, onde os resultados são obtidos posicionando-se a extremidade da fibra de aquisição de dados de nosso espectrômetro no plano focal da segunda lente e num ângulo zero em relação à direção de incidência da luz, como está mostrado em nosso arranjo experimental. Durante o alinhamento da extremidade da fibra do espectrômetro, para se verificar o percentual de transmissão, observamos que o espectro mostrado na tela do computador tendia para a formação de dois picos separados por um mínimo de transmissão e que se apresentavam assimétricos. Observamos, posteriormente, que este mínimo ocorria no comprimento de onda Christiansen, o que nos levou a conclusão de que estes picos representavam a radiação transmitida fora de  $\lambda_C$ .

Este efeito fica bem caracterizado quando deslocamos a extremidade da fibra para

diferentes posições partindo do ângulo zero. Na figura 3.17 está mostrada esta dependência no filtro para diferentes posições angulares. Podemos verificar através do gráfico que o máximo de transmissão ocorre no ângulo zero e que este decai até aproximadamente 10 mrad, donde a partir deste ângulo ocorre o aparecimento dos dois picos característicos da dependência angular.

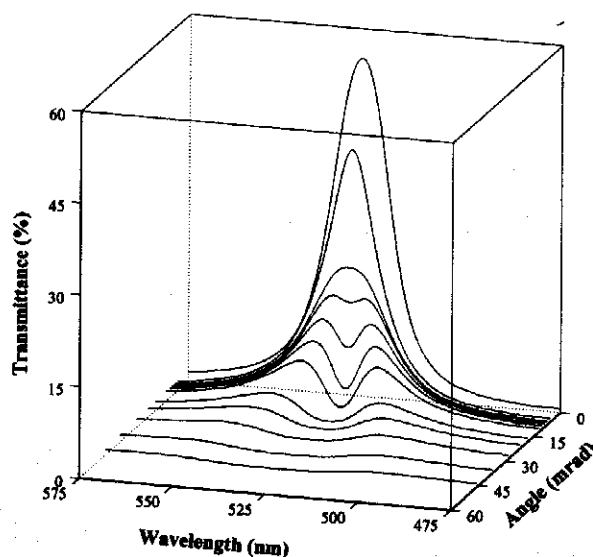


Figura 3.17: Espectros de transmissão do FC feito de espalhadores de diâmetro  $280\mu\text{m}$  (sodalime) numa mistura de benzeno e disulfeto de carbono.

O gráfico da dependência angular da transmissão no FC pode ser analisado bidimensionalmente como na figura 3.18. Nela destacamos algumas das nossas primeiras medidas associadas ao deslocamento angular da fibra. Para pequenos deslocamentos angulares podemos observar que o espectro transmitido se aproxima do espectro padrão. Aumentando gradativamente o ângulo, observamos que o espectro transmitido em  $\lambda_C$  diminui, isto porque a luz correspondente a este comprimento de onda fica fora da abertura do ângulo de detecção da fibra. A partir desse ponto surgem simultaneamente dois picos em torno desse mínimo, que se alargam e se deslocam em direções opostas.

Devemos considerar também nesta análise, a assimetria apresentada pelos respectivos picos em relação ao mínimo central. Podemos observar na figura 3.17 que a parte dos espectros próximos da região azul sofrem uma queda mais acentuada que a parte dos espectros próximos da região vermelha. Atribuímos esse efeito à maior diferença entre as curvas de dispersão dos dois meios no lado azul que no lado vermelho.

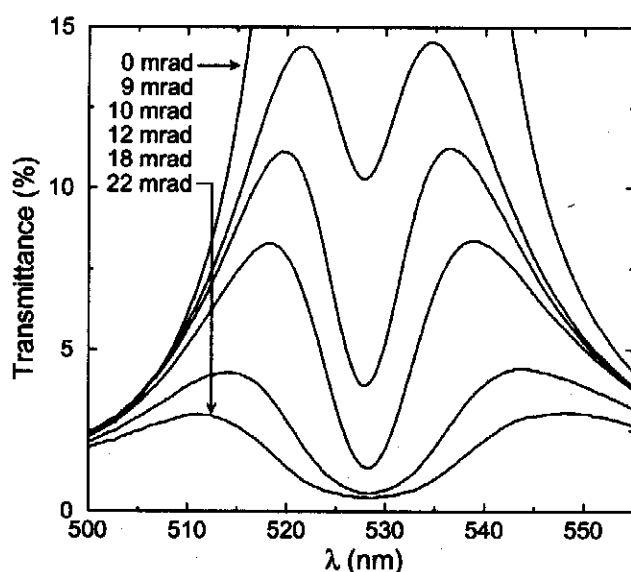


Figura 3.18: Detalhes em 2D dos resultados experimentais do espectro da luz transmitida no FC para várias posições angulares.

Uma possível aplicação deste dispositivo óptico é a construção de um filtro de rejeição de banda [34]. Para tal fim, devemos construir um dispositivo que nos permita coletar toda a radiação transmitida através do filtro, não apenas numa pequena distribuição angular, mas sim em todo o intervalo de transmissão com exceção da radiação no ângulo zero.

Na figura 3.19 mostramos um ajuste teórico para os dados experimentais obtidos com o filtro de Christiansen, feitos de partículas sodalime de tamanho médio

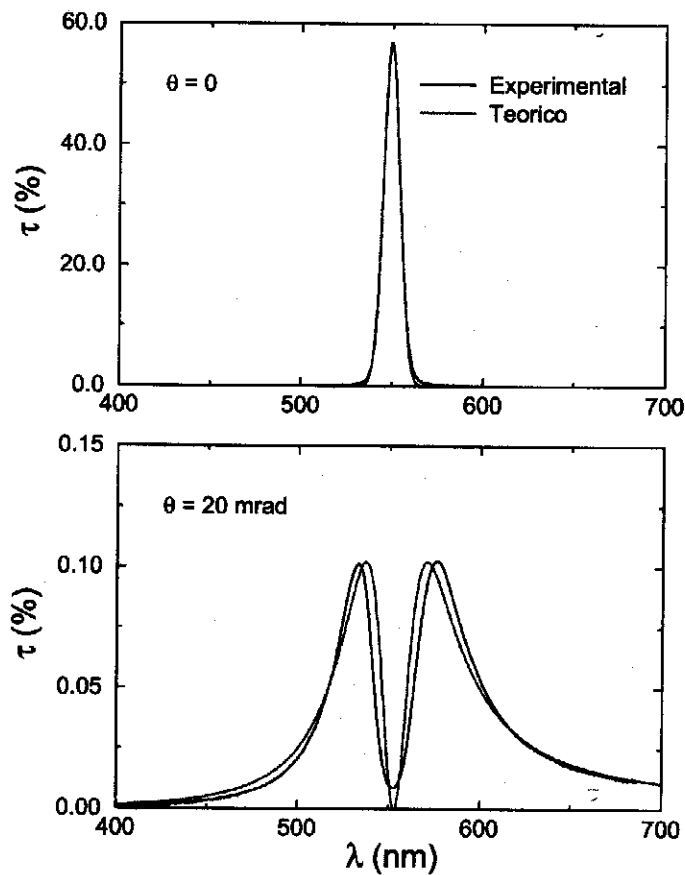


Figura 3.19: Ajuste teórico dos dados experimentais usando o modelo da dependência angular de Geffcken, para partículas sodalime de tamanho  $280\mu\text{m}$  em benzoato de metila.

$280\mu\text{m}$  imersas em benzoato de metila. Para a parte superior dessa figura temos que o espectro de transmissão se ajusta muito bem aos modelos teóricos do filtro para o espectro transmitido em ângulo zero, como na seção 2.1. Para posições angulares maiores usamos o modelo da dependência angular de Geffcken para o ajuste do espectro transmitido em torno do ângulo de observação de 20mrad, seção 2.2 e equação 2.9.

Comparativamente à seção anterior fazemos aqui um estudo da dependência angular do espectro de transmissão e intensidade com o tamanho dos espalhadores e

com o comprimento de onda relativo ao comprimento de onda de pico,  $\lambda_C$ .

Na figura 3.20 mostramos resultados da dependência angular do espectro transmitido no comprimento de onda de pico em função do tamanho dos espalhadores juntamente com o ajuste utilizando o modelo teórico proposto por Geffcken. Embora hajam outros modelos para esta dependência, não foi possível fazer comparação quantitativa de nossos resultados aos modelos propostos [3]. Na figura 3.21, temos a dependência angular do espectro transmitido para o comprimento de onda Christiansen  $\lambda_C$  e para os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , localizados à esquerda e à direita de  $\lambda_C$ , respectivamente. Da figura 3.21 temos que a intensidade decresce mais rapidamente com o ângulo para a radiação no comprimento de onda Christiansen representado nas diferentes curvas pelos círculos fechados. Para os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , triângulos e quadrados cheios, temos que o espectro decai mais rapidamente para o comprimento de onda mais próximo do lado azul, consequência da maior diferença de índices entre os meios nessa região, do que na região oposta.

### 3.5.2 Dependência Angular da Intensidade

Analisamos em nossas experiências a dependência angular da intensidade transmitida substituindo o espectrômetro Ocean Optics - S2000 por um medidor de potência. Obtivemos uma intensidade máxima transmitida correspondente ao comprimento de onda Christiansen, para a fibra posicionada no foco da segunda lente do nosso arranjo experimental. A taxa de decaimento dessa intensidade é mais acentuada no intervalo angular 0 a 20mrad. Para posições além deste intervalo angular temos que a distribuição de intensidades decai mais lentamente. Com o auxílio da técnica de ajuste de curvas temos que o nosso resultado experimental é descrito pela curva teórica  $(a + b\theta^{-1})$ , esses resultados podem ser observados na figura 3.22.

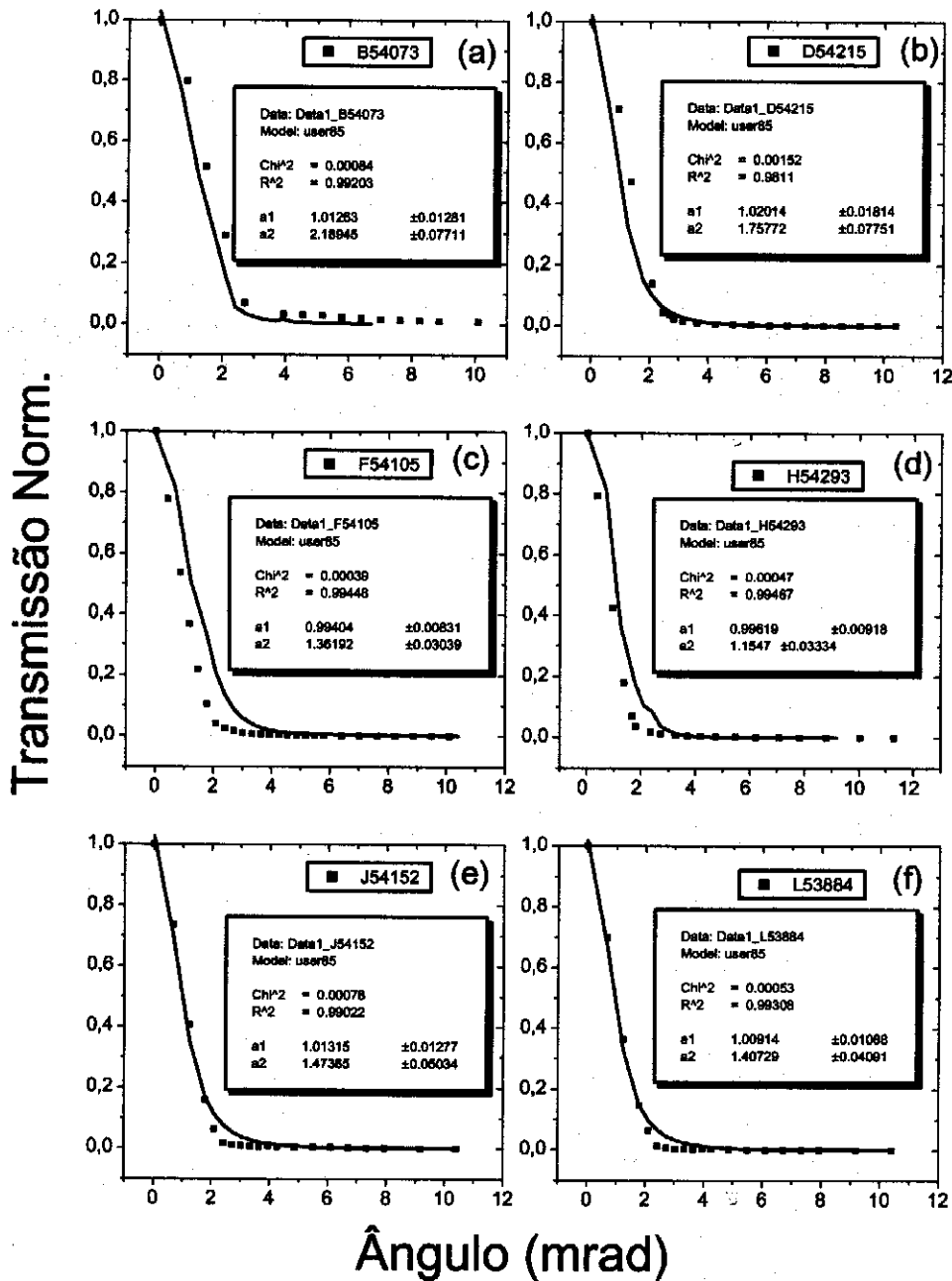


Figura 3.20: Ajuste de dados experimentais (quadrados) pelo modelo de Geffcken (curva sólida) em função do tamanho dos espalhadores: (a)  $49\mu\text{m}$ , (b)  $128\mu\text{m}$ , (c)  $165\mu\text{m}$ , (d)  $196\mu\text{m}$ , (e)  $231\mu\text{m}$  e (f)  $275\mu\text{m}$ .

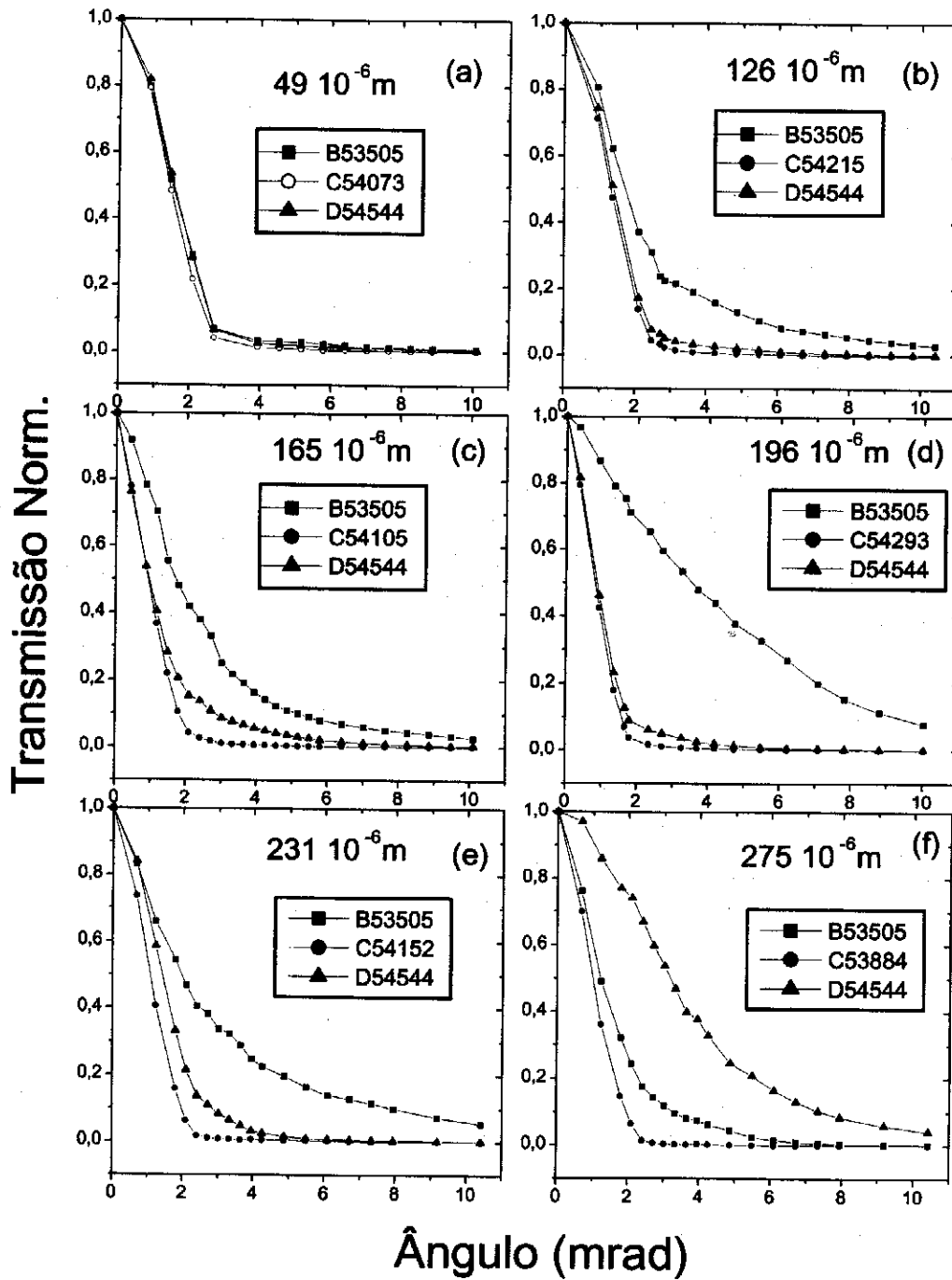


Figura 3.21: Dependência angular em função do tamanho dos espalhadores, (a) até (f), para os comprimentos de onda  $\lambda_C$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , representados respectivamente por triângulos, estrelas e quadrados vazios.



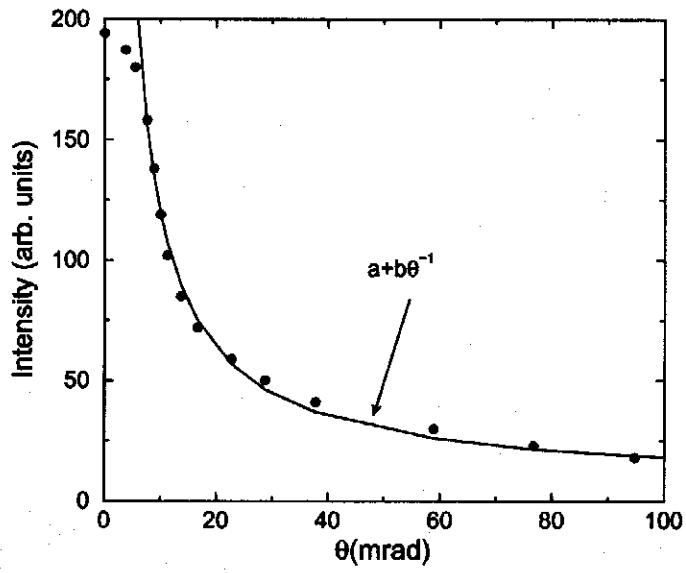


Figura 3.22: Espectro de transmissão no FC constituído de partículas espalhadoras de tamanho  $280 \mu\text{m}$  dispersas num meio líquido numa célula de comprimento ótico  $6\text{mm}$ .

## Capítulo 4

### Conclusão

Nesta primeira parte analisamos os diferentes aspectos da transmissão de luz através do filtro de Christiansen experimental ou teoricamente. Experimentalmente foi feito um estudo da dependência do espectro transmitido em função do tamanho dos espalhadores para um filtro constituído de partículas de BK7 imersas em benzoato de metila. Para o espectro transmitido em ângulo zero, encontramos que tanto o percentual de transmissão como a largura espectral de banda são fortemente dependentes do tamanho dos espalhadores para uma cubeta de espessura fixa. Para as medidas da transmissão nesse filtro, verificamos que podemos encontrar uma faixa de tamanhos que torna o nosso filtro homogêneo e transparente num certo comprimento de onda, chamado de comprimento de onda Christiansen,  $\lambda_C$ . Essas medidas nos possibilitaram inferir uma curva para a dependência da transmissão com o tamanho dos espalhadores com um máximo correspondente aquele tamanho que maximiza o percentual de transmissão. Embora possamos, nossos resultados experimentais não permitiram descrever, nesse mesmo intervalo de tamanhos, uma curva cujo mínimo corresponda para aquela faixa de tamanho onde a largura de transmissão do filtro é um mínimo e portanto alta homogeneidade.

Das medidas de transmissão com o tamanho dos espalhadores, analisamos a extinção espectral interna, que foi definida como  $E = \log(I_0/I_f)$ . Numa cubeta de espessura fixa, temos que a diminuição dos tamanhos dos espalhadores implica num aumento do número de espalhadores que a frente de onda encontra em sua direção de propagação. Esses encontros como definidos em Hoffmann e outros [4], resultam numa extinção espectral interna que é descrita por um termo inversamente proporcional ao diâmetro dos espalhadores, como mostrados na figura 3.14.

Além desses estudos, analisamos também a dependência angular do espectro transmitido nesses filtros para espalhadores de diferentes tamanhos e em diferentes comprimentos de onda em torno de  $\lambda_C$ . Comparativamente o espectro transmitido em  $\lambda_C$  se caracteriza por um forte decaimento com o ângulo de observação para todos os espalhadores estudados. Esse é um resultado que mostra que o comprimento de onda de máxima transmissão em  $\lambda_C$  é diretamente transmitido pelo filtro sem grandes desvios angulares. Como comentado nesse texto, o decaimento para comprimentos de onda do lado azul em torno de  $\lambda_C$  é mais acentuado, consequência da maior diferença entre as curvas de dispersão dos materiais nessa região, do que no lado oposto. Isto pode ser verificado comparando os dados da figura 3.21.

Todos esses resultados puderam ser analisados teoricamente para se verificar a validade de alguns modelos teóricos sobre o filtro de Christiansen [3]. Para o espectro transmitido em ângulo zero, encontramos que nossos resultados experimentais puderam ser descritos pelos modelos de Hoffmann, Clarke e Sethi [4, 7, 21]. Para regiões angulares maiores, usamos o modelo da dependência angular de Geffcken [24]. Nossos resultados experimentais se mostraram satisfatoriamente descritos por esse modelo teórico.

## Referências Bibliográficas

- [1] Christiansen, Christian,. "Untersuchungen uber die optischen eigenschaften von fein vertheilten Korpern," Ann. Phys. Chem. **23**, 298-306 (1884).
- [2] Rayleigh, L., "On an improved apparatus for Christiansen's experiment," Philos. Mag. **20**, 358-360 (1885).
- [3] Hense, C. R., "The Christiansen filter - A centennial retrospective review: Part 1. Fundamental principles and applications as monochromator and polarizer," Glastech. Ber. **60**, 89-111 (1987).
- [4] Hoffmann, H-G, e Ralf Steinhart, "Spectral transmittance of Christiansen filter - Experimental observations," Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. **71**, 319-326 (1998).
- [5] Hoffmann, H. J., "Theory for the Spectral Transmittance of Christiansen Filter made Glass Beads," Appl. Opt. B, Berlin **70**, 853-861 (2000).
- [6] Balasubramanian, K., Jacobson, M. R., Macleod, H. A., "New Christiansen Filters," Appl. Opt. **31**, 1574-1585 April (1992).
- [7] Clarke, R.H. "A Theory for the Christiansen Filters," Appl. Opt., **10**, 861-868 (1968).
- [8] Pfund, A. H., "Infrared filter of controllable transmission," Phys. Rev. série 2 **36**, 71-76 (1930).

- [9] Prishivalko, A. P., Kuz'min, V. N., Naumenko, E. K., et al., "Quasi-homogeneity of scattering media and possibilities of the monochromatization of IR radiation," *J. Appl. Spectrosc. (USSR)* **33**, 975-980 (1980).
- [10] Barnes, R. B., Bonner, L. G., "The Christiansen Filters Effect in the Infrared," *Physic. Rev.* **49**, 732-740 march (1936).
- [11] Khon, H., Fragstein, K. von., "Ein Christiansenfilter fur ultraviolette Strahlunh," *Phys. Z.* **33**, 929-931 march (1932).
- [12] Fragstein, K. von., "Ein Christiansenfilter fur ultraviolettes Licht," *Ann. Phys. ser. 5* **17**, 22-40 march (1933).
- [13] Minkoff, G. J., Gaydson, A. G., "A Christiansen filter for the ultraviolet," *Nature* **158**, N. 4022, 788 (1946).
- [14] Sirk, S. James., Pong, Richard G. S., Bartoli, F. J., Snow, Arthur W., "Optical limiter using a lead phthalocyanine," *Appl. Phys. Lett.* **63**, N. 14, 1880 (1993).
- [15] Justus, B. L., Campillo, A. J., Huston, A. L., "Thermal-defocusing/scattering optical limiter," *Opt. Lett.* **19**, N. 09, 673 (1993).
- [16] Fisher, George L., Boyd, Robert W., Moore, Thomas R., Sipe, J.E., "Nonlinear-optical Christiansen filter as an optical power limiter," *Opt. Lett.*, **21**, N. 20 1643 (1996).
- [17] Vartak, S. D., Lawandy N. M., *Opt. Lett.* **21**, 1885-1887 (1996).
- [18] Ivanov, A. P., "Spektrofotometrische Eigenschaften von Dispersionslichtfiltern," *Opt. Spektrosk.* **5**, 473-477 (1958).
- [19] Sogani, C. M., "On the optical properties of chromatic emulsions," *Phil. Mag. série 7* **1**, 321-333 (1926).

- [20] Ramachandran, G. N., "Optical theory of chromatic emulsion and of Christiansen experiment", *Proc. Indian. Acad. Sci. A* **18**, 67-68 (1943).
- [21] Sethi, N. K., "On wave propagation in optically heterogeneous media, and the phenomena observed in Christiansen's experiment," *Proc. Indian. Assoc. Cult. Sci.* **6**, 121-141 (1920).
- [22] Holst, G., "Zur Photochemie der reversible Redoxprozesse. T. 1//Über die Quantenempfindlichkeit der Lichtreaktion zwischen Methylenblau und Phenylhydrazinsulfanat im gelben und roten Spektralgebiet," *Z. Phys. Chem. A* **179**, 172-194 (1937).
- [23] Gosar P., "Raazsirjanje svetlobe v optično nehomogeno sredstvu, ce so različne lomnih količnikov majhne," *Razpr. Slov. Akad. Znan. Umetn., Ljubljana 3A* **7**, 37-116 (1956).
- [24] Geffcken, W., "Dispersionfilter nach Christiansen zur Herstellung von lichtstarken und trennscharfen Monochromatoren," *Kolloid-Z.* **86**, 55-60 (1939).
- [25] Afghan, M., "Melting of glass using petalite as a raw material and use of the Christiansen filter to measure homogeneity," *Univ. Sheffield, Ph. D Thesis*, (1976).
- [26] Imagawa, H., "Quantitative measurements of glass inhomogeneity by Shelyubskii method," *Glass Technol.* **14**, 85-88 (1973).
- [27] Cable, M., "Estimation of the homogeneity of glass by the Christiansen filter method," *Glastek Tidskr* **34**, 25-30 (1979).
- [28] Strat, J. W., (later Lord Rayleigh), "On James Bernoulli's theorem in probabilities," *Phil. Mag., ser, 5*, **47**, 246-251. (See also in: *Scientific papers*, Vol. 4 Cambridge: Univ. Press 1903, pp. 370-375) (1899).

- [29] Denmark, H. S. and Cady, W. M., "Optimum grain size in Christiansen filter," *J. Opt. Soc. Am.* **25**, 330-331 (1929).
- [30] Cloupeau, and Klarsfel, "Visualization of thermal fields in saturated porous media by the Christiansen effect," *Appl. Opt.* **12**, 198-204 (1973).
- [31] Sipe, J. E., "The Ressonant Christiansen effect," Ph.D dissertation, (University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada) (1975).
- [32] Raman, C. V., "The theory of the Christiansen experiment," *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **29**, 381-390 (1949).
- [33] Wojak, U., U. Czarnetzki, and H. F. Döbele, "Christiansen filters for the far ultraviolet: an old spectral device in new light," *Appl. Opt.* **26**, 4788-4790 (1987).
- [34] George, N., "Light Rejection Band Filter," U.S. Patent 3, 458, 249, 29 July 1969, filled 16 March (1964).
- [35] Bohren, C. F., and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 269-291 (1983).
- [36] Hoffmann, H-J., "The Reflection Cross Section of a Glass Sphere in a Dielectric Medium," *A. Opt. B Berlin* **2**, 127-131 (2000).
- [37] Dobrowolski, J. A., Driscoll, W. G., "Coatings and Filters in Handbook of Physics", (McGraw-Hill, New York 1978), pp. 8-106.
- [38] Goddard, N. J., Maturell, A. E., *Appl. Opt.* **34**, 7318-7320 (1995).

## **Parte II**

### **O Random Laser**



## Capítulo 5

### Introdução

Desde a primeira verificação da ação laser em corantes orgânicos “dye laser” [1], a tecnologia dos corantes se desenvolveu rapidamente, principalmente no final da década de 60 e nos anos 70 e 80. A característica mais notável nos corantes está na possibilidade de gerar luz coerente com frequência regulável em uma larga bandas espectral. Isto fez com que houvesse um rápido desenvolvimento nesse tipo de laser, e várias áreas de pesquisa foram abertas, principalmente na teoria quântica, e nos processos de síntese química desses corantes.

Atualmente, podemos encontrar o “dye laser” nos mais diversos locais, como em laboratórios de ótica, espectroscopia, fotoquímica ou ainda separação isotópica; também são úteis em processos industriais, assim como em clínicas de tratamento a laser [2]. No entanto, o interesse por trabalhos científicos de tais lasers foi naturalmente decrescendo, devido a saturação e, conseqüentemente, ao aprimoramento de todos os parâmetros que os envolvem [3].

Em meados da década de 90, o princípio ativo do “dye laser”, novamente começa a destacar-se com o aparecimento do “laser aleatório”: Random Laser. Lawandy e outros, 1994 [4], demonstraram uma emissão isotrópica com característica laser de uma solução de corante, rodamina-640 perclorada, com  $TiO_2$  (espalhadores) dispersos

numa solução de metanol. E com o seu surgimento, novos tipos de aplicações passam a ser sugeridas, principalmente na forma polimérica [5], como por exemplo em aplicações militares, robótica, sistemas de resgate, sensores de temperatura, medicinais entre outras.

## Capítulo 6

# Propriedades de Absorção e Emissão dos Corantes

Corantes têm sido usados como meio de ganho por três décadas desde a descoberta de emissão estimulada pelo composto orgânico chloro-aluminiumphthalocyanine por Sorokin e Lankard em 1966 [1]. Desde então um grande número de corantes tem sido estudados para uso como meio de ganho. Famílias de corantes como xantenes, coumarins e recentemente o pirometeno tem permitido aos experimentais pensar sobre uma fonte laser sintonizável.

Corantes podem ser usados na forma sólida, líquida ou de vapor permitindo fácil controle sobre as propriedades de ganho e absorção. Entretanto, lasers de corantes líquidos tem se tornado o principal: o meio ótico resultante é de alta qualidade, fácil confecção e, diferentemente do laser no estado sólido onde os danos são permanentes introduzidos pela energia do feixe de bombeio, o meio líquido é auto reparante. Solventes para corantes tais como metanol, etanol, água e muitos outros podem ser usados para esses fins. A escolha do solvente depende da solubilidade e eficiência quântica do corante nesse solvente. O único problema é que o sistema de circulação torna possível o contato do corante com o operador e isto se mostra perigoso, visto

que muitos desses corantes são nocivos a saúde. Recentemente, polímeros estão sendo desenvolvidos como matrizes poliméricas para corantes e sistemas comerciais usando esses materiais no estado sólido são atualmente acessíveis. Entretanto, fotodegradação nas matrizes de polímeros é um problema com esses sistemas.

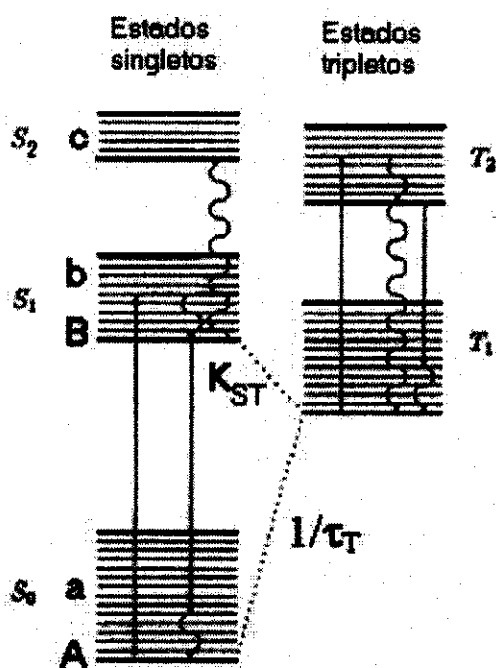


Figura 6.1: Níveis de energia para um corante em solução e o esquema laser proposto. Os níveis singletos e tripletos são mostrados em colunas separadas.  $S_0 \rightarrow S_1$  representa o processo de bombeio.  $S_1 \rightarrow S_0$  e  $T_2 \rightarrow T_1$  representam os processos de emissão, e  $T_1 \rightarrow T_2$  representam os processos de absorção. As linhas onduladas representam processos de decaimento não-radiativos. A linha pontilhada representa o processo de cruzamento intersistema.

Os corantes lasers se caracterizam por serem bons absorvedores na região visível, sendo assim muito utilizados. A estrutura dos níveis de energia de uma molécula de corante está mostrada na figura 6.1. A estrutura consiste de níveis de energia singletos e tripletos. Moléculas de corantes típicas possuem um grande número de

átomos resultando num grande número de subníveis vibracionais. Esses são acoplados a transições eletrônicas pela mudança nas densidades eletrônicas constituindo a cadeia conjugada. Além disso, há um número grande de estados rotacionais associados com todo nível vibracional. Colisões com as moléculas do solvente vizinho resultam num alargamento desses estados. As linhas horizontais em negrito representam os subníveis vibracionais do estado eletrônico, enquanto as linhas mais fracas representam os subníveis rotacionalmente excitados. O alargamento dos estados rotacionais resultam num quase-contínuo de estados associados com todo estado eletrônico que produz um largo espectro de absorção do corante. Em temperatura ambiente, a energia térmica das moléculas é baixa ( $kT \sim 200\text{cm}^{-1}$ ), enquanto a separação típica entre níveis de energia vibracionais é aproximadamente  $1200 - 1600\text{cm}^{-1}$ . Isto significa que em temperatura ambiente todas as moléculas do corante estão nos estados vibracionais mais baixos do estado singleto  $S_0$ , estado A da figura 6.1. Absorção de luz resulta numa transição deste estado para um nível vibracional-rotacional num estado excitado singleto  $S_1 \cdots S_n$  de acordo com o princípio de Franck-Condon, por exêmplo o estado b na figura 6.1. O exato estado depende da frequência da luz. O coeficiente de absorção pode ser obtido medindo-se a transmissão de luz através de uma amostra de espessura finita  $l$ . A intensidade transmitida dependente do comprimento de onda,  $I(l, \lambda)$ , pode ser medida usando um espectrômetro e segue da Lei de Beer:

$$I(l, \lambda) = I(0, \lambda) \exp[-N\sigma_{\text{abs}}(\lambda)l] \quad (6.1)$$

onde  $I(0, \lambda)$  é a intensidade da luz incidente,  $N$  é a densidade de moléculas ( $\text{cm}^{-3}$ ) e  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  é a seção transversal de absorção ( $\text{cm}^2$ ). A saída do espectrômetro dá um resultado na forma de transmissão  $T$  que é dada por

$$T(l, \lambda) = \frac{I(l, \lambda)}{I(0, \lambda)} \quad (6.2)$$

ou a absorbância, que é dada por

$$A(l, \lambda) = \log_{10}[T(l, \lambda)] \quad (6.3)$$

na figura 6.2 mostramos o espectro de absorção e emissão para a rodamina 640 sobre o espectro visível.

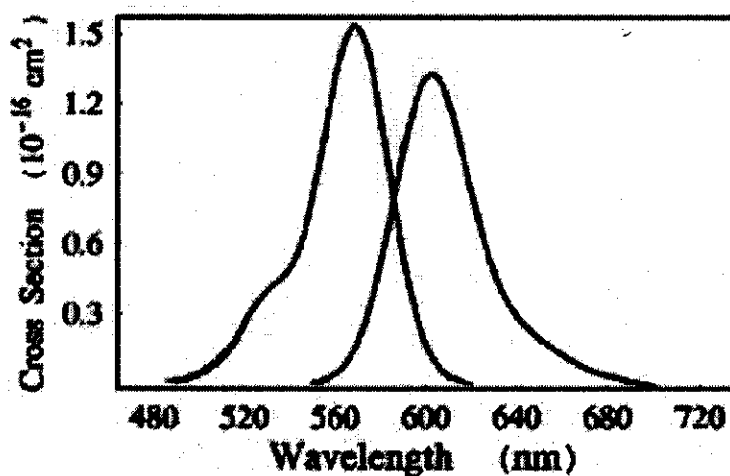


Figura 6.2: Espectros da seção transversal de absorção (menor comprimento de onda) e emissão (maior comprimento de onda) de rodamina 640 [13] obtidos a partir do espectro de absorbância e fluorescência.

Desexcitações dessas moléculas ocorrem através de fluorescência ou processos não-radiativos. Fluorescência sempre ocorre do nível vibracional mais baixo do estado singlete excitado  $S_1$ , estado B na figura 6.1, e é independente do estado  $S_n$  ( $n \geq 1$ ) ou o nível vibracional no qual ele é inicialmente excitado. As moléculas do corante relaxam desses estados para a base do estado singlete  $S_1$  via transições não-radiativas num intervalo de tempo da ordem de picosegundos. A fluorescência, e portanto emissão estimulada, ocorre do nível vibracional mais baixo de  $S_1$  em acordo com o princípio de Franck - Condon. Desde que os estados vibracionais-rotacionais em  $S_0$  são também alargados por colisões com moléculas do solvente produzindo um quase contínuo de estados, o espectro de emissão alarga-se semelhantemente ao espectro de absorção. A figura 6.2 também mostra o espectro de fluorescência do corante rodamina 640. A emissão é seguida por uma rápida transição não-radiativa para o

nível rotacional-vibracional mais baixo de  $S_0$ . A seção transversal de emissão em qualquer comprimento de onda  $\lambda$  é dada por

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi\tau c n^2} \quad (6.4)$$

onde  $E(\lambda)$  é a curva de fluorescência normalizada, tal que

$$\int_0^\infty E(\lambda) d\lambda = Q_{eff} \quad (6.5)$$

$Q_{eff}$  é a eficiência quântica de fluorescência - a razão do número de fótons emitidos para os fótons absorvidos,  $\tau$  é o tempo de transição espontânea,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $n$  é o índice de refração do meio.

Corantes tais como os corantes rodamina têm  $Q_{eff}$ , próximos de 1.  $Q_{eff}$  é afetado por processos não - radiativos dentro dos níveis singlete (conversão interna) ou entre níveis singletos e tripletos (cruzamento entre os sistemas). Esses processos são fortemente dependentes da estrutura molecular do corante e da natureza do solvente.

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

$$\gamma(\lambda) = \sigma_e(\lambda)N_2 - [\sigma_{abs}(\lambda)N_1 + \sigma_{ES}(\lambda)N_2 + \sigma_T(\lambda)N_T] \quad (6.6)$$

onde  $N_2$ ,  $N_1$  e  $N_T$  são as populações dos níveis nos estados  $S_1$ ,  $S_0$  e  $T_1$ , respectivamente, enquanto  $\sigma_e$ ,  $\sigma_{abs}$ ,  $\sigma_{ES}$  e  $\sigma_T$  são as seções transversais de emissão ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), absorção ( $S_0 \rightarrow S_1 \dots S_n$ ), absorção do estado excitado ( $S_1 \rightarrow S_n$ ) e absorção do estado tripleto ( $T_1 \rightarrow T_n$ ).

Da equação 6.6 está claro que os três principais mecanismos devido aos quais o ganho no meio decresce são a absorção do estado fundamental, absorção do estado

excitado e absorção do estado tripleto. Absorção do estado fundamental é devido a sobreposição entre as curvas de fluorescência e absorção do corante mostradas na figura 6.2. A sobreposição é devido as moléculas de corantes que estão nos níveis excitados de  $S_0$ . Como a maioria das moléculas nesse estado decaem rapidamente com tempo da ordem de picosegundos para os níveis mais baixos, a absorção do estado fundamental é muito pequena. Entretanto, em sistemas de baixa inversão, isto é, baixo  $N_2$ , a absorção do estado fundamental pode ter um significativo efeito de deslocar o pico de emissão para comprimentos de onda maiores. Absorção do estado excitado por outro lado poderia reduzir o ganho máximo acessível ( $\sigma_e N_2$ ), mas geralmente este efeito é muito pequeno. A partir da equação 6.6, a seção transversal de emissão é reduzida pela absorção do estado excitado e a resultante seção transversal de emissão reduzida é a quantidade observada nas medidas de pequenos sinais de ganho. Finalmente, efeitos de absorção nos estados tripletos podem ser outro fator na redução do ganho. O nível tripleto é populado via cruzamento intersistema que é proibido pela orientação dos spins e então é um processo pouco eficiente ( $K_{ST} \sim 10^3 - 10^7 s^{-1}$ ). Qualquer molécula excitada do estado tripleto pode absorver fótons emitidos desde que transições entre os estados tripletos sejam permitidas. Por último, pode ser notado que devido as baixas taxas de cruzamento intersistemas,  $K_{ST}$ , de  $S_i \rightarrow T_i$  o efeito de inversão do estado tripleto pode ser desconsiderado para excitação pulsada, especialmente no regime de nanosegundos e picosegundos.



## Capítulo 7

# Medida do Índice de Refração de uma Solução

Muitas das técnicas de caracterização de uma substância requer o conhecimento de suas propriedades óticas. O refratômetro de Abbe é uma ferramenta padrão para medir o índice de refração  $n$  de uma espécie na região visível [6, 7, 8] com alta precisão, mas é limitado para outras regiões do espectro infravermelho e ultravioleta. Como mostraremos mais tarde, esta técnica será usada para determinarmos o índice de refração de misturas de dois ou mais solventes tendo nela agregado algum corante rodamina.

Com um refratômetro de Abbe, o índice de refração de uma substância sólida ou líquida pode ser medido usando o efeito da reflexão interna total [6, 7, 8]. A substância a ser analisada é colocada entre dois prismas de vidro altamente refratantes com índices de refração  $N$ , ver figura 7.1.

Luz difusa passa através do prisma de iluminação e toca a interface com a substância sobre diferentes ângulos, dados em relação a normal nesta interface. Se o ângulo de incidência está acima do valor  $\arcsen(n/N)$  e se  $N > n$ , então ocorre nesta interface a reflexão interna total, e nenhuma luz é transmitida para a substância. Este caso está

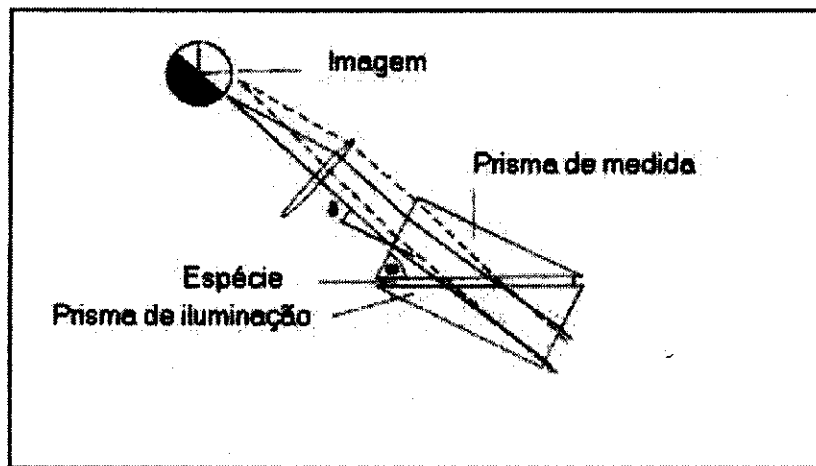


Figura 7.1: Princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe.

representado pelas linhas pontilhadas da figura 7.1. Se o ângulo de incidência está abaixo de  $\arcsen(n/N)$ , a luz é transmitida através da espécie, o prisma de medição e a lente convergente, e então forma uma região clara na ocular do refratômetro (linhas tracejadas). No ângulo  $\delta$ , que ocorre a transição desde reflexão total para transmissão, a imagem mostra uma fina separação entre as regiões claras e escuras (linhas cheias). Variando o ângulo de observação, pode-se ajustar esta linha de separação para o ponto de intersecção de um retículo. Em vez do ângulo  $\delta$  da reflexão total, lê-se agora um índice de refração  $n'$  a partir de uma escala. A seguir, deve-se aplicar uma correção para  $n'$  para compensar a dispersão do prisma de vidro. Com isso, obtém-se o índice de refração  $n$  da espécie desejada dentro de uma precisão de  $\pm 10^{-4}$  comparadas com tabelas de correção fornecidas pelo fabricante do refratômetro.

Este procedimento simplifica o uso do instrumento em custo de uma limitada região de aplicação: o usuário não precisa tratar das correções, mas o refratômetro de Abbe pode somente ser aplicado para comprimento de onda de iluminação para os quais as tabelas de correção existem. Para estender a região de aplicação entre

o parâmetro realmente medido, o ângulo  $\delta$  da reflexão total, o parâmetro lido na escala do refratrômetro, e o índice de refração  $n'$ , devem ser conhecidos. Esta relação geométrica não é afetada pela mudança do comprimento de onda de iluminação, de forma que deve ser determinada somente uma vez e pode então ser aplicada para outras regiões espectrais.

## 7.1 A correção para a Dispersão do Prisma de Vidro

O ângulo  $\delta$  da reflexão total depende dos índices de refração da amostra e do prisma. Esses valores são fortemente dependentes do comprimento de onda de iluminação, cuja dependência é chamada dispersão. A mudança do índice de refração com a temperatura, por outro lado, é muito mais acentuada para os líquidos que para os sólidos, tipicamente por uma ordem de magnitude. No caso do material usado no prisma de vidro do refratrômetro de Abbe, SF13, o gradiente  $\partial n/\partial T$  é  $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [9]. Dessa forma, podemos desprezar o efeito da dependência com a temperatura para uma variação de até  $13^\circ\text{C}$ .

A equação abaixo dá o índice de refração  $n$  da amostra como uma função do ângulo  $\delta$  da reflexão total, o índice de refração  $N$  do prisma de vidro e o ângulo  $\omega$ . Este ângulo é determinado pela geometria do prisma de vidro, ver figura 7.1, e é  $63^\circ$  [9].

$$n_{\lambda,T} = \text{sen}\omega(N_\lambda^2 - \text{sen}^2\delta_{\lambda,T})^{\frac{1}{2}} - \text{cos}\omega\text{sen}\delta_{\lambda,T} \quad (7.1)$$

Para descrever matematicamente o segundo termo da equação acima apresentamos a seguinte equação relacionando o índice de refração medido  $n'$  (experimental) e o índice real  $n$  da amostra como dado pelas tabelas de correções. Devido ao fato de que

$\Delta n$  compensa a dispersão do prisma de vidro ele também depende do comprimento de onda de iluminação. Além disso, incorpora as expressões angulares da equação 7.1, sendo assim também uma função do índice de refração experimental  $n'$  medido na escala do refratômetro,

$$n_{\lambda,T} = n'_{\lambda,T} + \Delta n_{\lambda,T} \quad (7.2)$$

O refratômetro de Abbe, fabricado por Carl Zeiss, Alemanha, está calibrado para a linha D do sódio com  $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$ . Isto significa que, neste comprimento de onda,  $\Delta n$  é zero e  $n_{\lambda,T}$  é igual a  $n'_{\lambda,T}$  na equação 7.2. Além disso, implica que o índice de refração  $n'$  lido na escala é equivalente ao índice de refração real  $n$  da amostra. Substituindo  $n$  por  $n'$  na equação 7.1, obtemos a seguinte relação de  $n'$  para  $\delta$ :

$$n'_{D,T} = \text{sen}\omega(N_D^2 - \text{sen}^2\delta_{D,T})^{\frac{1}{2}} - \text{cos}\omega\text{sen}\delta_{D,T} \quad (7.3)$$

Esta equação dá a relação desejada entre  $n'$  e  $\delta$ . O único termo desconhecido é o índice de refração do SF13, o material de vidro usado para o prisma. De [14], temos que, em  $\lambda = 589.3\text{nm}$ , o índice de refração do prisma é  $N_D = 1.74054$ . A partir disso, podemos gerar uma tabela de correção para qualquer outro comprimento de onda igualando a equação 7.1 com a equação 7.2 e resolvendo para  $\Delta n$ . O resultado é,

$$\Delta n_{\lambda,T,n'} = \text{sen}\omega(N_\lambda^2 - \text{sen}^2\delta_{\lambda,T})^{\frac{1}{2}} - \text{cos}\omega\text{sen}\delta_{\lambda,T} - n'_{\lambda,T} \quad (7.4)$$

O catálogo [10] dá o índice de refração  $N$  do prisma de vidro no comprimento de onda desejado, diretamente de uma tabela ou por interpolação dos resultados usando a equação de Cauchy,

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (7.5)$$

## 7.2 O Arranjo Experimental

As medidas de índice de refração foram realizadas usando o refratrômetro de Abbe e o arranjo experimental está mostrado na figura 7.2. Ao refratrômetro conectamos um sistema de controle de temperatura que consistiu da circulação contínua de água através dos dois prismas mostrados na figura 7.1 e a temperatura pode ser medida usando-se um termômetro.

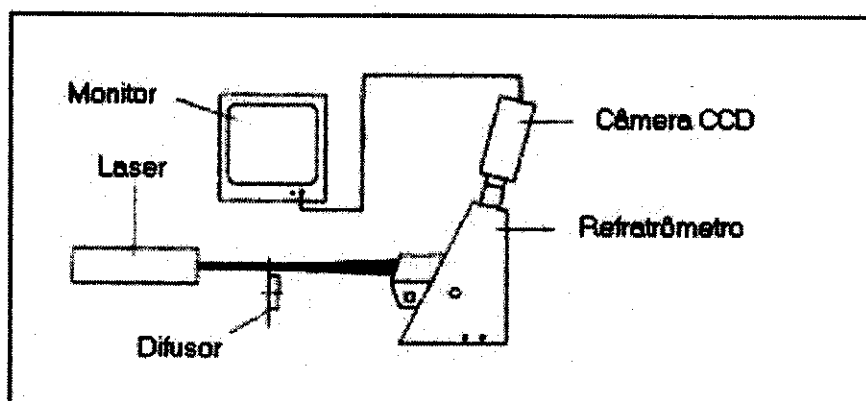


Figura 7.2: Arranjo experimental usado para a medição do índice de refração das soluções

Uma câmera CCD foi conectada a ocular do refratrômetro e a imagem transmitida para um monitor permitiu que a separação entre as regiões clara e escura fossem monitoradas mais facilmente. Os comprimentos de onda de iluminação consistiu das seis linhas espectrais do laser de argônio, a de  $632.8 \text{ nm}$  do laser de He-Ne e a  $532 \text{ nm}$  do segundo harmônico do laser de Nd:YAG Q-switched. Um difusor foi inserido entre as fontes laser e o refratrômetro para se obter luz difusa e também para produzir uma iluminação variando no tempo. Isto evitou a saturação da CCD

e aumentou significativamente o contraste entre as imagens claras e escuras da figura 7.2, possibilitando uma melhor leitura dos resultados e eliminando ainda a formação de padrões de speckle tão indesejados nesse experimento.

Este procedimento foi verificado calculando  $\Delta n$  em  $\lambda = 488\text{nm}$ , com o índice de refração do prisma sendo  $N_{488\text{nm}} = 1.75939$ . A figura 7.3 mostra as correções que devem ser acrescidas a cada índice experimental  $n'$  para que possamos comparar os nossos dados com os resultados da literatura obtidos por diferentes métodos ou por tabelas de correção disponíveis em [11].

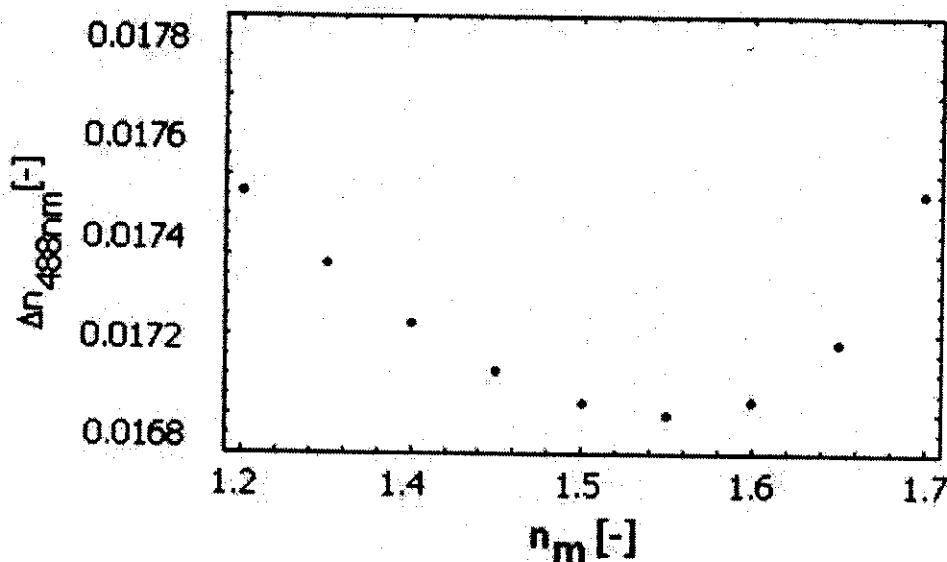


Figura 7.3: Correção para  $\Delta n$  como uma função de  $n'$  em  $\lambda = 488\text{ nm}$ .

Extensões desse procedimento são também válidas para outras regiões do espectro. Por exemplo, para o IR, particularmente em  $\lambda = 830\text{ nm}$ , a correção  $\Delta n$ , onde o índice de refração do prisma é  $N_{830\text{nm}} = 1.72156$  foi determinado resolvendo as equações 7.2 e 7.3 está mostrado na figura 7.4.

Foi observado [6] que os valores de  $\Delta n$  se igualam aos valores dados em tabelas

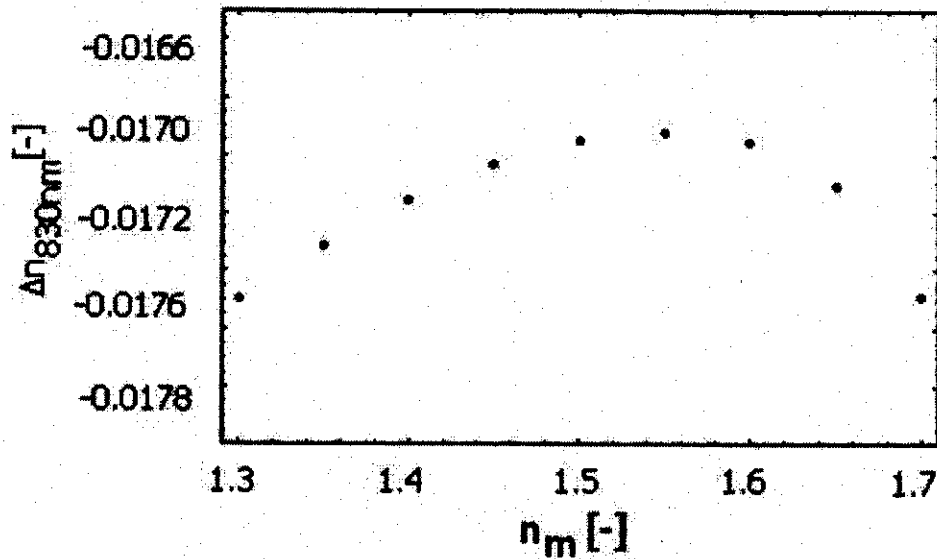


Figura 7.4: Dados calculados para a correção do índice de refração  $\Delta n$  como uma função de  $n'$  em  $\lambda = 830$  nm.

de correções [11], mas os valores absolutos não são representados exatamente. As curvas calculadas deram valores ligeiramente acima dos dados a partir de tabelas de correção. A diferença, entretanto, é relativamente pequena, e está dentro da imprecisão do refratômetro e não excede  $10^{-4}$ . Este resultado confirma o método descrito acima e valida o cálculo desenvolvido para as tabelas de correções.

Seguindo a confirmação do método passamos a medir índices de refração de vários líquidos puros. Fizemos medidas para líquidos como a água, etanol, metanol e outros e fizemos um estudo comparativo com a literatura. Apresentamos na seguinte tabela, os dados que obtivemos usando o refratômetro de Abbe já feitas as respectivas correções para a dispersão do prisma e juntamente com as constantes de ajuste usando a equação de Cauchy.

Nosso principal objetivo é determinar as curvas de dispersão de líquidos ou misturas de solventes quando adicionamos algum corante rodamina a solução. Vimos que

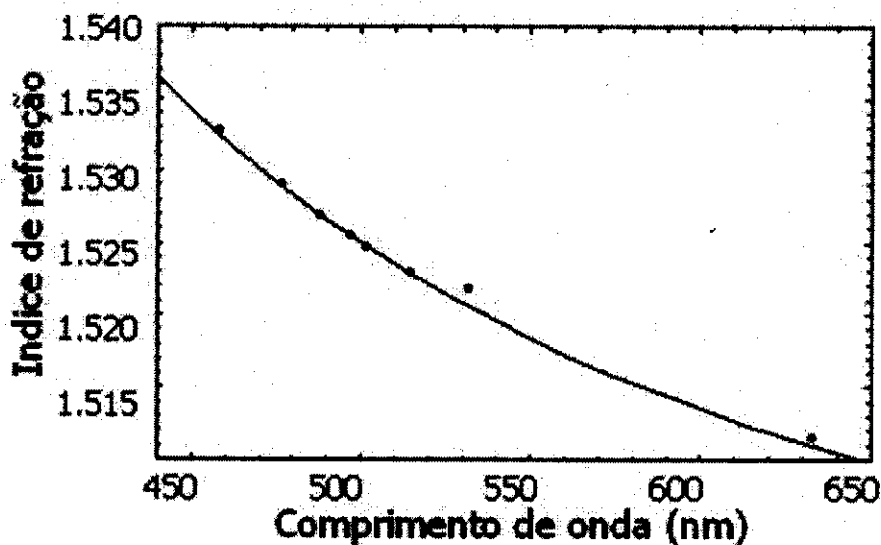


Figura 7.5: Comparação de dados experimentais para o benzoato de metila (pontos), numa temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , usando o refratrômetro de Abbe e um ajuste pela equação 3 da referência [12].

o corante, caracterizado por uma forte banda de absorção na região de comprimentos de onda disponíveis, adiciona um complicador para a realização das medidas, visto que devido ao bombeio laser, e por ele ser um meio opticamente ativo, excita-se e emite radiação no comprimento de onda característico, o que resulta numa indefinição do retículo da objetiva do refratrômetro. Conseguimos parcialmente eliminar esse problema usando uma CCD como mostrado na figura 7.2 e com isso pudemos observar com mais definição a separação entre as regiões claras e escuras.

Com isso, pudemos fazer medidas de como varia o índice de refração de soluções para vários líquidos ou misturas. Na figura 7.6 apresentamos a dispersão de alguns líquidos e/ou misturas de solventes contendo rodamina numa concentração de  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  juntamente com a dispersão de alguns materiais sólidos com a propriedade de filtros Christiansen. Na figura 7.7 temos a variação de índice refrativo do monômero de estireno em diferentes percentuais de metanol. Na tabela 7.1 temos os índices de



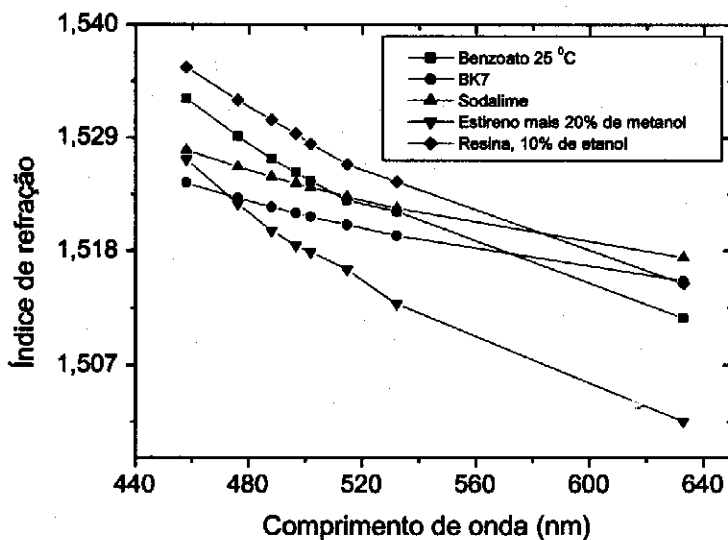


Figura 7.6: Dispersão de algumas soluções de corantes rodaminas juntamente com a dispersão de alguns vidros usados para fabricar filtros óticos.

refração de alguns dos líquidos ou misturas medidos com o refratrômetro de Abbe. Os dados experimentais foram ajustados pela equação de Cauchy resultando nas constantes de ajuste A, B e C mostrados nessa tabela. Comparados aos índices encontrados na literatura, o erro encontrado está dentro do limite experimental do próprio refratrômetro, que é  $10^{-4}$ .

Líquido (25 °C)	n (Abbe)	A	B	C
Água	1.33971	1.31875	$6.323 \cdot 10^3$	$-4.87 \cdot 10^8$
Etanol	1.36411	1.35608	$1.203 \cdot 10^3$	$2.353 \cdot 10^8$
Metanol	1.33057	1.31799	$4.007 \cdot 10^3$	$-1.78 \cdot 10^8$
Tolueno	1.50395	1.47362	$6.948 \cdot 10^3$	$2.036 \cdot 10^8$
Glicerina	1.47992	1.44616	$9,241 \cdot 10^3$	$-8,052 \cdot 10^7$
Benzeno	1.51092	1.48322	1.211	$1.87 \cdot 10^9$
M. de estireno	1.5557	1.51274	$9.663 \cdot 10^3$	$4.585 \cdot 10^8$
Metil benzoato	1.52291	1.49078	$7.914 \cdot 10^3$	$1.77 \cdot 10^8$

Tabela 7.1: Índices de refração para o comprimento de onda 514.5nm do laser de argônio. A temperatura de medida foi 25°C. A, B e C são constantes de ajustes da equação de Cauchy.

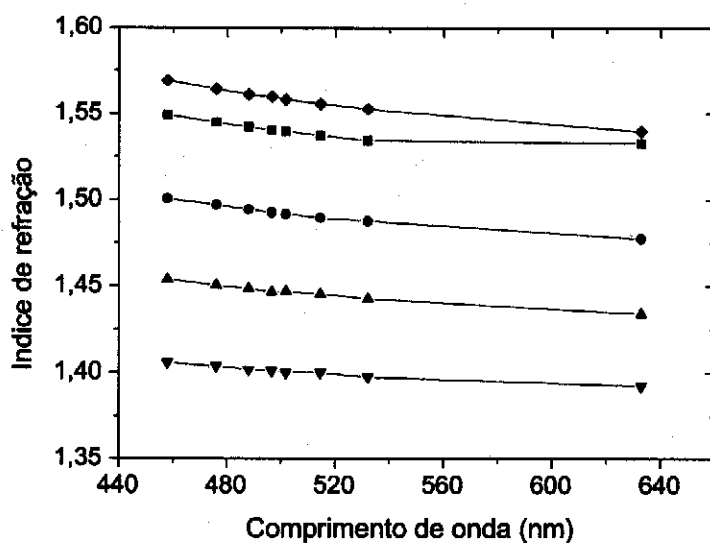


Figura 7.7: Dispersão de misturas de monômero de estireno e metanol. De cima para baixo: estireno puro, 10, 30, 50 e 70% de metanol.

# Capítulo 8

## Random Laser

### 8.1 Laser Convencional e Random Laser

Para um entendimento fenomenológico de um random laser, é necessário um bom entendimento do laser convencional, especificamente o *limiar laser*. Os conceitos básicos são apresentados aqui de uma maneira que eles possam ser facilmente adaptados para o random laser. Os lasers convencionais são sistemas formados por uma cavidade ótica e um meio óticamente ativo, isto é, um meio que pode amplificar a luz. Nesses sistemas, o meio de ganho é colocado entre dois espelhos  $M_1$  e  $M_2$  com refletividades  $R_1$  e  $R_2$  que servem para a realimentação, ver a figura 8.1.

Um desses espelhos é feito totalmente refletor e o outro parcialmente transmissor de um comprimento de onda que é o comprimento de onda característico do laser. São vários os tipos de lasers disponíveis e cada um deles pode operar numa determinada região do espectro eletromagnético. A cavidade é numa forma mais simples um ressonador Fabri-Perot de comprimento  $L$ . Os modos longitudinais nessa cavidade, que são ondas estacionárias, sofrem uma mudança de fase de  $2\pi$ rad depois de uma volta completa sendo amplificados ressonantemente, e fornecendo um feixe de saída com propriedades definidas pela geometria do ressonador e pelas propriedades

quânticas do meio de ganho.

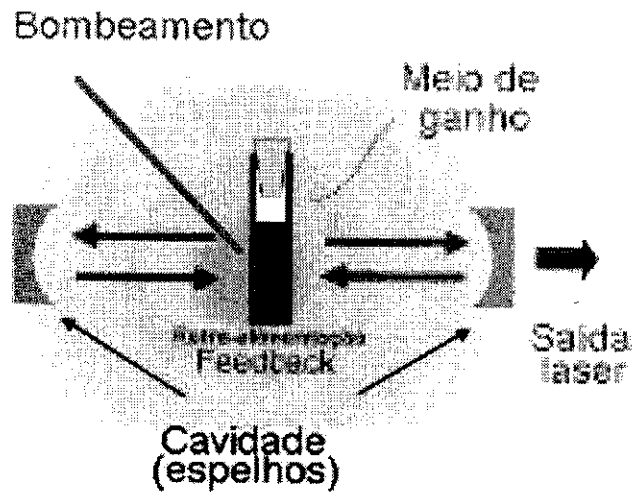


Figura 8.1: Esquema de um laser convencional

O amplificador consiste de um meio de ganho com vários níveis de energia atômicos ou moleculares. A energia de bombeio é armazenada nesse meio pelo aumento da população nos níveis excitados do material ou metaestáveis que estão acima do estado fundamental. O processo de decaimento nesses sistemas podem ser classificados em três tipos: decaimento espontâneo, estimulado e não-radiativo. Decaimento não-radiativo [13], somente gera calor e pode ser considerado como um mecanismo de perda.

A emissão estimulada é um processo fundamental para a amplificação da luz laser: Um fóton de energia  $\hbar\omega$  emitido espontaneamente, interage ressonantemente com moléculas do estado excitado fazendo com que elas decaiam. O fóton induzido a decair, com mesma energia e vetor de onda que o fóton incidente, forma agora um par com energia  $2\hbar\omega$ . Adiante, esses dois fótons induzem, pelo mesmo processo, moléculas ou átomos no estado excitado a decaírem ressonantemente com mesma

energia e fase resultando num total de quatro fótons, com energia  $4\hbar\omega$ . Esse processo se repete por muitas vezes, fazendo com que tenhamos em um certo momento um feixe de energia  $n\hbar\omega$ , onde  $n$  é o número total de fótons nesse feixe. A eficiência desse processo depende das moléculas disponíveis no estado excitado, e para que ocorra um ganho é preciso que haja mais moléculas nesse estado que no estado fundamental da transição laser. Esta é a inversão de população.

Num instante intermediário desses decaimentos, temos que a intensidade gerada pela emissão estimulada começa a superar as perdas, que podem ser causadas por espalhamento, absorção ou ainda pelo próprio espelho de saída. É nesse instante, que definimos o limiar do laser convencional, [14], escrito na forma

$$R_1 \cdot R_2 \cdot e^{[(\gamma_{th}(\lambda) - \alpha) \cdot 2L]} \quad (8.1)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são as refletividades dos espelhos nas extremidades da cavidade,  $\alpha$  é considerado como as perdas do meio e  $\gamma_{th}$  é o coeficiente de ganho no limiar (*threshold*) e  $L$  é a separação entre os espelhos, ou como em muitos casos o tamanho do meio de ganho. O acoplamento laser definitivamente ocorre quando esta relação se torna maior que a unidade.

## 8.2 O Limiar Laser

Emissão de radiação espontânea pode ocorrer quando excitamos um certo conjunto de átomos (moléculas ou íons). No entanto, quando essa radiação é distribuída nos modos da cavidade pode acontecer o processo de amplificação pela emissão estimulada, que está condicionada a relação de que o ganho disponível em todas as frequências seja suficiente para compensar as perdas dos próprios modos. Essa

condição é chamada de *limiar laser*. Para baixas energias de bombeio, a proporção de população no estado excitado é insuficiente e luz com coerência não será formada, pois a perda de intensidade pelo espelho transmissor é muito mais rápida comparada com a intensidade gerada pelo processo de amplificação, portanto, nesse tipo de regime existe uma predominância de emissão espontânea. Para altas energias do bombeio, a proporção de população no estado excitado é suficiente para compensar as perdas da cavidade, conseqüentemente o processo de amplificação é dominante. O campo gerado na condição de amplificação é bastante forte e por isso muitas moléculas não conseguem decair espontaneamente antes de serem induzidas a decair na condição estimulada. Quase toda a luz gerada é induzida nos modos da cavidade, produzindo, assim, uma luz coerente. A energia do pump na qual produz essa inversão é chamada de limiar do bombeio,  $r_{th}$  na figura 8.2. Considerando a figura 8.1, o meio laser é excitado por uma fonte externa que produz uma inversão de população e um ganho  $\gamma_0(\lambda)$ . Depois de uma viagem de ida e volta dentro da cavidade, num percurso total  $2L$ , a intensidade aumenta pelo fator de  $e^{[\gamma_0(\lambda) \cdot 2L]}$  e diminui na forma de  $(R_1 \cdot R_2)$ . Se o ganho líquido de intensidade exceder 1 o feixe que sai da cavidade apresenta um espectro intenso e direcional.

Similarmente à equação 8.1, Balachandran e outros [15] propuseram o seguinte modelo para calcular o limiar para o Random Laser,

$$R_1 \cdot R_2 \cdot e^{[(\gamma_{th}(\lambda) \cdot L_P)]} = 1 \quad (8.2)$$

Esse limiar  $\gamma_{th}$  é estimado por simulação numérica usando o método de Monte Carlo. Esse modelo é mostrado esquematicamente na figura 8.3. Antes vamos apresentar e definir algumas propriedades desse sistema.

- Para o espalhamento no meio de ganho consideramos  $Z > 0$ ;
- Para o feixe de bombeio incidido na amostra consideramos  $Z < 0$ ;

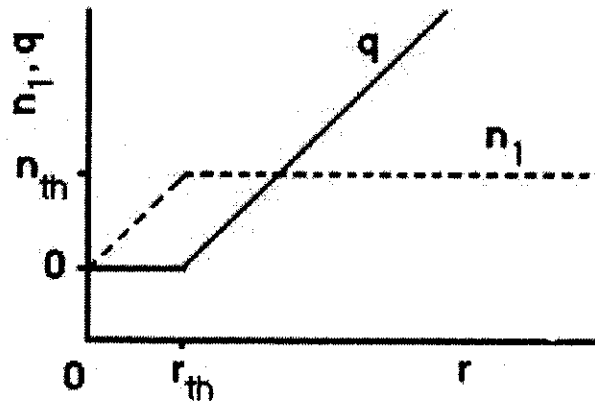


Figura 8.2: Dependência do número de fótons  $q$  e a inversão  $n_1$  no estado estacionário sobre a taxa de bombeio  $r$ .  $r_{th}$  é o limiar da taxa de bombeio e  $N_{th}$  é o valor da inversão acima do limiar.

- O bombeio é absorvido pelas moléculas de corante e é criado um volume  $V_1$ , onde ocorre a inversão de população, e esse volume  $V_1$  é circundado pelo volume  $V_2$ , uma região fracamente bombeada;
- Os fótons que são espalhados pelas partículas em  $V_1$  podem assumir dois caminhos, ou vão para a região de fraca excitação,  $V_2$ , ou saem da região de ganho,  $Z < 0$ . Muitos dos fótons em  $V_2$  também podem assumir dois caminhos, ou voltam para a região de amplificação,  $V_1$ , devido a alta densidade de espalhadores, ou se perdem na região  $V_2$  por processos de absorção. Os fótons que retornam para  $V_1$  sofrem esse mesmo processo;
- Esse processo cíclico de auto-excitação, constitui o mecanismo de retro-alimentação e é demonstrado como o processo base desse modelo;

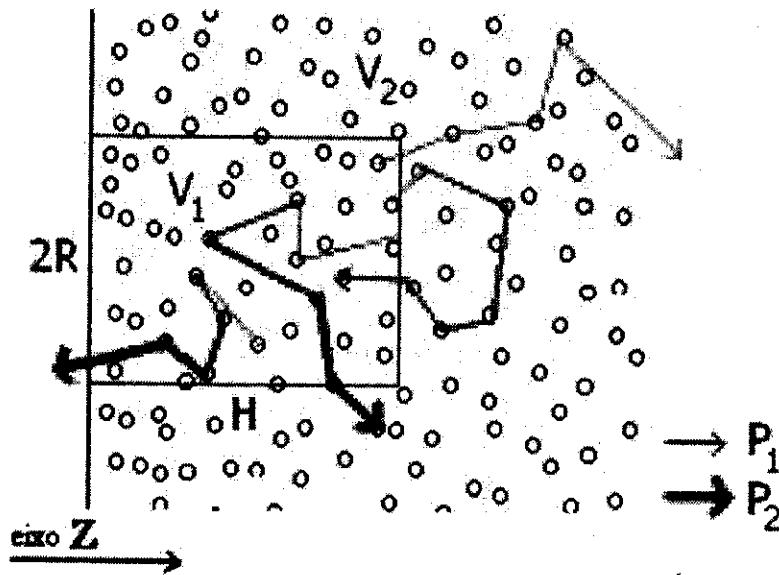


Figura 8.3: Representação do mecanismo de realimentação num random laser.

- A vizinhança do cilindro é uniformemente distribuída.

$$H = \sqrt{\frac{L_t \cdot L_a}{3}} \quad (8.3)$$

$$R = R_p + \sqrt{\frac{L_t \cdot L_a}{3}} \simeq R_p$$

$H$  é a profundidade de penetração do pump,  $R_p$  é o raio do *spot* do feixe de bombeio;

- $R_1$ ,  $R_2$  e  $L_p$  são calculados pela simulação de Monte Carlo.

Nessa simulação considera-se um grupo de fótons,  $P_1$  na figura 8.3, sendo lançados em direções aleatórias, porém, sendo gerados aleatoriamente da superfície  $Z = H$ . A probabilidade de retorno para o volume de ganho, caixa retangular, é dada por  $R_1$ . Os fótons  $P_1$  se propagam na vizinhança  $V_2$  e a posição de cada fóton é verificada depois de cada passo. Quando um grupo de fótons retorna para  $V_1$ , isto é, quando



a coordenada  $Z$  torna-se menor ou igual a zero o evento da simulação é terminado e contamos esse grupo de fótons no coeficiente de reflexão  $R_1$ . O mecanismo de perda para os fótons lançados em  $V_2$  pode ser pela absorção da vizinhança, coeficiente de absorção  $L_a$ , ou pelo espalhamento para fora do meio.

Um outro grupo de fótons  $P_2$  na figura 8.3 foi lançado dentro da região de amplificação  $V_1$  e a probabilidade de permanência dos fótons nessa região é dado por  $R_2$ . Através dessa simulação podemos retirar o comprimento do caminho livre médio de transporte dos fótons  $L_P$  e  $R_2$ .

Fora também mostrado por Balachandran e outros [15], que o modelo baseado na ASE é inadequado para ajustar o limiar de ganho. De acordo com Letokhov [16], o modelo da ASE para uma geometria cilíndrica e para um pico de excitação com seção transversal circular, assim como o Random Laser, o limiar poderia ser previsto pela seguinte equação,

$$\gamma_{th} = \frac{L_P}{3} \cdot \left[ \left( \frac{2.4}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{H} \right)^2 \right] \quad (8.4)$$

Percebe-se que  $\gamma_{th}$  é independente de  $L_P$  para  $H \gg R$ , ou seja, falta de dependência de  $\gamma_{th}$  com a concentração de espalhadores, o que é totalmente contraditório aos experimentos de Lawandy e outros [4], Beckering e outros [17].

### 8.3 Efeitos de Reabsorção

Trabalhos como Sha e outros [18, 19], Vaveliuk e outros [13], demonstram interessantes variações espectrais na fluorescência e na ação laser com a variação da concentração de espalhadores e intensidade do bombeio. As mudanças são causadas pela absorção da parte azul da fluorescência devido a sobreposição espectral nas seções

transversais de absorção e emissão do corante, ou seja, a parte azul da fluorescência é absorvida e re-emitida para as outras frequências do espectro de fluorescência. Essa mudança, quase sempre, desloca o espectro em direção ao vermelho. Van Soest [20], também percebe variações no espectro de fluorescência, porém utiliza um artifício diferente na investigação, pois varia a posição da fibra ótica para concentração de espalhadores e corante fixas. Noginov e outros [21], demonstram interessantes aspectos experimentais e teóricos sobre os efeitos da reabsorção. Considera-se que devido ao longo tempo que os fótons passam no meio de ganho, consequência dos sucessivos espalhamentos, deve-se acentuar o processo de reabsorção.

Considerando que o caminho livre médio,  $L$ , numa amostra com espalhadores é maior que numa amostra pura, resultou não somente no aumento do fator de amplificação  $\exp(\gamma_s L)$ , mas também no aumento do fator de absorção  $\exp(\gamma_a L)$ , onde  $\gamma_{a,s}$  são os coeficientes de ganho e absorção, respectivamente. E devido à sobreposição espectral o coeficiente  $\gamma_a$  é mais acentuado na parte azul do espectro de fluorescência, logo aumentando o fator de absorção aumentamos a reabsorção. Contudo, alguns pontos desse trabalho podem ser destacados, como:

- Devido à influência da absorção do estado fundamental, o comprimento de onda da emissão estimulada mostra dependência com a concentração de moléculas excitadas. Quanto maior o número de moléculas excitadas menor é o comprimento de onda da emissão estimulada;
- Para intensos bombeios, a absorção do estado fundamental causa uma mudança para o vermelho da emissão estimulada tanto para a amostra com e sem espalhadores;
- Tanto a introdução de espalhadores numa amostra de corante bombeada fracamente, quanto uma alta intensidade do bombeio para amostra sem espalhadores, implica numa mudança do pico de emissão para o vermelho. Para o aumento do

bombeio numa amostra com espalhadores tanto a mudança para o azul como para o vermelho pode ocorrer, isso vai depender de qual fator está se sobressaindo.

## 8.4 O Modelo de Equações de Taxa

Os processos introduzidos acima podem ser descritos quantitativamente por um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas, ou simplesmente equações de taxa, para o número de fótons  $q$  na cavidade, e para a população  $N_1$  do nível laser excitado do meio de ganho. Isto está representado nas equações abaixo,

$$\frac{dq}{dt} = -\gamma_c q + qBN_1 + \beta\Gamma N_1 \quad (8.5)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = r - qBN_1 - \Gamma N_1 \quad (8.6)$$

Essas equações são válidas para um único modo que corresponde para uma radiação monocromática com frequência  $\omega_\ell$ , com espectro de energia  $\rho(\omega) = q\hbar\omega\delta(\omega - \omega_\ell)$ . Assumimos que somente as populações dos níveis fundamental  $N_0$  e excitado  $N_1$  são significantes, assim  $N = N_0 + N_1$  é o número total de moléculas no meio de ganho interagindo com o campo de radiação. A taxa de decaimento na cavidade devido às perdas tais como transmissão, espalhamento e absorção é dada por  $\gamma_c$ .  $\Gamma = 1/\tau$  é a taxa de decaimento espontâneo,  $r$  é o bombeio, e  $\beta$  é o fator de emissão espontânea: a fração da emissão espontânea que contribui para o laser.

$B$  é um fator que relaciona a taxa de emissão espontânea. É igual a quantidade da taxa de emissão espontânea por intervalo de frequência no modo laser,  $B = \Gamma/p$ , onde  $p$  é o número de modos da cavidade dentro da largura espectral do meio de ganho. Isto sugere que  $\beta$  seja dado pelo fator  $\beta = 1/p$ , um número que é usualmente

menor que 1. Usando este fator na equação 8.5 temos,

$$\frac{dq}{dt} = -\gamma_c q + BN_1(q + 1) \quad (8.7)$$

onde o último termo acima dá que o número de fótons no modo nunca se anula devido a emissão espontânea.

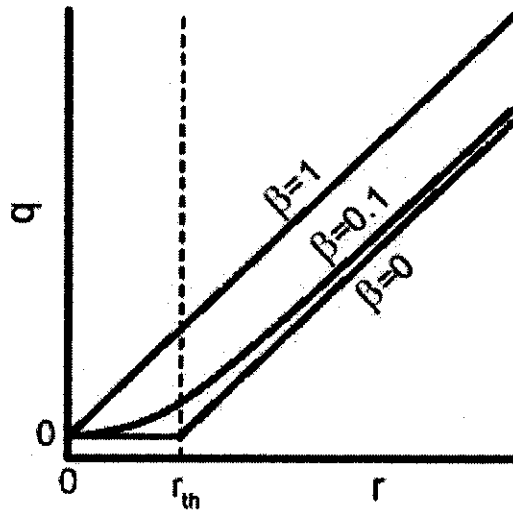


Figura 8.4:  $\beta$  determina a agudeza do limiar laser. O número de fótons  $q$  como determinado por 8.5 e 8.6 é mostrado como uma função da taxa de bombeio. O limiar é indicado por  $r_{th}$ . A curvatura acentuada para  $\beta = 0$  muda para uma transição mais suave para maiores valores de  $\beta$ , mas é limitada pela transição sem limiar  $\beta = 1$ .

Analisaremos 8.6 e 8.7 num regime onde  $qB \ll \Gamma$ , ou equivalentemente  $q \ll p$ , como mostrado na figura 8.2. Nessas condições e no estado estacionário essas equações dão,

$$N_1 = \frac{r}{\Gamma}, \quad q = \frac{N_1}{N_{th} - N_1} \quad \text{com } N_{th} \equiv \gamma_c/B \quad (8.8)$$

$N_{th}$  neste caso é a razão entre as taxas de perdas e a taxa de geração por partícula excitada no meio de ganho.  $N_1$  se aproximando de  $N_{th}$  dá a taxa de bombeio necessário

para o início do limiar:  $r_{th} = \Gamma\gamma_c/B$ . Note que nesse limite o número de fótons,  $q$ , aumenta muito rapidamente e a saturação começa a afetar a inversão tão logo  $q \sim p$ .

Bem acima do limiar o número de fótons  $q \gg 1$ , e o fator 1 na equação 8.7 pode ser desconsiderado. De 8.6 temos que:

$$N_1 = \frac{\gamma_c}{B}; \quad q = p \left( \frac{r}{r_{th}} - 1 \right) \quad (8.9)$$

A constante  $N_{th}$  resulta de um equilíbrio entre excitação pelo feixe de bombeio e desexcitação por decaimento induzido, um processo chamado de *saturação de ganho*.

## Capítulo 9

# As Experiências com o Random Laser

### 9.1 O Arranjo Experimental

O arranjo experimental de nossas medidas, figura 9.1, constitui de um laser de Nd-YAG, Q-Switched, operando no segundo harmônico, em 532nm, com uma taxa de repetição de 10Hz. O feixe de diâmetro 2mm e largura de pulso 5nm, incide obliquamente num ângulo de aproximadamente  $15^\circ$  em relação a normal na face frontal de uma cubeta de quartzo com espessura de 10mm e de duas interfaces polidas, que está montada sobre um suporte. As medidas espectrais da radiação emitida pelas amostras é realizada por um espectrômetro Ocean Optics S2000 com resolução de 0.7nm, que possui uma fibra ótica para captação de luz. Colocamos entre a interface frontal da cubeta e a fibra do espectrômetro, filtros atenuadores de densidade ótica 1.0, 2.0 e 3.0. Para a emissão laser gerada com uma solução de corante puro, ou ASE, [27] do inglês, **A**mplified **S**pontaneous **E**mission, a emissão ocorre numa limitada região espacial em torno da normal a interface na cubeta e é fortemente dependente do ângulo de observação  $\Phi_1$ , figura 9.2, parte a. Diferentemente, para o laser aleatório

a emissão gerada é isotrópica e pode ser observada em todos os ângulos sólidos de emissão entre 0 e  $\Phi_2$  na parte frontal da cubeta, ver figura 9.2, parte b. Em torno dessas posições angulares está localizada a fibra óptica do espectrômetro Ocean Optics com diâmetro  $200\mu m$ , cuja extremidade oposta está conectada a um espectrômetro que é controlado por um computador onde fazemos a aquisição dos dados.

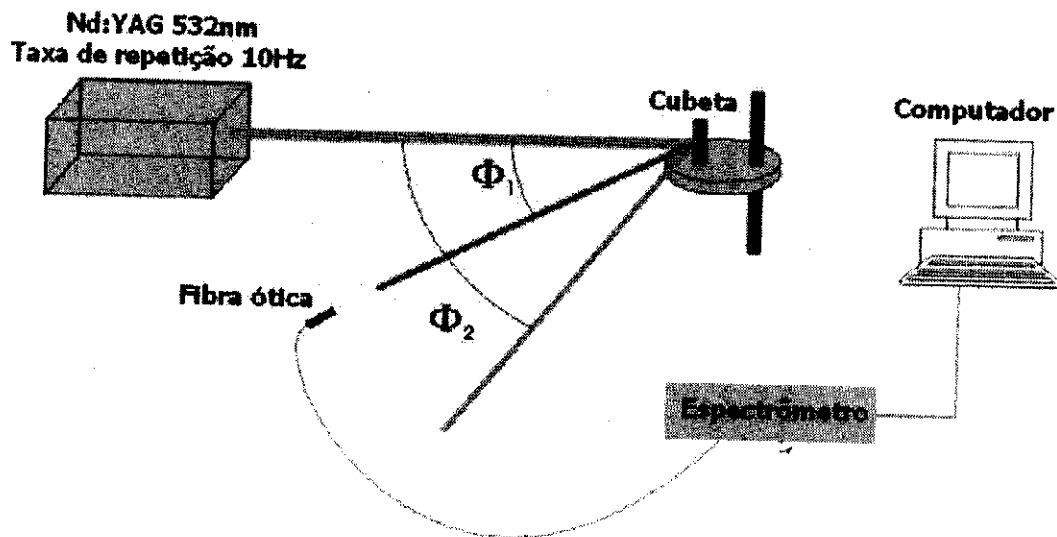


Figura 9.1: Arranjo experimental. O laser, a cubeta, o espectrômetro, computador.

## 9.2 Resultados Experimentais

Foi nossa idéia inicial construir um filtro de Christiansen com propriedades de random laser, figura 9.3. Isto é, um filtro que se tornasse homogêneo para o comprimento de onda de bombeio, mas heterogêneo para o comprimento de onda de emissão, parte (b) dessa figura. Pensando de uma forma teórica a luz de bombeio com comprimento de onda Christiansen em  $\lambda_C$ , penetraria todo o filtro sem ser espalhada, resultando no aumento do volume de bombeio pelo aumento da profundidade e conseqüentemente havendo um maior ganho pela maior inversão de população. A emissão que ocorre em

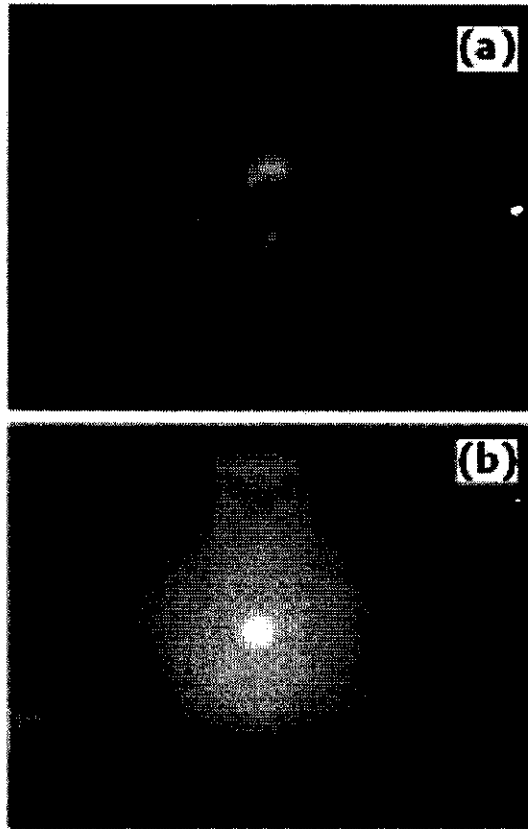


Figura 9.2: Distribuição espectral da emissão ASE e o feixe pump verde (a) e do laser aleatório (b). Observe que em (b) a emissão gerada ofusca o feixe de bombeio mostrado em (a) pelo feixe em verde.

aproximadamente 90nm à direita desse comprimento de onda se propaga num meio heterogêneo, devido a diferença de índice entre os dois meios nessa região espectral, sendo dessa forma espalhada e como consequência poderia apresentar ação laser.

Um problema inicial que nos limitou na realização de um filtro com propriedades de random laser foi a temperatura. A forte dependência do índice de refração com a temperatura provoca consideráveis deslocamentos no comprimento de onda Christiansen. Mostramos na figura 9.4 esse comportamento para o solvente e partículas usados. Para a temperatura variando de 21 para 25<sup>o</sup>C temos que o comprimento



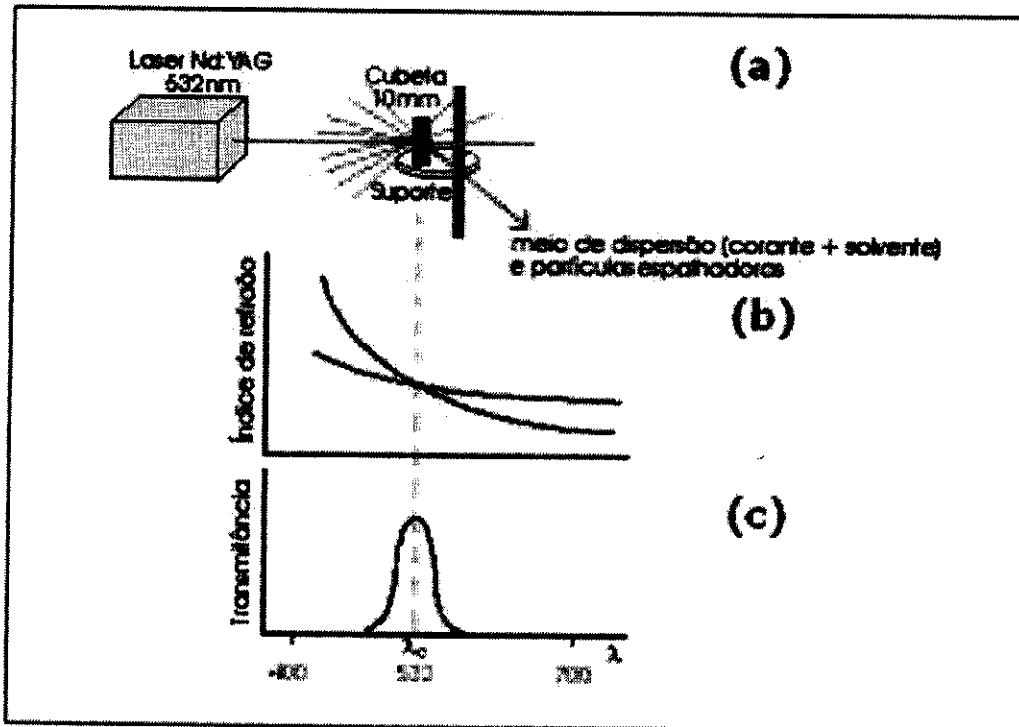


Figura 9.3: Esquema de um random laser, baseando-se no princípio do filtro de Christiansen.

de onda se desloca de 590 para 552nm. Uma variação suficiente para tornar nosso sistema não mais homogêneo ao feixe de bombeio.

Além das complicações experimentais no desenvolvimento do filtro como as flutuações na variação do índice de refração dos líquidos com a temperatura, o tamanho das partículas e a diferença de índice entre o meio e as mesmas apresentam-se, também, como um problema. As partículas de sílica que se encontra no laboratório, seja BK7 ou sodalime, apresentam tamanhos da ordem de  $20\mu m$ . Tamanho esse que comparado ao comprimento de onda deve promover interações regidas pela ótica geométrica, ou seja, reflexões e refrações. Consequentemente, o tipo de espalhamento deve ser insuficiente para promover amplificação da luz e, por consequência a ação laser. Contudo, baseando-se no próprio filtro de Christiansen, que tem uma pequena

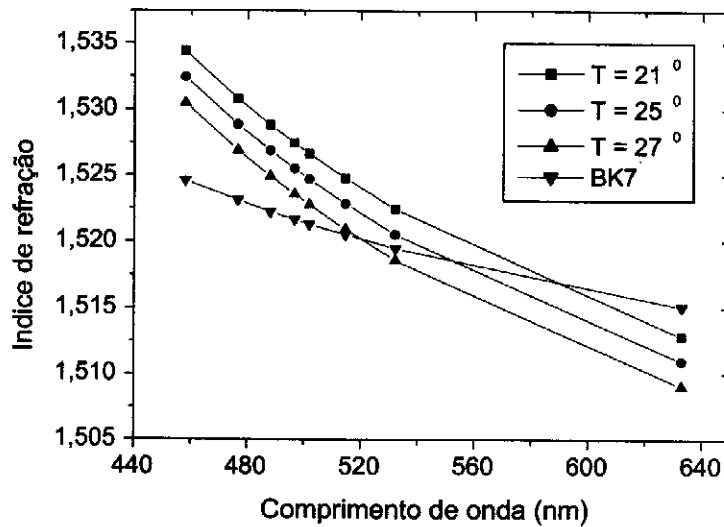


Figura 9.4: Dependência do índice de refração com a temperatura para o benzoato de metila e BK7.

diferença de índice entre os dois meios, mas se apresenta por ter uma densidade muito alta de espalhadores, poderíamos esperar que essa alta densidade sobrepusesse a baixa diferença de índices e com isso manteríamos nossa idéia inicial. Sendo essa suposição verdadeira teríamos um maior volume de bombeio ou ganho e mais espalhamento, resultando numa amplificação que poderia ser equiparável aos dados encontrados na literatura. Para essa verificação passamos a realizar experimentos de ação laser, usando um outro tipo de espalhador, em diferentes densidades, com diferentes índices refrativos do  $TiO_2$ . Antes de apresentarmos os resultados característicos dessa análise vamos discutir algumas propriedades já conhecidas do random laser.

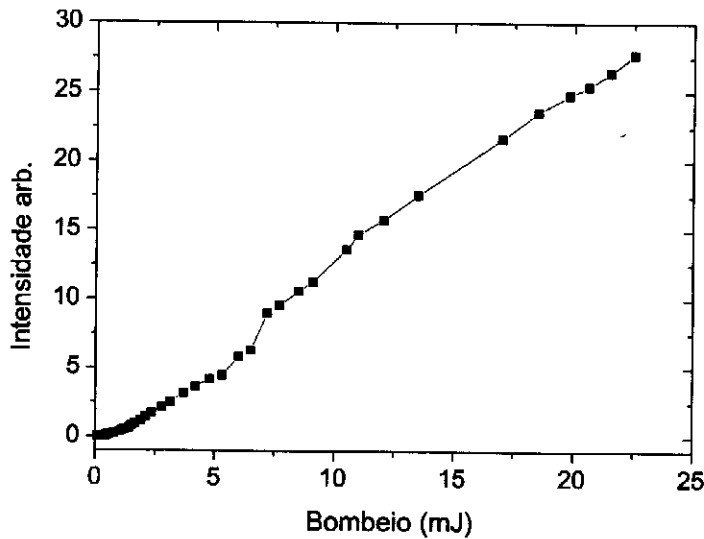


Figura 9.5: Emissão no comprimento de onda de pico como uma função da energia do pulso de bombeio de uma solução etanólica de rodamina B com partículas de  $TiO_2$ .

Na figura 9.5 mostramos a intensidade emitida de uma solução de corante rodamina B perclorada em etanol numa concentração de  $5 \cdot 10^{-4} M$ , tendo como fase dispersa o dióxido de titânio, numa concentração de  $5.87 \cdot 10^{10} cm^{-3}$ . Nessa figura podemos observar que há uma dependência linear da energia gerada pelo laser aleatório em função da energia do pulso de bombeio, um fato que está em acordo com o experimento pioneiro de Lawandy e outros [4]. Na figura 9.6, mostramos a dependência da largura de linha do pico de emissão com a energia do pulso de bombeio. A partir dessa figura definimos o limiar do laser aleatório, como sendo o ponto de inflexão da curva teórica sigmoidal usada para o ajuste dos nossos dados experimentais, como também sugerido em Soest e outros [29].

Um resultado interessante surge da análise da posição do pico de emissão em função da densidade de espalhadores. Zhang e outros, [30, 31], observaram que um

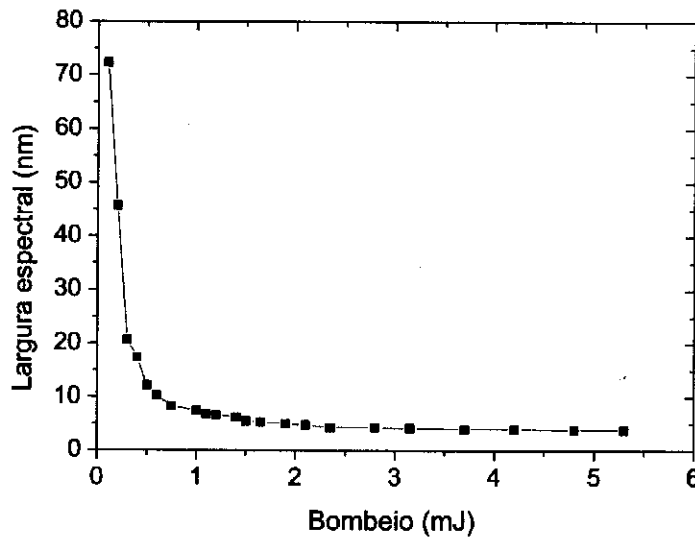


Figura 9.6: Largura de linha da emissão como uma função da energia do pulso de bombeio de uma solução etanólica de rodamina B com partículas de  $TiO_2$ .

acréscimo de espalhadores numa solução de corante puro promove um deslocamento da fluorescência para a região vermelha, e como consequência o comprimento de onda de pico laser também varia. Explicaram esse resultado pelo mecanismo da reabsorção, seção 4.4 e [13, 18]. Especificamente para uma solução etanólica de rodamina B e variando a densidade de espalhadores observaram um comportamento diferente ao notado na fluorescência: o comprimento de onda de pico tem uma pequena tendência de variação em direção aos comprimentos de onda menores, observe a figura 9.7. Os comentários relativos a essa figura se limitam apenas para densidades maiores que  $10^{12}cm^{-3}$ , ou seja, no acentuado deslocamento para a região azul. Justificaram esse deslocamento espectral pela diminuição da amplificação devido a redução do volume de ganho, consequência do aumento de índice refrativo entre os meios, e dessa forma menor tempo de permanência dos fótons emitidos espontaneamente na região

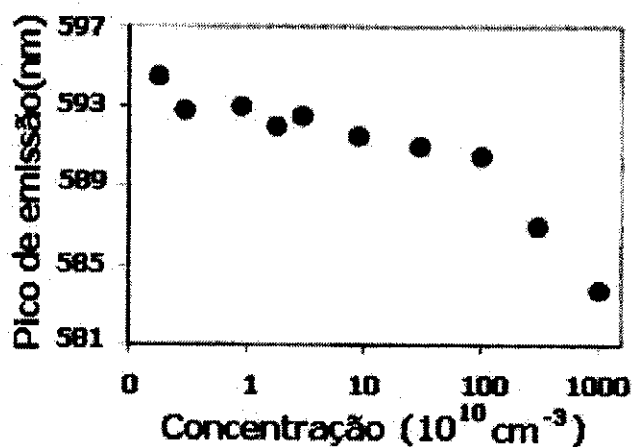


Figura 9.7: Posição do comprimento de onda de pico de uma solução de rodamina B, numa concentração de  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  como uma função da concentração de  $\text{TiO}_2$ .

de ganho. Esses efeitos resultam numa diminuição dos processos de reabsorção das frequências na parte azul da fluorescência, que é causada pela sobreposição espectral entre as seções transversais de absorção e emissão do corante, vide a figura 6.2, e portanto o deslocamento para o lado azul é observado.

A literatura ainda mostra confusão quando comenta sobre reabsorção, entendemos que alguns parâmetros devem ser levados em consideração nesse tipo de análise. Primeiramente devem ser especificados o tipo de corante, a concentração e o tipo de solvente no qual eles estão dissolvidos. A influência do tipo de corante é marcante no processo na reabsorção, pois implica na sobreposição ou não das seções transversais de absorção e emissão. A concentração também é um fator de suma importância, pois implica no aparecimento ou não dos dímeros, e de acordo com o trabalho de Vaveliuk e outros [13] dependendo do tipo de solvente deverá haver ou não uma sobreposição entre a seção de absorção dos dímeros e emissão dos monômeros. Esses processos, notoriamente, promovem um deslocamento para o vermelho dos picos de emissão.

Segundo Noginov [21], um aspecto importante no deslocamento do pico de emissão

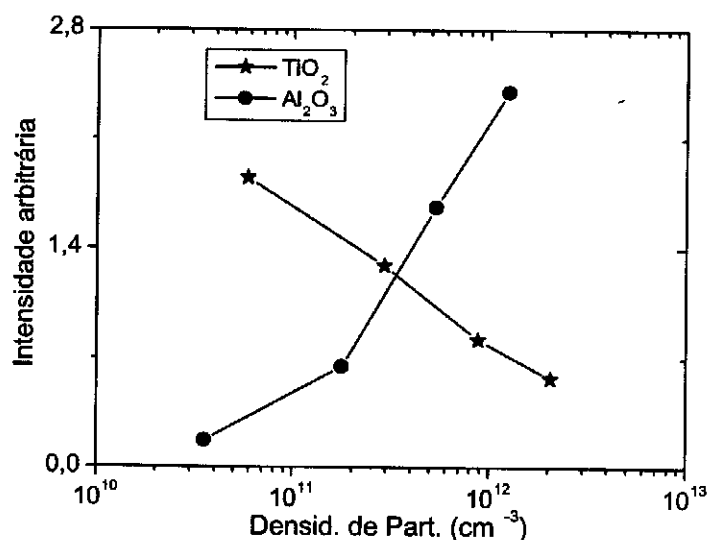


Figura 9.8: Relação entre as intensidades de emissão gerada para amostras contendo  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  em função da densidade de espalhadores.

ainda não comentado é a dependência com a energia de bombeio além dos aspectos acima já discutidos. É sabido que a adição de partículas numa solução de corante puro promove um deslocamento na fluorescência para o vermelho, que pode ser observada na relação entre fluorescência do corante com e sem espalhadores. É de se esperar que o aumento de espalhadores no meio intensifica esse tipo de deslocamento. Todavia essas variações só acontecem para baixas energias de bombeio. Para situações de altas energias de bombeio o aspecto variacional do pico de emissão muda de sentido, percebe-se um acentuado deslocamento para o lado azul com o aumento da concentração de espalhadores. Esse comportamento não fora ainda esclarecido na literatura, temos apenas fatos experimentais Zang e outros [30, 31] que corroboram com nossos resultados experimentais.

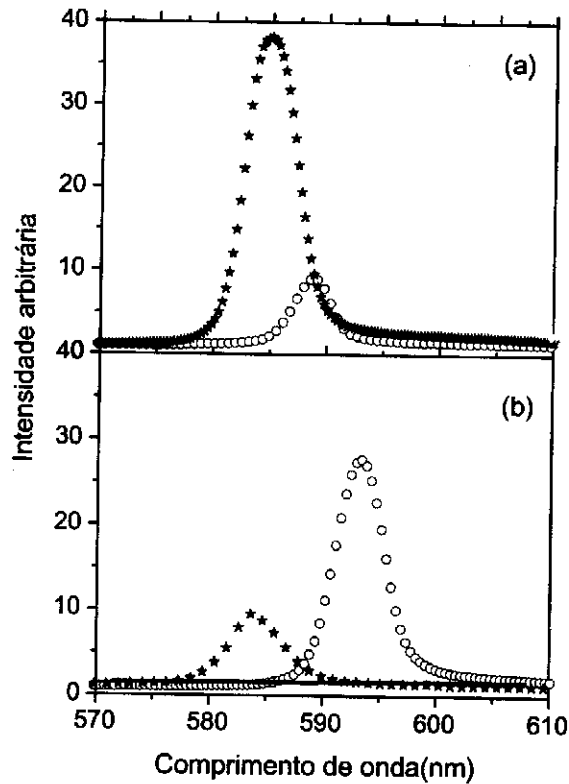


Figura 9.9: Fenômeno da reabsorção com a concentração dos espalhadores: (a)  $Al_2O_3$ ,  $3.51 \cdot 10^{10} cm^{-3}$  e  $1.24 \cdot 10^{12} cm^{-3}$  e b)  $TiO_2$ ,  $5.87 \cdot 10^{10} cm^{-3}$  e  $2.04 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ .

Começaremos mostrando os resultados obtidos no laboratório relativos as comparações entre dois diferentes tipos de espalhadores  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$ . Primeiramente discutiremos os aspectos relativos ao fenômeno da reabsorção e em sequência a eficiência de intensidade.

Mostramos na figura 9.8, um estudo da eficiência da ação laser em amostras com  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  em função da densidade. Para amostras com concentrações de espalhadores de  $5.87 \cdot 10^{10} cm^{-3}$  nota-se que a eficiência de emissão da amostra com  $TiO_2$  supera a eficiência da amostra com  $Al_2O_3$ . Mas, com o aumento da densidade de

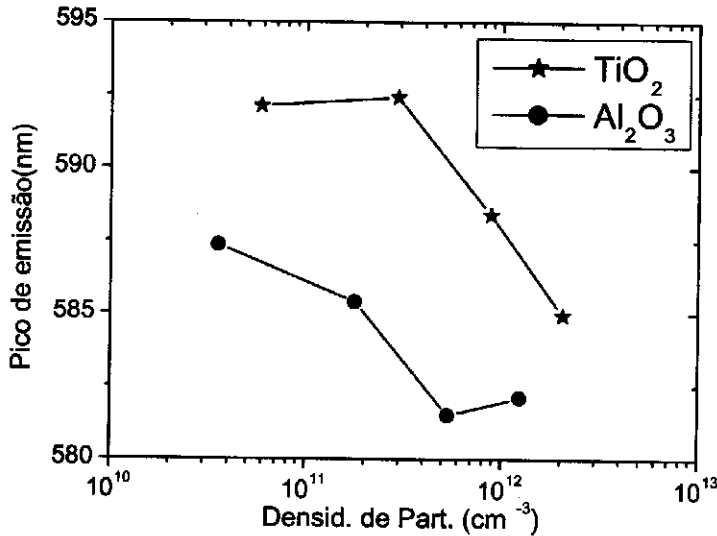


Figura 9.10: Relação entre as intensidades de emissão gerada para amostras contendo  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  em função da densidade de espalhadores.

partículas percebe-se um aumento da eficiência da amostra com  $Al_2O_3$ . Percebe-se ainda nessa figura que para a concentração  $1.22 \cdot 10^{12} cm^{-3}$  de  $Al_2O_3$  a eficiência supera até o mais eficiente pico com  $TiO_2$ . A grande maioria dos trabalhos sobre laser aleatório inclui o  $TiO_2$  como o centro espalhador [4, 17, 18]. Comparando esses dois sistemas, eles se distinguem pela diferença relativa de índices entre os espalhadores e a solução de corante. Desde os princípios da ótica geométrica, sabemos que o espalhamento de luz num meio é mais acentuado para sistemas com maior diferença de índices, dessa forma o sistema  $TiO_2$  se caracteriza por um maior espalhamento e como consequência uma menor profundidade de penetração, comparado ao de  $Al_2O_3$ . Como estamos analisando a amplificação de luz num meio espalhador com ganho, aquele que tiver maior volume acessível poderá se sobressair sobre o outro, pois apesar de sofrerem um menor espalhamento, os fótons emitidos pelo corante poderão



percorrer uma maior distância, sendo portanto, mais amplificados por processos de emissão estimulada. Um outro aspecto importante é que nas amostras com  $TiO_2$  um percentual altíssimo da luz do feixe de bombeamento é espalhado próximo à interface e retorna sem ser absorvido pelo corante.

Na figura 9.9 destacamos, para mesma intensidade de bombeio, os picos mais eficientes de ação laser gerada por  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$  em diferentes densidades de espalhadores. Reafirmamos o fenômeno da reabsorção, com o aumento da concentração dos espalhadores nos dois casos mostrados (a) e (b) e também na figura 9.10, pelo deslocamento do comprimento de onda de pico para a região azul. Verificamos também que esse comportamento é observado mesmo que tenhamos espalhadores diferentes, contrapondo os picos de baixa densidade de  $TiO_2$  com alta densidade de  $Al_2O_3$  e vice-versa.

Mostramos na figura 9.10 os resultados dos experimentos relativos a comparação entre os comprimentos de onda de máxima emissão das amostras com  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$ . Nota-se um comportamento similar ao da figura 9.7, ou seja, esperávamos um deslocamento para o vermelho, porém ocorre o inverso, o deslocamento ocorre para a região azul.

### 9.3 Considerações Finais

A proposta original do nosso trabalho tinha como meta o desenvolvimento de um sistema formado por partículas espalhadoras em um meio de ganho que apresentasse emissão laser com a maior eficiência de conversão possível. A nossa idéia era a de aplicar o princípio do efeito Christiansen, apresentado na primeira parte desta dissertação, com os meios escolhidos de tal forma que o feixe de bombeamento pudesse se propagar sem ser espalhado, sendo atenuado apenas pelo efeito de absorção do corante. Com isso, conseguiríamos a maior profundidade de penetração possível e

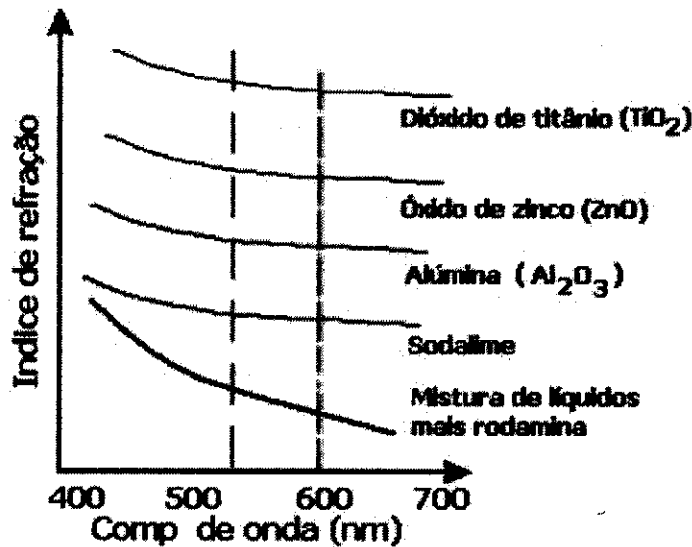


Figura 9.11: Proposta de futuras análises para o estudo da eficiência sobre a relação densidade versus índice refrativo.

também não haveriam perdas por espalhamento, que provocam o retorno do feixe de bombeamento para fora da célula sem que houvesse uma absorção significativa do mesmo, que segundo cálculos de Balachandran [15] pode representar cerca de 50% da energia, dependendo do tipo e concentração das partículas espalhadoras. Com isso, ganharíamos tanto em volume excitado quanto em conversão de energia. O único problema seria o fato de que a diferença de índices também seria pequena na região do comprimento de onda da emissão. A questão que ainda não foi respondida é se os efeitos de aumento de volume excitado e ausência de perdas por espalhamento do feixe de bombeamento compensariam esta pequena diferença nos índices de refração no comprimento de onda da emissão.

As dificuldades experimentais para executar o nosso projeto se resume primeiramente, em encontrar um solvente com alto valor de índice de refração (igual ao do

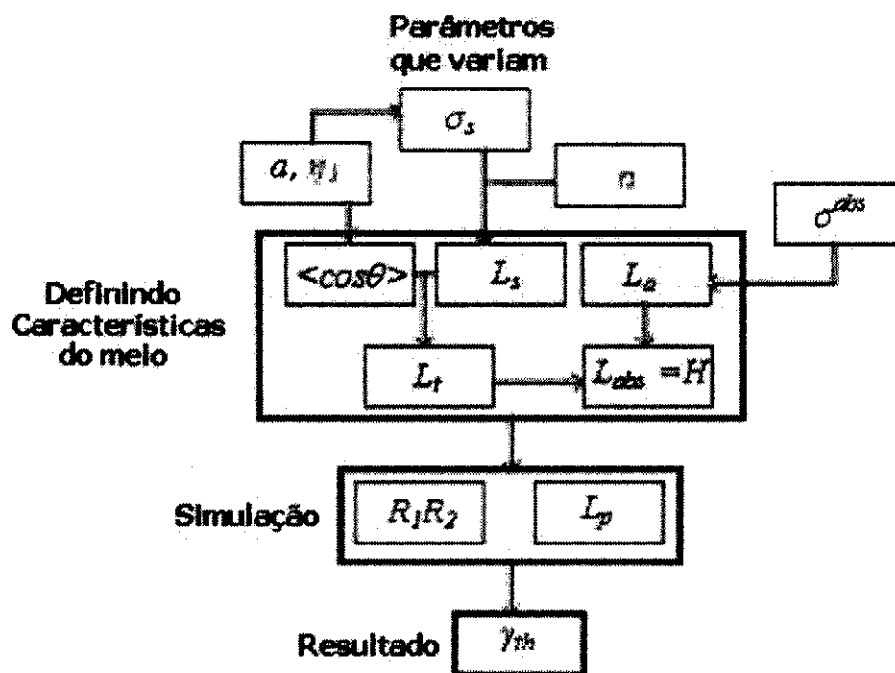


Figura 9.12: Diagrama para a investigação do comportamento do limiar frente a relação diferença de índices versus densidade de espalhadores.

vidro ou maior), e que no qual o corante pudesse ser diluído e também apresentasse alta eficiência quântica. Esta parte foi largamente estudada e alguns resultados foram mostrados no Cap. 7. Estas características combinadas são difíceis de serem preenchidas simultaneamente e ainda continuam sendo procuradas por nós. Uma outra dificuldade é a de que mesmo que consigamos encontrar tal solução temos que enfrentar o problema da dependência do índice de refração com a temperatura, uma vez que a parte da energia que decai através de processos não radiativos se transforma em calor.

Na tentativa de prever o comportamento do Random Laser neste regime decidimos realizar os nossos estudos diminuindo gradativamente o índice de refração das partículas espalhadoras, comparando a eficiência de amostras com  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$ ,

como na figura 9.11. Os resultados mostraram, então, que mesmo sob condições de menor diferença de índices é possível se obter uma alta eficiência. Este estudo deve continuar para partículas com índices cada vez mais próximos do índice do solvente para podermos concluir se a eficiência aumenta monotonicamente até atingirmos o regime de Christiansen ou se existe um ponto de máximo na região intermediária. Simultaneamente a estes experimentos estamos nos preparando para implementar programas para calcular numericamente as soluções das equações de taxa do Random Laser em um grande intervalo de parâmetros, seguindo a figura 9.12, visando tanto a previsão quanto a confirmação dos resultados experimentais.

# Capítulo 10

## Conclusão

Trabalhamos nesta parte sobre o random laser: um sistema cuja amplificação da luz emitida por processos fluorescentes, se baseia no múltiplo espalhamento causados por espalhadores distribuídos aleatoriamente no meio de ganho. Desde o trabalho teórico de Letokhov e outros [16] na década de 70, a primeira evidência experimental desse mecanismo de realimentação só fora encontrado em meados da década de 90, por Lawandy e outros [4]. Quase que simultaneamente, Wiersma e outros [33] questionaram a dependência da eficiência sobre os espalhadores, sugerindo que eles somente redistribuíram isotropicamente o efeito da emissão espontânea amplificada num meio de alto ganho, conhecida como **ASE** [27, 28].

Uma das limitações para o aumento da eficiência no random laser é o reduzido volume de bombeio, devido a alta diferença de índices entre os espalhadores e o meio de ganho. Alguns trabalhos voltados para o aumento desse volume foram feitos, [20, 29], expandindo o diâmetro do feixe de bombeio e dessa forma aumentando o caminho dos fótons no meio de ganho, mas sem aumento da profundidade de penetração. Propusemos uma maneira de aumentar esse volume usando o princípio do filtro de Christiansen estudado na primeira parte dessa dissertação e mostrado na figura 9.3, e dessa forma esperamos aumentar a eficiência de emissão. O princípio básico, é

a construção de um random laser que seja homogêneo para o comprimento de onda de bombeio e heterogêneo para o comprimento de onda de emissão.

No entanto, o efeito da temperatura sobre o cruzamento das curvas de dispersão dos dois meios estudados na parte I, impossibilitaram a realização desse filtro. Também a pequena diferença de índice entre os dois meios se mostrou como um complicador. Mas, como o próprio filtro de Christiansen, que se constitui de um arranjo compacto de espalhadores, pensamos então que esse excesso de partículas poderia sobrepujar a baixa diferença de índice e com isso teríamos o aumento da eficiência desejado.

Analisamos e mostramos a relação diferença de índice versus concentração, para os espalhadores de dióxido de titânio,  $TiO_2$ , e alumina,  $Al_2O_3$ , e os resultados obtidos se mostraram muito satisfatórios com nossas previsões. Obtivemos para a nossa proposição, um aumento na eficiência da ordem de 30% para aquela encontrada nos trabalhos sobre random laser, baseados na relação alta diferença de índice e baixa concentração dos espalhadores. Com o aumento da concentração dos espalhadores, observamos um deslocamento do pico laser para o lado azul, tanto para o  $TiO_2$  quanto  $Al_2O_3$  numa taxa de bombeio bem acima do limiar [29].

Na figura 9.11 mostramos um esquema de investigação para a confirmação desses resultados preliminares sobre a diferença de índice e concentração. Na figura 9.12 está mostrado o resultado que esperamos encontrar da dependência da eficiência sobre a concentração para outros óxidos. Dos possíveis pontos investigados, parece se definir que: maior diferença de índice de refração entre o meio de dispersão e as partículas espalhadoras, menor deve ser a densidade dos espalhadores para que se obtenha eficiências lasers similares. Mas, primeiramente deve-se confirmar experimentalmente essa idéia, para que se possam investigar outras situações.

Por último é importante destacar a determinação de curvas de dispersão com o refratômetro de Abbe B. Destaca-se a calibração do refratômetro para radiação laser, baseando-se nos fatores de correção requeridos pelos resultados teóricos das equações

7.1 a 7.4 e apresentados nas figuras 7.3, 7.4 para os comprimentos de onda no ultravioleta e infravermelho. A partir desse desenvolvimento conseguimos medir curvas de dispersão de líquidos com precisão da ordem de 0.0025. O resultado mostrado na figura 7.5, dá essa confirmação. Resultados mais satisfatórios nessas medidas poderão ser obtidos com um adequado controle de temperatura.

# Apêndice A

## Teoria de Transporte da Luz

A descrição do transporte de luz num meio requer uma caracterização dos processos de interação entre o campo de radiação e esse meio. Usamos duas quantidades para quantificar a intensidade de interação: a amplitude de espalhamento  $X$  de uma partícula com o campo, e o número de partículas.  $X$  é  $s$  para espalhamento e  $a$  para absorção. A anterior é quantificada com a seção transversal  $\sigma_x$ , a última como a densidade de partículas  $n$ ,

$$\kappa_x = n\sigma_x \quad \text{ou} \quad l_x = \frac{1}{n\sigma_x} \quad (\text{A.1})$$

quantifica como fortemente o material influencia o campo de onda pela interação  $X$ .  $\kappa_x$  é chamado o coeficiente de interação, e tem as dimensões de inverso de comprimento. A todo deslocamento  $dz$  percorrido no meio a intensidade é reduzida por uma fração proporcional a intensidade  $I$ :  $dI = -\kappa_x I dz$ , e escrevemos a lei de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\kappa_x z} \quad (\text{A.2})$$

desde que as partículas sejam independentes e a equação A.1 seja válida.

$l_x = 1/\kappa_x$  representa uma escala de comprimento: a distância percorrida na qual a intensidade no feixe é reduzida para  $I_0/e$ , por espalhamento ou absorção.  $l_x$  é então



chamado o caminho livre médio, a distância média entre dois eventos de espalhamentos ou absorção. Dois exemplos com números realísticos são:

- Uma solução de corante com concentração  $n = 10^{-4}M$  e uma seção transversal de absorção  $\sigma_a = 1.6 \cdot 10^{-16}cm^2$  resulta num comprimento de absorção  $l_a = 1mm$ .
- Uma suspensão coloidal com uma concentração  $n = 2 \cdot 10^{12}cm^{-3}$  e uma seção transversal de espalhamento  $\sigma_s = 5 \cdot 10^{-10}cm^2$  tem caminho livre médio de espalhamento  $l_s = 10\mu m$ .

Se esses parâmetros aplicam para um meio que simultaneamente espalha e absorve, o espalhamento é muito mais importante porque reduz a intensidade no feixe incidente muito mais rápido que faz a absorção: a interação que tiver o maior coeficiente determina o regime de transporte. Como mencionado anteriormente o efeito combinado é chamado de extinção. Sua magnitude é medida por  $\kappa_{ext} = \kappa_a + \kappa_s$ , assim  $\ell_{ext}^{-1} = \ell_a^{-1} + \ell_s^{-1}$ .

Há duas outras escalas de comprimento relevantes: o tamanho do sistema  $L$  e o comprimento de onda  $\lambda$ . Assumimos para a discussão atual que  $\lambda \ll \ell_x \ll L$ . Um meio com  $L \ll \ell_x$  é óticamente fino: a interação com a luz é fraca, a intensidade é reduzida por uma fração do ordem de  $\frac{\ell_x}{L}$ , e o sistema pode ser considerado essencialmente transparente.

Nosso principal interesse está em sistemas onde  $\ell_s \ll L$ : este regime é chamado de múltiplo espalhamento. Neste regime a equação A.2 não mais vale, porque o múltiplo espalhamento pode reintroduzir a luz espalhada na direção do feixe incidente. Entretanto  $\ell_s$  será maior do que  $\lambda$ . Múltiplo espalhamento faz um meio se parecer opaco ou turbido e branco se é não-absorvedor e se todos os comprimentos de onda são igualmente espalhados. A direção de propagação da luz é continuamente mudada, fazendo que a luz incidente seja parcialmente retroespalhada para a fonte. Num meio

transparente e homogêneo a luz viaja em linha reta, assim podemos ver através dele. Um meio absorvedor remove certos comprimentos de onda do espectro incidente, mas a direção de propagação da luz não é alterada, assim ele é transparente, somente para alguns comprimentos de onda.

Se  $\ell_x < \lambda$  a situação é totalmente diferente. A interação ocorre na escala de um comprimento de onda e afeta o transporte muito fortemente. Num regime de forte absorção  $\ell_a < \lambda$ , por exemplo, é semelhante a uma alta condutividade como num metal que faz refletor. Há, entretanto, alguma energia carregada pela onda dentro do material, e essa pequena quantidade, é dissipada. Se o material é fortemente espalhador, com  $\ell_s < \lambda$ , efeitos de interferência precisam ser levados em conta igualmente depois de ensemble médio devido ao transporte de energia pelo campo da onda ser afetado. Para apreciar a física do múltiplo espalhamento forte, primeiro precisamos introduzir o conceito de difusão de luz.

## A.1 Espalhamento por uma Partícula

As partículas que são os espalhadores podem interagir com luz de diferentes maneiras, dependendo do seu tamanho. Para espalhamento, três regiões qualitativamente distintas são importantes: Espalhamento Rayleigh, espalhamento Mie, e a ótica geométrica. Já mencionamos que átomos podem espalhar luz (espalhamento Rayleigh; a primeira região). O espalhamento por um conjunto de átomos pode ser escrito como o produto da seção transversal de um único átomo e um fator de estrutura que se origina da soma dos campos espalhados dos átomos individuais. Para um ensemble muito maior do que  $\lambda$  consistindo de átomos com separação  $d \ll \lambda$  o fator de estrutura é zero exceto para a direção adiante, as ondas esféricas emanando de cada átomo se cancelam em todas as outras direções. Este é um meio homogêneo como

descrito anteriormente, e podemos aplicar a ótica geométrica (a terceira região). No espalhamento Mie, a segunda região, partículas com tamanho da ordem de  $\lambda$  podem produzir fortes ressonâncias no fator de estrutura devido a interferência no campo espalhado.

Espalhamento é caracterizado por dois importantes números: o parâmetro de tamanho  $x$  da partícula e o índice de refração relativo  $m$ .

$$x = ka \equiv \frac{2\pi na}{\lambda}; \quad m \equiv \frac{n_1}{n} \quad (\text{A.3})$$

onde  $a$  é o raio da partícula e  $n_1$  e  $n$  são os índices de refração do meio e do espalhador, respectivamente. A constante dielétrica do espalhador aparece, para ser  $\epsilon_0 = 1$ , como o fator  $V(\epsilon_1 - 1)/(\epsilon_1 + 2)$ , a polarizabilidade estática de uma pequena esfera dielétrica. Como é bem conhecido, espalhamento de luz na atmosfera é precisamente descrito pelo espalhamento Rayleigh. A forte dependência sobre o comprimento de onda leva a luz azul a ser espalhada aproximadamente seis vezes mais eficientemente que a luz vermelha, resultando na cor azul do céu e no sol avermelhado ao entardecer.

## A.2 Múltiplo Espalhamento e Difusão

Nesta seção trabalharemos a situação onde  $\lambda \ll \ell_s \ll L$  baseando-nos nas referências [22, 23, 24].  $\lambda \ll \ell_s \ll L$  significa que podemos desconsiderar o caráter ondulatório da luz, e que a luz encontra muitos eventos de espalhamentos no meio. O transporte pode ser considerado como partículas de luz com uma certa distribuição no espaço semelhante ao problema do caminho aleatório, com um comprimento de passo igual ao caminho livre médio de espalhamento. O grau de aleatoriedade nesse caminho depende de como cada evento de forte espalhamento muda o direção do caminho, e a seção transversal de espalhamento. O espalhamento Mie, por exemplo,

ocorre na direção positiva definida; é preciso uns poucos eventos de espalhamentos para a direção de propagação da luz se tornar aleatória.

O caminho pode se tornar realmente aleatório adotando um comprimento de passo diferente: o caminho livre médio de transporte  $\ell$ , distância na qual a luz viaja e perde sua direção inicial completamente. Diferentemente  $\ell_s$  conta para a direção na qual a luz é espalhada. Estas escalas estão correlacionadas pela equação,

$$\ell = \frac{\ell_s}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \quad (\text{A.4})$$

onde  $\langle \cos\theta \rangle$  é o cosseno médio do ângulo de espalhamento, que pode ser encontrado da seção transversal diferencial. Espalhamento Rayleigh é um exêmplo de cosseno médio do ângulo de espalhamento nulo, isto é,  $\langle \cos\theta \rangle = 0$ , o que resulta em  $\ell = \ell_s$ , enquanto o espalhamento Mie,  $\langle \cos\theta \rangle \sim 0.5$ , então  $\ell = 2\ell_s$ . Para a difusão da intensidade,  $\ell$  é a escala de comprimento importante. Estamos interessados na regime onde  $\ell \ll L$ , dessa forma o transporte é completamente difusivo.

Desde que a propagação numa escala de comprimento  $\ell$  é aleatória, haverá um fluxo de luz somente se houver uma densidade não-uniforme, em todos os outros casos a propagação microscópica se cancela. Para encontrar uma descrição do transporte nesta situação, baseamos na equação da continuidade, expressando a conservação da energia no transporte:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = S \quad (\text{A.5})$$

Trabalhamos com densidade de partículas normalizando a densidade de energia do campo e a densidade de corrente para a energia do fóton. Então  $W$  é a densidade de energia em  $m^{-3}$ ,  $\vec{J}$  é densidade de corrente em  $m^{-2}s^{-1}$ , e  $S$  é a fonte de difusão. A densidade de corrente é o fluxo de luz num pequeno volume envolvendo o ponto considerado, por unidade de área por unidade de tempo. Uma vez que o fluxo é guiado pela variação de densidade, a dependência mais simples é dada pela lei de

Fick:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}W \quad (\text{A.6})$$

$D$  é o coeficiente de difusão em  $m^2s^{-1}$ . Ele determina a magnitude do transporte macroscópico, e a conexão com a velocidade de propagação microscópica  $c$  e o caminho livre médio de transporte  $\ell$  é:

$$D = \frac{1}{3}c\ell \quad (\text{A.7})$$

Combinando A.5 e A.6, encontramos a equação de difusão:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\nabla^2W + S \quad (\text{A.8})$$

Esta equação é válida para sistemas conservativos, isto é, na ausência de absorção. Ela mostra imediatamente que a densidade é uma quantidade dinâmica: uma situação estacionária  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = S$ , e somente a atual constante pode ser obtida. A fonte é algumas vezes um feixe direcional que está gradualmente, depois de viajar um comprimento  $\ell$  no meio, originando a densidade difusa. Pode ser realisticamente modelado por um termo de decaimento exponencial, similar a A.2.

A absorção pode ser levada em conta como um tipo especial de fonte negativa, uma que é proporcional a densidade local de intensidade:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\nabla^2W - \kappa_a cW + S \quad (\text{A.9})$$

Ganho é incorporado por uma termo similar com um  $\kappa_a$  negativo.

**Condições de Fronteira:** A equação de difusão é uma equação diferencial parcial de segunda ordem e portanto precisa de condições de fronteira para ser completamente resolvida. Fisicamente, nenhuma intensidade difusiva pode entrar o meio através da

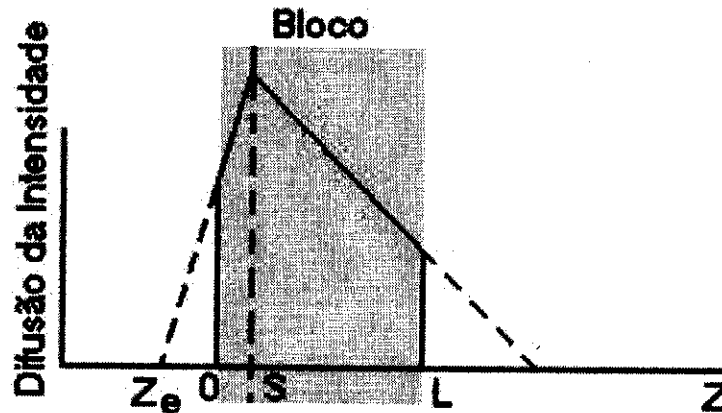


Figura A.1: Difusão da intensidade num bloco finito não-absorvedor de espessura  $L$ , com uma fonte plana  $S = S_0\delta(z - l)$  para modelar uma onda plana incidente em  $z=0$  [25]. O fluxo é dado por A.6, em particular a transmissão (o fluxo através da interface) total é proporcional a  $(\ell - z_e)/(\ell + z_e)$ .

interface, que matematicamente se traduz nas condições de fronteira acopladas:

$$\begin{aligned} W - z_e \frac{\partial W}{\partial z} &= 0, & z = 0 \\ W + z_e \frac{\partial W}{\partial z} &= 0, & z = L \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

para um bloco que é finito somente na direção  $z$ . O comprimento de extrapolação  $z_e$  é o comprimento de ordem  $\ell$ . A densidade difusiva extrapola a zero numa distância  $z_e$  fora da interface.  $z_e$  depende do coeficiente de reflexão interna, mas esta dependência é fraca para nossas amostras com uma correção de reflexão interna de uns poucos percentuais. Esta situação está descrita na figura A.1.

**Comprimento de Absorção Difusivo:** A distância média entre os pontos inicial e final de uma trajetória viajada no tempo  $t$  é  $\sqrt{Dt}$ . O comprimento dessa trajetória é  $ct$ . Num meio com múltiplo espalhamento e absorção, este permite a determinação da distância média de propagação difusa depois da intensidade ter decaído para  $1/e$

pela absorção [26]: quando  $t = t_a \equiv \ell_a/c$  o comprimento de caminho é  $\ell_a$  e a distância entre os pontos inicial e final é

$$L_a = \sqrt{\frac{\ell \ell_a}{3}} \quad (\text{A.11})$$

Este comprimento é chamado de comprimento de absorção difusivo. Ele dá a profundidade de penetração da luz num meio com absorção e múltiplo espalhamento.

# Referências Bibliográficas

- [1] Sorokin, P. P. e Lankard, J. R., IBM J. Rev. Dev. **10**, 62 (1966).
- [2] Maillet, H., Cap. 2 e 4: O LASER “Princípios e Técnicas de Aplicações,” (Ed. Manoel LTDA. São Paulo - Brasil, 1987), pp. 87-91 e 218-224.
- [3] Stitch, M. L., “Laser Handbook”, (Ed. Oxford, Amsterdam-Holanda 1987) **3**, pp. 291-304.
- [4] Lawandy, N. M., Balachandran, R. M., Gomes, A. S. L. e Sauvain, E., Nature (London) **368**, 436 (1994).
- [5] Souza, M. A. F., e de Oliveira, P. C., Relatório Final p. 2-5, PIBIC (2003).
- [6] Berggmann, L., Schaefer, C., “Lehrbuch der Experimentalphysik,” Band 3, Optik ed H. Niedrig, (Berlin: Walter de Gruyter) 53-59.
- [7] Cooper, P. R., “Refractive-index measurements of liquids used in conjunction of optical fibres,” Appl. Opt. **22**, 3070-3072 (1983).
- [8] Bornstein, L., Group III: Condensed Matter: Optical Constants, New Series, Subvolume A: Refractive Indices of Inorganic, Organometallic and Organometallic Liquids and Binary Liquids Mixtures ed W Matienssen, (Berlin Springer) **38**.
- [9] Nebe, W., “Einflub der Temperatur auf die Anzeige von Refraktometern,” Feingeratete **20** 554-7.



- [10] Schott, G., "Optisches Glas Nr. 10000 D", (catalogue), (Mainz: Schott Glaswerke) (1996).
- [11] Zeiss, C. A. G., "Umrechnungstabelle zum Abbe-Refraktometer mit Prisma," B2-fur 488nm, (Oberkochen, Germany).
- [12] Hoffmann, H.-J., Steinhart, R., *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **71**, 319 (1998).
- [13] Vaveliuk, P., de Brito Silva, A. M. e Oliveira, P. C., *Phys. Rev. A* **68**, 013805 (2003).
- [14] Yariv, A., "Optical Electronics", (Ed. Internacional, Saunders HBJ, USA, 1991), pp. 176-177, 4<sup>a</sup> edição.
- [15] Balachandran, R. M., Lawandy, N. M. e Moon, J. A., *Opt. Lett.* **22**, 319 (1997).
- [16] Letokhov, V. S., *Sov. Phys.-JETP* **26**, 835 (1968).
- [17] Beckering, G., Zilker, S. J. e Haarer, D., *Opt. Lett.* **22**, 1427 (1997).
- [18] Sha, W. L., Liu, C-H e Alfano, R. R., *Opt. Lett.* **19**, 1922 (1994).
- [19] Sha, W. L., Liu, C.-H, Feng Liu e Alfano, R. R., *Opt. Lett.* **21**, 1277 (1996).
- [20] van Soest, G., Tese de Mestrado, Universidade de van Amsterdam. encontrado na WEB, ou no site: <http://www.science.uva.nl>, (2001).
- [21] Noginov, M. A., Caalfield, H. J., Noginova, N. E. e Venkateswarlu, P., *Opt. Commun.* **118**, 430 (1995).
- [22] Ishimaru, A., "Wave Propagation and Scattering in Random Media," (Academic Press, New York, 1978), pp. 175-183.
- [23] Hulst, H. C. van de, op. cit. [9], seção 13.2.

- [24] Bohren, C. F., Huffman, D. R., op. cit. [7], chapter (3,4). The book also gives a Fortran program to calculate scattering and absorption cross sections, scattering angle, etc.
- [25] Garcia, N., Genack, A. Z., and Lisyanski, A. A., *Measurement of the transport mean free path of diffusing photons*, Phys. Rev. B **46**, 14475 - 14479 (1992).
- [26] Mark, M. B. van der, *Propagation of light in disordered media: a search for Anderson localization*, Ph. D. thesis, Universiteit van Amsterdam (1990), p.26. Available on the web: <http://www.science.uva.nl/research/scm/thesis>.
- [27] Ganiel, U., Hardy, A., Neumann, G. e Treves, D., IEEE J. Quantum Electron. **QE-11**, 881 (1975).
- [28] Cao, H., Xu, J. Y., Chang, S. H., Ho, S. T. "Transition from spontaneous emission to laser action in strongly scattering media," Phys. Rev. E **61**, 1985 (2000).
- [29] van Soest, G., Tomita, Makoto e Lagendijk, Ad., Opt. Lett. **24**, 306 (1999).
- [30] Zhang, W., Cue, N. e Yoo, N. M., Opt. Lett. **20**, 961 (1995).
- [31] Zhang, G. e Wu, C., J. Am. Chem. Soc. **123**, 1376 (2001).
- [32] Lawandy, N. M. e Balachandran, R. M., Nature (Londom) **373**, 204 (1995).
- [33] Wiersma, D. S., van Albada, M. P. e Lagendijk, Ad., Nature (Londom) **373**, 203 (1995).
- [34] Balachandran, R. M. e Lawandy, N. M., Opt. Lett. **20**, 1271 (1995).
- [35] Balachandran, R. M. e Lawandy, N. M., Opt. Lett. **21**, 1603 (1996).
- [36] Battino, R., Chem. Rev. **71**, 5 (1971).

- [37] Berger, G. A., Kempe, M. e Genack, A. Z., *Phys. Rev. E* **56**, 6118 (1997).
- [38] Bojarski, P., Matczuk, A., Bojarski, C., Kawski, A., Kuklinski, B., Zurkowska, G. e Diehl H., *Chem. Phys.* **210**, 485 (1996).
- [39] Cao, H., Zhao, Y. G., Ho, S. T., Seelig, E. W., Wang, Q. H. e Chang, R. P. H., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278 (1999).
- [40] Casperson, L. W., *J. Appl. Phys.* **48**, 256 (1977).
- [41] Cox, A. J., DeWeerd, A. J. e Linden, J., *Am. J. Phys.* **70**, 620 (2002).
- [42] de Oliveira, P. C., McGreevy, J. A. e Lawandy, N. M., *Opt. Lett.* **22**, 700 (1997).
- [43] Hense, C. R., *Glastech. Ber.* **60**, 89 (1987).
- [44] John, S. e Pang, G., *Phys. Rev. A* **54**, 3642 (1996).
- [45] Rheims, J., Kser, J. e Wriedt, T., *Meas. Sci. Technol.* **8**, 601 (1997).
- [46] Shank, C. V., *Rev. Mod. Phys.* **47**, 649 (1975).
- [47] Siddique, M., Alfano, R. R., Berger, G. A., Kempe, M. e Genack, A. Z., *Opt. Lett.* **21**, 450 (1996).
- [48] Sorokin, P. P., Lankard, J. R., Morruzi, V. L. e Hammond, E. C., *J. Chem. Phys.* **48**, 4726 (1968).
- [49] Toptygin, D., Packard, B. e Brand, L., *Chem. Phys. Lett.* **277**, 430 (1997).
- [50] Valdir-Aguilera, O. e Neckers, D. C., *Acc. Chem. Res.* **22**, 171 (1996).
- [51] Weiner, I., Rust, M. e Donnelly, T. D., *Am. J. Phys.* **69**, 129 (2001).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)