UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANDRÉ LUIS DOS SANTOS ROMERO

Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais

> São Carlos 2023

ANDRÉ LUIS DOS SANTOS ROMERO

Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Dr. Leonardo De Boni

São Carlos 2023

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Romero, André Luis dos Santos R763s Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais. / André Luis dos Santos Romero; orientador Leonardo De Boni. São Carlos, 2023.

> Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

 Automação. 2. Programação de computadores.
Laser aleatório. 4. Materiais orgânicos. 5. Resinas poliméricas. 6. Processo de fabricação. 7. Espectroscopia. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo ANDRÉ LUIS DOS SANTOS ROMERO.

Título da dissertação: "Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais".

Data da defesa: 09/02/2023.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Leonardo De Boni (Orientador) (Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP)

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas (Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Junior (Universidade Federal de Sergipe/UFS) Resultado

Apoundo Apoundo Apoundo

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais: Prof. Associado Rafael Salomão

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular Murilo Araujo Romero

Dedico este trabalho a minha amada esposa Regislaine e nossa querida filha Jessyca, por todos esses anos de amor e carinho, que sempre me apoiaram e me incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo De Boni, pela oportunidade de ingressar no programa e ter confiado a mim este projeto. Agradeço pela orientação, paciência, incentivo e amizade durante estes anos.

Aos Professores Cleber Renato Mendonça, Lino Misoguti, Sergio Carlos Zilio, Maximo Siu Li e Daniel Foschini por todos esses anos de amizade e companheirismo, ao Dr. Luis M. G. Abegão pelos grandes ensinamentos sobre lasers aleatórios e relevante participação no desenvolvimento do trabalho.

A todos os amigos que passaram pelo Grupo de Fotônica e os atuais integrantes, pelas discussões e parcerias, em especial aos colegas Leandro H. Zucolotto Cocca, Kelly Tasso, Sabrina Nicoleti C. dos Santos, Lucas Fiocco Sciuti, Tássia de Souza Gonçalves, Danyellen D. M. Galindo, Rafael de Queiroz Garcia e Lucas Konaka Nolasco, por serem sempre prestativos e me ajudarem muito no decorrer do trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos, e todos os professores pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos e especialmente, ao Grupo de Fotônica pela possibilidade de realizar este trabalho dispondo de suas instalações e equipamentos.

Muito obrigado a todos!

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina". CORA CORALINA Poeta brasileira

RESUMO

ROMERO, A. L. S. Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Neste trabalho, são descritos os estudos do fenômeno de laser aleatório (LA) em amostras poliméricas flexíveis contendo centros espalhadores obtidos naturalmente. O LA foi proposto por Letokhov, em que a ação laser poderia ocorrer em um meio de ganho com múltiplos espalhamentos, sem a necessidade de uma cavidade ótica tradicional, utilizando partículas como centros espalhadores de luz e assim confinando a luz por mais tempo dentro do meio de ganho, induzindo a emissão estimulada. Em especial, será descrito o desenvolvimento de toda uma automação da técnica experimental utilizada nos experimentos de laser aleatório, a qual coleta os sinais característicos desse fenômeno, foi descrita em detalhes desde a composição do hardware até o software de controle e análise. Nesse sentido, foram confeccionados diferentes conjuntos de amostras poliméricas que tinham como função principal servir como uma matriz hospedeira para corantes orgânicos, mantendo as propriedades fotofísicas dos mesmos praticamente inalteradas, o que resultou em um meio de ganho para laser aleatório de estado sólido. Essa matriz foi utilizada para estudar materiais que possam ser possíveis espalhadores de luz, sendo os espalhadores os responsáveis pela luz permanecer confinada por mais tempo dentro do material e assim induzir à amplificação da luz via emissão estimulada. Primeiramente, desenvolvemos a automação do experimento de laser aleatório, desde a implementação da montagem ótica até a implementação de novas tecnologias para a aquisição dos sinais típicos de um laser aleatório, também foi elaborado um programa de computador utilizando linguagem LabVIEW, que faz o controle total do experimento e tem como funcionalidade fornecer em tempo real as curvas de intensidade máxima de emissão em função da energia de bombeio e largura espectral total à meia altura em função da energia de bombeio também. Com esses dois comportamentos, podemos estudar a combinação do meio ativo, resinas e membranas de casca de ovo como centros espalhadores, averiguando a existência de características próprias de um laser aleatório. O processo de confecção das amostras, o qual foi composto de dois monômeros triacrilatos e um fotoiniciador, foi importante para uma melhor incorporação do corante orgânico como meio ativo de ganho. Além disso, foi possível a incorporação da membrana natural da casca de ovo como centros espalhadores de luz, as guais apresentaram distintos comportamentos devido a diferentes estruturas encontradas na camada interna e externa da membrana. O livre caminho médio mensurado das membranas internas e externas foi de 2,1 µm e 1,4 µm. Foram preparadas três amostras, sendo uma das amostras sem a membrana, as outras duas amostras utilizando a camada interna e externa da membrana como dispersores de luz. As amostras apresentaram

diferentes níveis de transparência, mesmo limiar de laser igual a 23 μ J, com como também diferentes eficiências de emissão. A amostra com membrana interna possui uma eficiência cinco vezes maior que a amostras com membrana interna, além de apresentar uma largura espectral de 8 nm.

Palavras-chave: Automação. Programação computadores. Laser aleatório. Materiais orgânicos. Resinas poliméricas. Processo de fabricação. Espectroscopia.

ABSTRACT

ROMERO, A. L. S. Automated experimental system for Random Laser studies on flexible polymeric platforms combined with biomaterials. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

In this work, studies of the random laser (RL) phenomenon in flexible polymeric samples containing naturally obtained scattering centers are described. RL was proposed by Letokhov, in which laser action could occur in a multiple scattering gain medium, without the need for an optical cavity, using particles as light scattering centers and thus confining the light for a longer time within the gain medium, inducing stilted emission. An entire automation of the experimental technique used in random laser experiments was developed, which collects the characteristic signals of this phenomenon, it was described in detail from the hardware composition to the control and analysis software. In this sense, different sets of polymeric samples were made, whose main function was to serve as a host matrix for organic dyes, keeping their photophysical properties practically unaltered, which resulted in a gain medium for solid-state Random Laser. This matrix was used to study materials that could be possible light scatterers, the scatterers being responsible for the light remaining confined for a longer time within the material and thus inducing the amplification of light via stimulated emission. First, we developed the automation of the random laser experiment, from the implementation of the optical assembly to the implementation of new technologies for the acquisition of the typical signals of a random laser, a computer program was also elaborated using LabVIEW language, that makes the total control of the experiment, and its functionality is to provide in real time the curves of maximum emission intensity as a function of pumping energy and spectral width at full width at half maximum as a function of pumping energy as well. With these two behaviors, we can study the combination of the active medium, resins and eggshell membranes as scattering centers, verifying the existence of characteristics typical of a random laser. The sample preparation process, which was composed of two triacrylate monomers and a photoinitiator, was important for a better incorporation of the organic dye as an active gain medium. In addition, it was possible to incorporate the natural eggshell membrane as light scattering centers, which presented different behaviors due to different structures found in the inner and outer layer of the membrane. The measured mean free path of the inner and outer membranes was 2.1 μ m and 1.4 μ m accordingly. Three samples were prepared, one of the samples without the membrane, the other two samples using the inner and outer layer of the membrane as light scatterers. The samples showed different levels of transparency, the same laser threshold equal to 23 µJ, with different emission efficiencies. The sample with an inner membrane has an efficiency five times greater than the samples with an inner membrane, in addition to having a spectral width of 8 nm

Keywords: Automation. Computer programming. Random laser. Organic materials. Polymeric resins. Manufacturing process. Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3 – Ilustração de um Laser Aleatório e seus componentes básicos. Temos uma matriz qualquer contendo um meio de ganho na cor azul, em seu interior centros espalhadores representados por esferas na cor cinza. Fonte de bombeio está representada por setas em cor verde. Setas de cor laranja representam a luz do tipo incoerente (a). Setas de cor vermelha representa a luz do tipo coerente (b)39

Figura 2.4 – Ilustração sistemas atômicos utilizando diagramas de Jablonski. (a) sistema de dois níveis, (b) sistemas com 4 níveis de energia42

Figura 3.1 – Intervalo espectral de emissão das classes de corante (cumarina, xanteno e cianina), as Rodaminas (Rh6G) fazem parte da família dos xantenos48

Figura 3.4 – Monômeros SR-368 e SR-499 empregados para a matriz hospedeira 50

Figura 3.12 – Efeito da degradação nas amostras com diferentes espessuras monitorado pela intensidade de emissão e pela largura de banda espectral60

Figura 3.13 – Representação esquemática de um microscópio confocal61

Figura 3.14 – Vista 3D do mapa de altura codificado por cores obtido em uma das amostras polimérica após a cura por UV63

Figura 3.15 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)65

Figura 4.1 – Espectros de emissão de LA em função da energia de bombeio de uma amostra polimérica contendo Rodamina 6G67

Figura 4.7 – Esquema de ligação do módulo de aquisição de dados (DAQ) e drive de corrente do motor de passo81

Figura 5.4 – Ilustração esquemática da preparação das amostras com utilizando MCO e resina polimérica incorporada com Rodamina 6G. Ao lado a foto das três amostras confeccionadas: pura; MCOE; MCOI90

Figura 5.5 – (a) Espectros de absorção e emissão para arquiteturas de amostra MCOI, MCOE e sem MCO. (b) Espectros de transmitância para as três amostras .93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação da intensidade e da largura espectral (FWHM)	ocasionada nas
amostras devido ao processo de degradação	60

LISTA DE SIGLAS

3D	Tridimensional
FWHM	Full Width at Half Maximum
loT	Internet das coisas
GUI	Interface Gráfica do Usuário
LA	Laser Aleatório
LC	Laser Convencional
MCO	Membrana da casca de ovo
MCOI	Camada interna da membrana da casca do ovo
MCOE	Camada externa da membrana da casca do ovo
DAQ	Módulo de aquisição de dados
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Rh6G	Rodamina 6G
SubVIs	Sub-rotinas
UV	Luz de ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Caminho livre
Comprimento de onda da luz
Constante de Planck
Densidade de espalhadores
Frequência do fóton
Nível de energia estado fundamental
Nível de energia estado excitado
Nível de menor energia
Nível de maior energia
Seção choque

Sumário

1. IN	TRODUÇÃO	25
2. BA	ASE TEÓRICA	32
2.1. 2.2. 2.3. 2.4.	VISÃO GERAL DOS LASERS LASER CONVENCIONAL MECANISMOS DE INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA LASER ALEATÓRIO	32 32 34 37
3. M/	ATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.6. 3.7. 3.8	Polímeros Corantes orgânicos Monômeros e foto iniciador Preparação da resina polimérica. Confecção das amostras Microscopia de fluorescência Centros espalhadores de luz no polímero Microscopia eletrônica de Varredura	45 47 51 56 60 62 64
4. Al	JTOMAÇÃO DO EXPERIMENTO	65
4.1. 4.2. 4.3. 4.3 4.3 4.3 4.5 4.4. 4.5. 4.6.	As características espectrais de um Laser Aleatório Aparato experimental automatizado Programa automatizado de aquisição de dados 3.1. Interface Gráfica do Usuário 3.2. Arquitetura do software Drive de controle do motor de passo Sistema girante da lâmina de onda Montagem do experimento	66 70 73 75 79 80 82 83
5. LA BIOMA	ASER ALEATÓRIO EM RESINAS POLIMÉRICAS COMBINADAS COM ATERIAIS	85
5.1. 5.2. 5.3. 5.4.	ESTRUTURA DA MEMBRANA DO OVO PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS RESULTADOS E DISCUSSÕES CONCLUSÃO	86 88 91 99
6. CC	DNCLUSÕES E PERSPECTIVAS	100
REFE	RÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento do dispositivo LASER¹ até os dias atuais, o mesmo apresentou diversas modificações e evoluções quanto a sua própria tecnologia e características específicas, que resultaram e ainda resultam em diversos novos e inovadores dispositivos, muitas vezes cada vez menores e mais eficientes aos originais. Atualmente, é possível se conhecer sobre lasers com diferentes propriedades e com diferentes comprimentos de onda (cores), tamanhos (dimensões físicas), modos de operação e taxas de repetição. Os lasers estão cada vez mais inseridos em nosso cotidiano e em diversos seguimentos de nossas vidas. Eles são utilizados em inúmeras aplicações e, normalmente, vem passando desapercebido em nosso dia-a-dia muitas vezes. Como, por exemplo, nos mercados, lojas, oficinas, entre outros, em que o mesmo é usado para uma leitura rápida dos preços dos produtos. Neste caso, utilizamos o laser para fazer a leitura do código de barras encontrado nas embalagens dos produtos e, ao mesmo tempo, dar baixas nos estoques. Outro exemplo do nosso dia-a-dia, é o alinhamento dos pneus de nossos carros, em que o sistema utiliza o laser para aferir a diferença entre as rodas. Outro exemplo é quando utilizamos um CD de música no carro, ou em casa. Neste caso, existe um laser que faz a leitura das informações impressas na superfície do disco de CD. Quando utilizamos a internet, a nossa rede de internet está conectada a uma rede maior que utiliza fibras óticas, nas quais se faz o uso dos lasers na região do infravermelho para transmitir os dados em alta velocidade², muitas vezes em cabos oceânicos. Também temos a utilização do laser na área industrial, para processamento e cortes de precisão em chapas de aço, entre outras, e para a fabricação de peças mecânicas, de microchips^{3,4}. Na área médica, lasers são utilizados como bisturi (óptico) de luz de alta precisão, ter propriedades de cauterização e serem amplamente utilizados para cirurgias oftálmicas, remoção de tatuagens e cicatrização de ferimentos, entre outros⁵.

No campo de pesquisas cientificas o laser possui um espectro de aplicações muito grande, uma das aplicações em estudos científicos será apresentado neste trabalho de Mestrado. O laser é utilizado como ferramenta para caracterização de novos materiais, análise de biomateriais, confecção de micro dispositivos, aprisionamento de átomos^{6–8}. Desde sua invenção em 1960 por

Theodore Maiman⁹, o laser vem tendo um papel fundamental em todos os seguimentos da nossa sociedade e no desenvolvimento da mesma como um todo.

Entre os diversos tipos de laser, um tipo diferente de dispositivo de emissão laser tem despertado um grande interesse da comunidade cientifica devido as características distintas que ele apresenta. O laser aleatório (LA) é bem diferente de um laser do tipo convencional (LC), de arquitetura tradicional dos lasers, o qual necessita de espelhos extremamente planos, componentes óticos de alta qualidade além de uma ótica fina e precisa para sua fabricação e otimização. Um LA é um dispositivo emissor de luz laser com uma arquitetura bem mais simplificada e mais adaptável a certas aplicações. No caso, este não necessita de uma cavidade ressonante física formada por espelhos tradicionais para funcionar, estes operam através dos efeitos de espalhamento da luz em um certo material que contenha o meio ativo de emissão laser. Ou seja, a amplificação da luz por um meio ativo em um LA é obtida, inicialmente, através de efeitos de espalhamento da emissão espontânea do meio que se concentra em uma região microscópica do LA. Lembrando que o espalhamento normalmente é considerado uma forma de perda para um LC.

Com isso, a elaboração de dispositivos como os LA se tornou muito mais prático do ponto de vista da engenharia de Lasers, é claro que com limitações quanto a certas propriedades desejáveis dos LC, como coerência espacial e temporal, altas potências, entre outras. Entretanto, os LA geraram um aumento expressivo de pesquisas relacionadas com o próprio sistema, as quais cresceram significativamente desde o seu surgimento até os anos atuais, devido ao baixo custo e flexibilidade de processamento dos materiais usados para a fabricação dos LA, como, por exemplo, polímeros e vidros. Isto levou a uma diversidade de aplicações nas diversas áreas da ciência, possibilitando o desenvolvimento e pesquisas em novos materiais e novos dispositivos fotônicos com dimensões reduzidas, principalmente relacionados a sensoriamento.

Uma quantidade enorme de exemplos poderia ser citada. Por exemplo, o fenômeno de LA foi demonstrado em 1994¹⁰ em um sistema coloidal que utilizava uma solução de metanol e Rodamina 640 como meio ativo de ganho e nanopartículas de TiO₂ como centros espalhadores de luz. Nesse trabalho, foram observadas as características típicas de um laser, ou de emissão estimulada, como, por exemplo, o estreitamento da largura de banda espectral e o aumento da energia de emissão, ambas, à medida que a energia de excitação aumentava. Este efeito foi observado na ausência de uma cavidade tradicional formada por espelhos. Os autores mostraram que esse LA possuía propriedades espectrais e temporais característicos de um oscilador laser com muitos modos longitudinais do campo elétrico sendo gerados (multimodos). Além disso, mostraram que o limiar de ação laser é consideravelmente baixo e que existia a possibilidade de utilização em aplicações de instrumentação e fotônica.

Em 2016, um trabalho¹¹ interessante foi publicado, em que no mesmo, foi proposto obter o teor de gordura em diferentes tipos de leite utilizando o fenômeno de LA. O leite é uma mistura coloidal e possui o aspecto esbranquiçado justamente pelo fenômeno de espalhamento de luz na região do visível, que ocorre no seu interior, e que é ocasionado pelos glóbulos de gorduras e pequenas micelas de caseínas do leite que tendem a ser da ordem do comprimento de onda da radiação. Os autores mostram que o tamanho típico dos glóbulos de gordura pode variar entre 0,1 a 10 µm de diâmetro, e as micelas de caseínas podem ter entre 20 a 300 nm. Para observar o efeito de emissão de LA e determinar os tamanhos típicos das partículas espalhadoras, foi misturado aos distintos leites o corante orgânico Rodamina 6G, um corante altamente emissivo e usado como meio ativo em lasers de corante. Neste trabalho, foi verificado a relação direta entre a intensidade de emissão laser e a concentração de glóbulos de gordura do leite, mostrando uma possível aplicação na medição da quantidade de gordura em distintos tipos de leite. Ou seja, um sensoriamento da quantidade de gordura no leite via emissão de luz.

Outro trabalho muito interessante¹² demostrou a emissão de LA coerentes viabilizados pela fabricação de um *chip* utilizando um filme polimérico de aproximadamente 3 μm de espessura e com meio ativo de ganho o corante Rodamina 6G. Como centros espalhadores de luz, micropartículas de TiO₂ foram adicionadas durante o preparo dos filmes. Como resultado desse microdispositivo, foi possível observar em seu espectro de emissão de LA o aparecimento de múltiplos picos separados e bem estreitos, característico de um LA que opera no regime de retroalimentação coerente da luz. Este trabalho demostrou que é possível fabricar LA de tamanhos extremamente pequenos, miniaturizados, e formatos geométricos variados, abrindo um leque enorme de novas possibilidades na fabricação de dispositivos em escalas microscópicas.

Materiais biológicos também foram utilizados como centros espalhadores em estudos do fenômeno de emissão de LA. Por exemplo, asas de borboletas e mariposas foram usados como uma matriz de espalhamento de luz. No mesmo sentido dos trabalhos anteriores, um corante orgânico foi empregado como meio de ganho¹³, obtendo emissão de LA bem específicos através das estruturas do tipo de cristais fotônicos biológicos, que fazem parte das asas desses insetos, resultando num LA com emissão coerente. Na mesma direção, o fenômeno de emissão de LA, com características coerentes observadas no espectro, foi observado em asas de uma cigarra quando coberta por um filme polimérico incorporado com Rodamina 6G14. Neste caso, o mecanismo de retroalimentação é fornecido pelas estruturas naturais das asas, as quais apresentam nanocones naturais localizados e distribuídos nas asas da cigarra, com tamanhos e distância entre os nanocones de cerca de 200 nm.

Oliveira¹⁵ utilizou a biomembrana da casca de ovos como centros espalhadores de luz na fabricação de LA flexíveis, a membrana possui uma estrutura aleatória de fibras, formando uma manta, ou teias de fibras, nas quais foram incorporados o corante Rodamina 6G como meio de ganho avito. Além disso, foi introduzido nanopartículas de prata para estudos de sistemas plasmônicos, demonstrando a versatilidade e facilidade da utilização de materiais biológicos como matriz de dispersão para a luz e para dispositivos de LA.

A utilização da técnica de LA também foi usada para comparar tecidos biológicos humanos saudáveis com os acometidos por câncer^{16,17}, em que foi constatado que o padrão de emissão de LA advindo dos tecidos com câncer tem muito mais linhas no espectro de emissão. Isto se dá devido a estrutura celular do tecido ser diferente em sua morfologia para os dois tipos citados, podendo assim utilizar essa técnica de emissão de LA para separação de células malignas das saudáveis. Os padrões do tecido formado pelas células sadias tendem a apresentar um padrão organizado, com separações e distâncias entre as células semelhantes. Já no caso das células do tecido maligno, estas não apresentam uma organização e estão distribuídas de forma aleatória no tecido por um todo, tendo distintos tamanhos e separações.

Os trabalhos citados até aqui são apenas uma pequena amostra do que já foi gerado de pesquisa científica básica e aplicada em LA. Por exemplo, utilizando uma ferramenta de procura de artigos científicos (Web of Science), com a palavra-chave "Random Laser", foi possível observar que em um período de dez anos, o número de artigos publicados por ano relacionados a LA possui um valor médio de 850 artigos, com um crescimento médio de 9% ao ano, alcançado o valor máximo de 1228 artigos no ano de 2021.

Como apresentado na descrição resumida dos trabalhos citados, os LA podem ser gerados em diferentes arquiteturas, indo desde líquidos contendo centros espalhadores dispersos até materiais sólidos como vidros, polímeros, estruturas biológicas e microfabricadas. Além das distintas arquiteturas, existe uma gama gigantesca de aplicações e estudos básicos dos efeitos de LA em diversas configurações e geometrias.

Neste sentido, esta dissertação de Mestrado teve dois objetivos principais relacionados ao estudo e entendimento dos efeitos de emissão de LA. Primeiramente, um dos objetivos principais foi a elaboração de um sistema automatizado para os estudos das propriedades principais de um LA, como, citado anteriormente, o aumento da energia de emissão e o estreitamento da largura de linha, ambas em função da energia de bombeio. Medidas essenciais para a classificação das emissões de um dispositivo de LA qualquer. Esse sistema experimental foi construído e otimizado visando a obtenção das características dos LA de forma mais rápida possível e que menos expusessem os dispositivos às altas energias do laser de bombeio. Além disso, o mesmo permitiu uma observação em tempo real dos efeitos de emissão, possibilitando uma rápida análise dos efeitos procurados.

Como segundo objetivo principal, distintas arquiteturas de LA foram testadas utilizando como ferramenta a instrumentação citada. Em especial, uma arquitetura flexível, combinada com materiais (biomateriais) naturalmente obtidos foi estudada. A arquitetura que será apresentada nesta dissertação combinou corantes orgânicos como meios ativos e membranas de ovos galinha como centros espalhadores, visando a diminuição da contaminação do ambiente frente aos materiais inorgânicos tradicionalmente utilizados. Além disso, uma arquitetura polimérica flexível foi usada como a base principal para o corpo dos dispositivos de LA. Esta base teve como objetivo principal criar uma estrutura mecânica maleável que permitisse a incorporação do corante (meio ativo) diretamente, evitando a

agregação do mesmo na membrana da casca do ovo, mostrando o potencial papel dos biomateriais em aplicações com base em biofotônica.

A utilização da arquitetura de LA baseado na biomembrana natural encontrada na casca do ovo (centros de dispersão) revestido por uma matriz hospedeira polimérica contendo o meio ativo (corante orgânico), resultou em um laser de estado sólido estável e maleável. Neste sentido, a matriz polimérica beneficiou o baixo custo e a flexibilidade de processamento, além de aumentar a durabilidade da biomembrana frente a exposição prolongada do mecanismo de excitação e do contato direto com a atmosfera.

Os resultados obtidos foram interessantes e mostraram a eficiência e durabilidade da arquitetura utilizada frente à degradação do meio ativo devido ao laser de bombeio utilizado. Além disso, esta arquitetura, por apresentar uma qualidade óptica boa, permite a microfabricação e estruturação a laser de sua superfície e/ou volume, permitindo remodelar novas arquiteturas que podem ser usadas na elaboração de dispositivos fotônicos específicos e novos emissores de luz laser controláveis.

Esta dissertação se encontra descrito em mais cinco capítulos sendo que no Capitulo 2, são apresentados os conceitos principais do Laser convencional e seus principais componentes e um resumo do funcionamento básico. Neste sentido, uma visão geral da física do laser é descrita abordando simplificadamente os mecanismos de interação da luz com a matéria. Na sequência, são apresentados o fenômeno de emissão de Laser Aleatório e o seu surgimento. Fazendo contraponto com Laser Convencional descrevo suas características e um breve resumo dos dois regimes de emissão que esse tipo de laser apresenta.

Resinas poliméricas e sua ampla utilização são abordadas no Capítulo 3, em que já descrevo sua utilização principal como uma matriz hospedeira para corantes orgânicos como meio ativo de lasers. Neste capitulo também é descrito de forma bem simplificada um resumo sobre corantes orgânicos, citando os empregados nesse trabalho. Uma vez descrito citado as resinas poliméricas e os meios ativos que podem ser incorporados, aproveito este mesmo capítulo para detalhar o processo de preparação das resinas incorporadas com corante altamente fluorescentes, apresentando algumas propriedades óticas da arquitetura polimérica No Capitulo 4, apresento um dos principais objetivos dessa dissertação de Mestrado que foi a automação completa do aparato experimental utilizado para o experimento de laser aleatório. Sendo assim, já aproveito este capítulo para introduzir e descrever os sinais típicos esperados em uma emissão de um laser aleatório. Exemplos de como analisar os dados experimentais para caracterizar e aferir o comportamento esperado de um sistema amplificador de luz laser são já tratados neste mesmo capítulo. Por fim, descrevo a montagem experimental elaborada e as implementações destinadas a automação, como também a confecção do programa responsável pelo controle do experimento todo.

No Capitulo 5, descrevo a caracterização de um laser aleatório baseado na biomembrana encontrada na casca do ovo revestido por uma matriz hospedeira polimérica incorporada com corante orgânico altamente fluorescente. Descrevo um breve resumo sobre a utilização de biomembranas de ovo por outros autores, e em seguida mostro a diferença na estrutura interna e externa das biomembranas do ovo e as consequências que cada uma delas impõem as suas emissões de laser aleatórios.

Por fim, no Capitulo 6, descrevo as conclusões e as perspectivas futuras frente aos estudos feitos nesta dissertação de Mestrado.

2. BASE TEÓRICA

Neste capítulo, serão descritos de forma simplificada os mecanismos que envolvem o funcionamento dos LASERs. Será descrito o laser convencional (LC), um pouco da sua história e os principais componentes físicos que tornam possível existir a emissão de Luz Amplificada pela Emissão Estimulada de Radiação. Depois serão descritos os processos de interação da luz com a matéria que envolvem desde a absorção de radiação, a emissão da mesma e o processo de estimulação e amplificação dessa radiação. Do entendimento básico do laser, partiremos para definir o que seria um laser aleatório, sua geometria básica e simplificada, e os aspectos que envolvem as distintas emissões possíveis desse interessante dispositivo miniaturizado. Por fim, descreveremos a importância do espalhamento de luz para o funcionamento do laser aleatório e os níveis de energia essenciais que os meios ativos usados apresentam.

2.1. Visão geral dos Lasers

O laser aleatório assim como um laser convencional são muito semelhantes, ambos possuem os mesmos mecanismos de amplificação da luz, como também características idênticas quanto a interação da radiação com a matéria. Nesse sentindo, é importante o entendimento dos componentes fundamentais que compõem a arquitetura de um LC e o seu princípio básico de funcionamento, como também os conceitos físicos a respeito da amplificação da luz através do processo de emissão estimulada.

2.2. Laser convencional

O LASER foi demonstrado por Theodore Maiman¹⁸ em 1960 nos laboratórios *Hughes Research*. Utilizando um cristal sintético de Rubi, que apresenta uma emissão de luz em 694,3 nm, foi experimentalmente observado à amplificação dessa emissão de luz através do processo de emissão estimulada de radiação (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). O laser de Rubi foi construído utilizando um cristal sintético de rubi no formato de um cilíndrico com um espelho 100% refletor numa extremidade, na outra extremidade, um espelho parcialmente

refletor foi usado. No entorno do cristal foi utilizada como fonte de excitação uma lâmpada do tipo "*flash*" em formato espiral. Essa lâmpada possuía alta intensidade luminosa com uma banda espectral bem larga no campo visível do espectro eletromagnético, resultando em uma luz branca. Boa parte desta luz intensa era responsável por excitar os elétrons do meio ativo para este tipo de laser. O desenvolvimento do laser de rubi foi um avanço tecnológico e científico, e serviu de base para a elaboração de novas arquiteturas e surgimento de outros tipos de lasers, como, por exemplo, o laser de gás, o qual utiliza como meio de ganho gases ou a mistura de gases, como, por exemplo, (Hélio-Neônio)¹⁹ o de CO_2^{20} , entre outros.

Além desses, houve uma importante invenção dos lasers quanto aos seus distintos tipos de meios ativos que foram empregados. Neste caso, surgiu os conhecidos lasers de corante, em que são utilizados corantes orgânicos altamente fluorescentes²¹ diluídos em um diferente solvente ou dispersos em sistemas poliméricos e vidros. Estes lasers apresentam um meio ativo líquido que permitem diferentes maneiras de resfriamento do mesmo. Uma das grandes vantagens desses lasers são a grande janela espectral possível de ser obtida devido aos diferentes espectros de emissão dos corantes orgânicos. Desde então, amplas são as pesquisas que vêm sendo desenvolvidas com finalidade de se encontrar novos materiais e configurações para a construção de lasers mais eficientes e com mais altas energias.

A luz emitida por um laser convencional, como os dos citados anteriormente, possui características especiais²², tais como: é extremamente direcional e colimada, tende a ser monocromática (possuir uma única cor, único comprimento de onda com banda espectral bem estreita), pode ser contínuo ou pulsado e ser coerente temporalmente e espacialmente (os fótons possuem mesma frequência, direção e fase), entre outras mais. Um laser possui três componentes principais²³: (1) amplificador de luz (meio de ganho), (2) mecanismo de retroalimentação (feedback, espelhos) e um (3) sistema de excitação (bombeio).

Na Figura 2.1, uma representação esquemática desses componentes é apresentada. O principal componente, usualmente chamado de meio de ganho (meio ativo), pode ser de vários tipos de materiais (sólidos, líquidos ou gasosos) e formas, sendo que sua eficiência para emissão laser está diretamente relacionado com a sua estrutura atômica possuir elétrons que possam ser excitados para níveis de energia metaestáveis²⁴, níveis de energia com tempos de vida relativamente longos, que possibilitam a inversão de população.



Figura 2.1 – Representação esquemática de uma cavidade laser e dos componentes principais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O meio de ganho normalmente está posicionado entre dois espelhos paralelos formando uma geometria de cavidade ótica. Esses espelhos são o mecanismo que retroalimenta luz emitida pelo meio ativo, o qual é composto por um espelho totalmente reflexivo e o outro parcialmente reflexivo. Este último permite que parte da radiação dentro da cavidade seja liberada para o exterior da mesma. A fonte de bombeio fornece a energia necessária para excitar o meio de ganho, produzindo inicialmente a emissão espontânea de fótons no interior da cavidade ótica, os quais iniciarão o processo de emissão estimulada. Estes fótons, ao refletir nos espelhos da cavidade, retornam para o meio de ganho, induzindo o decaimento de outros átomos, ou moléculas, ou íons que estão nos seus estados excitados, desencadeando um efeito avalanche de decaimento e que resulta na amplificação da luz direcional e gerando um feixe de laser intenso que é transmitido pelo espelho parcialmente reflexivo.

2.3. Mecanismos de interação da Luz com a matéria

O conceito de amplificação da luz através da emissão estimulada de radiação, foi proposto por Albert Einstein em 1917²⁵. Einstein sugeriu e demonstrou
que além da emissão espontânea de fótons por átomos excitados, poderia ocorrer também um fenômeno assistido por radiação, ou seja, uma emissão induzida (estimulada)²⁴ por outros fótons de energia igual ou muito próxima da energia entre os estados eletrônicos. Estes conceitos vieram ser fundamentais para o desenvolvimento do laser e as suas características. O novo conceito descreve que além do efeito de emissão espontânea, deveria existir um processo que induz a emissão de fótons quando os átomos são submetidos a uma radiação externa de mesma energia, os fótons emitidos tendem a possuir a mesma frequência de oscilação, direção e fase dos fótons que induziram o decaimento. O resultado é um processo em cascata com os novos fótons induzindo a emissão de mais outros fótons, resultando em luz amplificada.

Na Figura 2.2 são ilustrados os mecanismos de absorção de radiação, emissão espontânea de fótons e a emissão estimulada de radiação em um sistema atômico hipotético composto por apenas dois níveis de energia. Neste sistema, os níveis de energia desse átomo são designados por n1 e n2, e a energia correspondente de cada nível designados por E1 e E2. Sendo n1 o nível (de menor energia) mais próximo ao núcleo do átomo e n2 o (de maior energia) mais afastado, e a energia E2 é maior que a E1.



Figura 2.2 - Diagrama esquemático de um sistema atômico com apenas dois níveis de energia, representando os mecanismos de Absorção (a), Emissão espontânea (b) e Emissão estimulada (c) de radiação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 2.2(a), é ilustrado o conceito de **absorção** de radiação^{22,26}, que ocorre quando o sistema atômico está no estado de menor nível de energia (estado fundamental) e absorve uma certa quantidade de energia (fóton), fazendo com que o elétron passe para um nível de maior energia (estado excitado). Na Figura 2.2 (a), podemos observar a transição do elétron do nível *n1* para o nível *n2*. A mudança do sistema para o estado excitado precisa de uma absorção de energia que é dada por:

$$\Delta E = E2 - E1 = h\nu \tag{1}$$

em que, *h* é a constante de Planck e v é a frequência do fóton.

No caso do processo de absorção, é possível definir uma relação entre o número de átomos no estado fundamental, representado por N1 e a taxa de absorção de fótons, como também a densidade de energia dos fótons de excitação. A taxa de absorção W_{12} é definida como:

$$W_{12} = B_{12} N_1 \rho \tag{2}$$

em que, B_{12} é a constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de Einstein para a absorção estimulada, ρ é a densidade de energia incidente no sistema atômico.

Esse sistema não permanece no estado excitado por muito tempo, naturalmente, os elétrons excitados retornam ao nível de menor energia (estado fundamental) liberando a diferença de energia entre os estados em forma de fótons com a mesma energia hv, sendo esse o mecanismo de emissão espontânea, ilustrado na Figura 2.2(b).

No mecanismo de **emissão espontânea**^{22,26} uma grande quantidade dos átomos do sistema já se encontra no nível de maior energia (estado excitado), e depois de um determinado tempo, naturalmente perdem energia e os elétrons voltam para o estado fundamental. Este mecanismo é representado na Figura 2.2(b), em que o elétron decai do nível n_2 para o nível n_1 emitindo um fóton de energia hvem uma direção aleatória qualquer. A taxa de emissão espontânea W_{21} é dada por:

$$W_{21} = A_{21}N_2 \tag{3}$$

em que, A_{21} é o coeficiente de Einstein para emissão espontânea, e N_2 é o número de átomos que estão no nível de maior energia (estado excitado).

Na Figura 2.2(c), é ilustrado de forma simplificada o mecanismo proposto por Einstein, em que ele previu que em um sistema atômico já excitado, um outro fóton com a mesma energia hv daquela dos estados eletrônicos induziria um elétron que já estava no nível de maior energia a decair para o nível de menor energia, o que resultava na emissão de um fóton com as mesmas propriedades do fóton incidente, como: energia, direção e fase do campo eletromagnético. Ou seja, um único fóton conseguia gerar a emissão de um fóton idêntico, resultando em um fenômeno de amplificação óptica. Sendo assim, a taxa de **emissão estimulada** (W_{21}^{est})^{22,26} é definido como:

$$W_{21}^{est} = B_{21} N_2 \rho \tag{4}$$

em que, B_{21} é o coeficiente de Einstein para a emissão estimulada, N_2 o número de átomos que estão no nível de maior energia (n_2).

Em um laser, os três mecanismos ocorrem simultaneamente dentro da cavidade e no meio ativo, porém para que um laser seja eficiente e a ampliação da luz ocorra, a parcela referente a emissão estimulada deve ser superior a parcela de emissão espontânea somada a todas as outras perdas que ocorrem na cavidade do laser, que normalmente são perdas relacionadas à absorção de luz pelo próprio meio ativo, e aos processos de espalhamento de luz que ocorrem dentro da cavidade. O fenômeno de laser acontece quando a amplificação da luz for suficiente a ponto de atingir um limiar mínimo de intensidade, em que, neste regime de trabalho, se tem um feixe de laser intenso, monocromático, coerente e colimado.

2.4. Laser Aleatório

O laser aleatório surgiu com um trabalho pioneiro de Letokhov²⁷ em 1968 propondo haver ação laser num meio de ganho no qual foi inserido partículas espalhadoras de luz, sendo que normalmente o espalhamento de luz sempre foi considerado como uma forma de perda em lasers e dispositivos óticos. A partir disso outros trabalhos surgiram e vieram a demonstrar que nesse tipo de meio poderia haver a ação laser.

Muito semelhante a um laser convencional, LA também possui os mesmos mecanismos de interação da luz com a matéria, mas ao contrário de um LC, isso ocorre sem a necessidade de uma cavidade ótica tradicional. O processo de retro alimentação em um LA é produzido pelas partículas espalhadoras de luz que estão distribuídas de maneira aleatória, ou não, no meio de ganho^{28,29}, ou contendo o meio de ganho, ocorrendo assim o fenômeno de espalhamento e amplificação da luz ao mesmo tempo.

Devido aos múltiplos espalhamentos da luz pelos diferentes centros espalhadores, a luz emitida pelo meio ativo tende a ficar confinada no volume que contém os centros espalhadores, fazendo com que esta percorra um caminho muito mais longo do que seria sem os espalhadores. Portanto permanecendo mais tempo no interior do meio ativo excitado antes de sair, assim a probabilidade de ocorrer mais eventos de emissão estimulada aumenta consideravelmente e assim temos um aumento da amplificação da luz devido ao confinamento proporcionado pela alta densidade de centros espalhadores. Por isso uma das características de um LA, é a emissão de luz amplificada em todas as direções, além de ter algumas características típicas de um LC como o limiar de intensidade na emissão¹¹ e um estreitamento significativo na largura espectral¹⁰ em função do aumento da energia de bombeio. Além disso, devido a arquitetura dos LA, e aos efeitos de múltiplos espalhamentos, os quais ocorrem em diferentes regiões, normalmente o espectro de emissão é composto de um número considerável de modos longitudinais.

Na Figura 2.3 temos uma ilustração de um LA e seus principais elementos. O cubo azulado representa uma seção de uma matriz hospedeira qualquer, a qual usualmente contém um meio ativo embebido (dissolvido), que em muitos dos casos pode ser um corante orgânico altamente emissivo e responsável pela emissão de luz do LA. No interior desta matriz, além do meio ativo, existem os centros espalhadores de luz representados pelas esferas de cor cinza, que micropartículas adicionadas meio¹⁰ normalmente são ao distribuídas randomicamente ou podendo apresentar padrões. As setas de cor verde representam, no caso, um laser de bobeio responsável por excitar o sistema, muito semelhante a um LC. Outras fontes de excitação podem ser usadas, dependendo das bandas de absorção e da eficiência de absorver a luz de tais fontes. Além disso, dependendo do tempo de vida do estado excitado, fontes pulsadas e ou contínuas podem ser empregadas nessa excitação.

A maneira com que a luz irá se espalhar no interior do meio de ganho está diretamente ligado a densidade e tamanho das partículas³⁰. Devido a isso, temos dois regimes possíveis de funcionamento de um LA, o regime de emissão incoerente e coerente. Como podemos observar na Figura 2.3(a), temos uma ilustração de como seria o espectro de emissão característico de um LA que está trabalhando no regime de emissão incoerente. Este espectro possui uma banda de emissão estreita com um pico acentuado e com uma certa banda espectral. O caminho geométrico na matriz que gera este regime de emissão laser está representado na Figura 2.3 pelas setas de cor amarela, em que é possível observar que a luz sofre múltiplos espalhamentos através dos centros espalhadores distribuídos aleatoriamente. O ganho na amplificação é acrescido a cada espalhamento e o meio ativo excitado que se encontra entre dois espalhadores consecutivos. Este evento ocorre várias vezes até sair do material.

Figura 2.3 – Ilustração de um Laser Aleatório e seus componentes básicos. Temos uma matriz qualquer contendo um meio de ganho na cor azul, em seu interior centros espalhadores representados por esferas na cor cinza. Fonte de bombeio está representada por setas em cor verde. Setas de cor laranja representam a luz do tipo incoerente (a). Setas de cor vermelha representa a luz do tipo coerente (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por outro lado, os centros espalhadores podem estar dispostos de tal maneira que proporcionam a retro alimentação ressonante da luz³¹, que é ilustrada na Figura 2.3 pelas setas na cor vermelha. Neste evento, a luz espalhada retorna para um espalhador que já há tinha espalhado antes. Isto equivale a termos um caminho fechado, análogo a microcavidades óticas, ou seja, comparável a uma cavidade formada por espelhos em de um LC, mas em dimensões micrométricas. Na Figura 2.3(b), o espectro característico de uma emissão nesse regime de funcionamento é ilustrado. Podemos notar múltiplos picos extremamente estreitos no espectro de emissão que sairia de uma amostra, sendo que cada pico no espectro está relacionado as microcavidades individuais formadas pelos centros espalhadores no interior do meio de ganho.

Os dois possíveis regimes de funcionamento de um LA podem ser descritos utilizando diferentes modelos. Usualmente utiliza-se o modelo de espalhamento Mie³² para explicar muitos dos fenômenos de LA, em que se descreve fenômeno de espalhamento de uma onda plana eletromagnética por uma esfera, em que é considerado o tamanho das partículas (x) espalhadoras da ordem do comprimento de onda da luz incidente e emitida, ou seja, $\lambda \approx x$. Esse modelo utiliza as equações de Maxwell com as devidas condições de contorno. O espalhamento Rayleigh³³ descreve o fenômeno de espalhamento em um meio em que as partículas tem um tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Esse modelo descreve bem o fenômeno de espalhamento que ocorre em materiais sólidos, líquidos transparentes e gases. Para partículas que possuem tamanho muito maior que o comprimento de onda da luz, utiliza-se ótica geométrica para explicar a propagação da luz e o espalhamento devido a essas partículas com grandes dimensões, utilizando os conceitos básicas da propagação retilínea da luz e a lei de Snell-Descartes juntamente com as equações de Fresnel²².

É importante dizer que o espalhamento em um sistema está relacionado com densidade e tamanho das partículas, em que múltiplos espalhamentos ocorrem no interior de um dado material, quando esse apresenta um aspecto turvo como, por exemplo, o leite, nuvens, fumaça, entre outros. Dois importantes parâmetros são levados em consideração quando descrevemos o fenômeno de espalhamento: o tamanho da partícula e o índice de refração relativo (m). Esses são definidos nas equações (5) e (6) a seguir.

$$x = ka = \frac{2\pi ma}{\lambda} \tag{5}$$

em que, o índice de refração relativo m é dado por:

$$m = \frac{n_1}{n} \tag{6}$$

sendo $n_1 e n$ os índices de refração do meio e do espalhador respectivamente. a representa o raio da partícula espalhadora, e $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o vetor de onda da luz emitida, em que λ representa o comprimento de onda da luz. Os fótons emitidos se propagam livremente por um certo caminho antes de serem espalhados novamente por outras partículas, efetuando vários espalhamentos e realizando caminhos aleatórios antes de sair do material. O caminho livre de meios de espalhamento, l_s , é definido como uma distância média entre dois eventos de espalhamento consecutivos, que é dado por:

$$l_s = \frac{1}{\rho \sigma_s} \tag{7}$$

Sendo, σ_s a seção choque de espalhamento e ρ a densidade de espalhadores. Seguindo a relação de l_s com o tamanho da amostra L, um sistema aleatório opera em três regimes: (I) localizado, conhecido como regime de Localização de Anderson ^{34,35} da luz quando $kl_s \leq 1$; (II) difusivo, quando $\lambda < l_s < L$; e (III) balístico, quando $L < l_s$.

Uma vez descritos os mecanismos de espalhamento da luz, os quais atuam como conjuntos distintos de microcavidades, as quais definem o tipo de LA (incoerente ou coerente) ser emitido pela amostra, é importante descrever um pouco o processo de como ocorre a amplificação da luz nestes sistemas. Neste caso, entre os espalhadores de luz, se localizam as moléculas do meio ativo, no caso de corantes orgânicos. Essas moléculas, excitadas pela energia proveniente do bombeio, serão as responsáveis por amplificar a luz.

Sendo assim, para o entendimento do meio ativo, que neste caso é um corante orgânico altamente fluorescente, o mesmo não poderia atuar na amplificação de luz se os níveis eletrônicos envolvidos fossem apenas dois níveis eletrônicos atômicos. Um sistema atômico composto por apenas dois níveis de energia não é eficiente o suficiente para gerar um efeito laser devido a taxa de absorção e emissão estimulada não permitirem uma inversão de população. Isso se dá pelo fato de que o comprimento de onda de absorção para um sistema de dois níveis equivale ao mesmo da emissão estimulada e, neste caso, a radiação emitida seria reabsorvida pelo próprio material, não permitindo assim ganho. Isto é representado na Figura 2.4(a), em que podemos observar a representação de um sistema atômico de dois níveis, utilizando o diagrama de Jablonski³⁶, em que temos o nível fundamental designado por n1 e o nível referente ao estado excitado designado por n2. Para esse sistema atômico, tem-se que a energia necessária para excitar o sistema (W_B) é equivalente a energia emitida (W_E). Isso ocorre porque quando um elétron que está no estado excitado decai para o estado fundamental emitindo um fóton, esse mesmo fóton é reabsorvido pelo sistema, fazendo outro elétron que está no estado fundamental ir para o estado excitado, isso gera um ciclo em que os fótons criados são reabsorvidos pelo sistema, resultando em um sistema sem amplificação da luz.

Figura 2.4 – Ilustração sistemas atômicos utilizando diagramas de Jablonski. (a) sistema de dois níveis, (b) sistemas com 4 níveis de energia.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Para se evitar o efeito de absorção da própria luz emitida por um material, é necessário que o fóton emitido tenha energia menor do que a energia de um fóton absorvido. Neste caso, um sistema de dois níveis de energia não pode proporcionar essa dessintonia. Sendo assim, um sistema atômico ideal seria o de um composto com pelo menos três níveis de energia ou mais. Neste caso, um nível fundamental e dois níveis excitados, sendo que um desses níveis de estado excitado teria um tempo de vida longo o suficiente para acumular o máximo possível de elétrons e produzir a inversão de população necessária para o processo de amplificação via emissão estimulada.

Na Figura 2.4(b), é ilustrado um sistema de níveis de energia que representa de uma certa forma as bandas de energia de um composto orgânico. Duas bandas de energia, formadas por dois estados eletrônicos e seus estados vibracionais, o que equivalem, em uma descrição bem fiel, a quatro níveis de energia. Para esse sistema, a energia de excitação (W_B) faz os elétrons serem excitados para níveis vibracionais de maior energia do sistema, representados por n2*. Os níveis vibracionais, devido à proximidade em energia, apresentam tempos de vida extremamente curtos, da ordem de centenas de femtossegundos. Sendo assim, os elétrons excitados para os níveis n2* decaem rapidamente para o nível n2 em um processo ultrarrápido e não radiativo chamado relaxação vibracional interna. O nível n2, de um composto orgânico, apresenta um tempo de vida da ordem de 10000 vezes mais longo, sendo possível associar o mesmo a um nível metaestável com um tempo de vida longo, o qual serve para acumular elétrons até o momento em que existe estimulo de um fóton. Naturalmente, pela emissão espontânea, esses elétrons decaem para o nível n1* emitindo energia WE. Mas também podem decair para esse estado sendo estimulado e amplificando a luz emitida em uma certa direção. O nível n1* possui um tempo de vida extremamente curto e com isso, os elétrons decaem rapidamente para o nível vibracional mais fundamental desse estado eletrônico num processo não radioativo, diminuindo ou evitando a reabsorção da própria emissão. Os corantes orgânicos possuem muitas bandas eletrônicas com estados vibracionais para os processos de absorção e emissão, e devido aos diferentes tempos de vidas destes estados eletrônicos, os corantes se assemelham a sistema de quatro níveis.

Os conceitos básicos apresentados neste capítulo descrevem de forma

simplificada os mecanismos essências para o entendimento do processo de interação da radiação com a matéria que mediam o funcionamento dos Lasers convencionais e aleatórios. É importante deixar claro que essa dissertação não tem como finalidade descrever a teoria já bem conhecida de funcionamento dos lasers e do processo de emissão estimulada, mas sim descrever processos bem específicos observados em sistemas lasers com ausência de cavidade e que apresentam amplificação de radiação dependentes da distribuição aleatória de centros espalhadores de luz.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais usados na confecção das amostras de LA estudadas nesta dissertação. Primeiramente, apresentaremos uma descrição dos monômeros básicos usados para obter a matriz hospedeira polimérica, a qual apresenta uma ótima estabilidade, flexibilidade e qualidade óptica. Além disso, serão citados alguns corantes orgânicos usados em laser de corante (líquidos) e que vem sendo utilizados em LA a muito tempo. Serão apresentados os espectros de absorção e emissão do corante utilizado neste trabalho, bem como algumas propriedades particulares do mesmo.

3.1. Polímeros

Polímeros vem sendo utilizados em diversos trabalhos no campo da ciência fotônica, como, por exemplo, no desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos utilizando a técnica de microfabricação via polimerização de dois fótons^{37–39}. Com essa técnica consegue-se a produção de estruturas tridimensionais complexas de maneira rápida, em que normalmente se alcançam altas taxas de polimerização. Polímeros são macromoléculas produzidas a partir de uma quantidade grande de pequenas unidades moleculares chamadas de monômeros. O processo chamado de polimerização faz com que os monômeros se juntem através de reações químicas induzidas quimicamente, calor, luz entre outras mais possibilidades. Essas reações tendem a formar principalmente ligação químicas do tipo covalente entre os monômeros dispersos, resultando em um material com elevada massa molecular e densidade, que é a combinação de um número limitado de monômeros formando assim os polímeros.

Os monômeros se ligam de diferentes formas possíveis, possibilitando a formação de estruturas simples lineares ou estruturas mais complexas ramificadas. No processo de polimerização, esses monômeros são ligados uns aos outros formando o que chamamos de cadeias poliméricas unidimensionais lineares ou ramificadas. Pode ocorrer também entre as essas cadeias poliméricas ligações cruzadas, possibilitando a formação de estruturas complexas tridimensionais. Polímeros naturais são utilizados há séculos, como, por exemplo, a seda, algodão, lã, látex, o próprio petróleo, entre outros. Nos últimos anos, pesquisas foram realizadas para a caracterização desses polímeros naturais, afim de se arquitetar novos compostos polímeros sintéticos, como, por exemplo, borrachas, plásticos, fibras e polímeros que são utilizados nas mais diversas áreas.

A vantagem na produção de materiais sintéticos está no baixo custo de produção quando em larga escala, do controle de qualidade dos materiais e alteração de suas propriedades, os polímeros disponíveis na natureza muitas vezes não possuem propriedades interessantes como, por exemplo, propriedades óticas e elétricas.

Nesse sentido, utilizamos uma resina acrílica, a qual forneceu uma boa qualidade óptica, como uma matriz hospedeira para os corantes orgânicos emissivos, resultando em um laser de corante orgânico de estado sólido. Esse processo foi finalizado através da utilização de uma luz ultravioleta comum para a polimerização das amostras, passando do estado líquido para o estado sólido. As resinas possuem uma vantagem interessante que é relacionada à sua preparação e manipulação, as quais são de baixa complexidade, e os materiais de fácil acesso. As resinas são facilmente incorporadas com corantes da família dos compostos orgânicos, que são corantes amplamente utilizados como meio de ganho em lasers, devido ao seu alto coeficiente de absorção e alta eficiência quântica de fluorescência na região do espectro visível e infravermelho próximo. Por esse fato, as resinas podem incorporar diferentes corantes orgânicos que fornecem absorções desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. No mesmo sentido, esses corantes podem apresentar janelas de emissão que compreendem toda essa região espectral, permitindo assim regiões específicas de emissão para aplicações seletivas.

A resina se mostrou um promissor meio hospedeiro para estudo de diferentes tipos de corantes emissivos e materiais que possam vir a ser utilizados como centros espalhadores de luz nos estudos do fenômeno de laser aleatório. Para esse trabalho, utilizamos a combinação de dois monômeros acrílicos e um fotoiniciador, que serão descritos posteriormente neste capítulo. Quando juntos, estes possuem boas propriedades estruturais que permitem a confecção de amostras rígidas e/ou flexíveis, e com formatos variados. Além disso, são resinas transparentes (boa qualidade óptica na região de interesse dos LA), facilmente funcionalizadas com diversas classes de corantes orgânicos, nanopartículas

inorgânicas e são biologicamente não agressivos, podendo ser utilizadas nas mais diversas aplicações tecnológicas.

3.2. Corantes orgânicos

Desde o surgimento do primeiro laser utilizando corante orgânico como meio de ganho²¹, amplas foram e ainda são as pesquisas e aplicações que estão sendo realizadas devido as características interessantes que os corantes altamente emissivos apresentam. Por exemplo, estes possuem uma versatilidade na sua sintonização de comprimento de onda (cor), uma larga abrangência espectral, uma alta eficiência de emissão, e modos de operação para laser que operam em continuo ou pulsado com ótima qualidade do feixe^{40–44}. Além disso, os corantes orgânicos, por apresentarem banda larga de emissão, podem ser sintonizáveis através de componentes ópticas como grades de difração e prismas. Isso faz com que um mesmo corante orgânico possa emitir radiação laser sintonizável que esteja compreendido pela sua banda de emissão, permitindo que este seja influenciado pela disposição da matriz e certos padrões de retroalimentação.

As rodaminas são uma classe de corantes orgânicos fluorescentes amplamente estudada e utilizada como meio de ganho em lasers de corante ⁴⁵ e marcadores de fluorescência. Essa classe possui uma extensa faixa de emissão espectral que possibilita o ajuste em vários comprimentos de ondas. São compostos de fácil manipulação que normalmente se apresentam em forma de pó e de fácil diluição em solventes. Além disso, esses corantes são facilmente dissolvidos em diferentes solventes, como, por exemplo, álcoois, água, entre outros solventes orgânicos polares ou não polares. Isso permite que esses corantes sejam facilmente complexados em soluções que contenham outros materiais de interesse, como, por exemplo, resinas e nano e micropartículas.

Como um dos exemplos de vários, na Figura 3.1 tem-se a representação da região de emissão de três classes de espécies moleculares de corantes orgânicos: as cumarinas, os xantenos (classe das rodaminas), e as cianinas. Podemos observar que as três classes de corantes possuem bandas de emissão que cobrem todo espectro visível da luz. As cumarinas abrangem a região do azul, no intervalo de comprimento de onda desde 400 nm até 600 nm, os

xantenos cobrem de 500 nm até 700 nm, sobrepondo a região do azul com as cumarinas e cobrindo a região do verde, amarelo e começo da região do vermelho, as cianinas abrangem a região do vermelho e infravermelho próximo, começando em 700 nm até 900 nm.





Fonte: Adaptado de Duarte⁴⁵

Neste trabalho foi utilizado Rodamina 6G (Rh6G) ⁴⁶, também conhecida como Rodamina 590. Na Figura 3.2, temos a foto da estrutura moléculas da Rh6G, que normalmente é comercializada em pó e com alta pureza do produto em sua síntese. É possível ver que o pó possui uma cor alaranjada e um aspecto bem granulado. ao lado temos sua formula química, peso molecular. Para os espectros de emissão e absorção mostrados mais a seguir, foi preparado uma solução de rodamina em etanol com baixa concentração de corante, em torno de 0,06 mg/mL.

Figura 3.2 – Foto da Rodamina 6G que se apresenta em forma de um pó de cor vermelha, e ao lado sua estrutura molecular.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 3.3, uma foto no detalhe mostra a coloração mais alaranjada da Rodamina 6G quando diluída em etanol. Na mesma figura, é apresentado o espectro normalizado de absorção (linha preta), que possui um valor máximo de absorção em 530 nm, com uma largura espectral que vai desde os 480 nm até 550 nm. O espectro de emissão (linha azul) também é apresentado nesta figura, o qual possui máximo de emissão em aproximadamente 550 nm e uma largura espectral que vai desde 530 nm até 650 nm⁴⁷. A ampla largura de absorção da Rodamina 6G faz desse corante ideal na utilização em que lasers de bombeio de Nd:YAG dobrados em frequência de 1064 nm para 532 nm são usados. Estes também podem ser usados em lasers de bombeio de argônio, centrados em 514 nm.

Figura 3.3 – Espectro de emissão da Rodamina 6G diluída em etanol (0,06mg/mL), junto ao gráfico temos uma foto da rodamina diluída em etanol cuja aparência é uma solução de cor alaranjada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3. Monômeros e foto iniciador

Os monômeros utilizados para a polimerização da matriz hospedeira foram: *tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate* (SR-368) e *etoxilated(6)trimethylolpropane triacrylate* (SR-499). As estruturas moleculares destes são apresentadas na Figura 3.4. Eles são comercializados pela empresa **SARTOMER**^{48,49}, e ambos são monômeros trifuncionais para uso em aplicações de cura de resina utilizando a luz ultravioleta ou até mesmo um LED de cor azul.



Figura 3.4 – Monômeros SR-368 e SR-499 empregados para a matriz hospedeira.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O fotoiniciador utilizado é o composto 2,4,6-*trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide* (*Lucirin TPO-L*), comercializado pela **BASF**⁵⁰. A sua estrutura molecular é apresentada na Figura 3.5. Este composto possui boa solubilidade e se mistura facilmente na maioria das resinas, além de mostrar várias propriedades favoráveis para polimerização induzida via absorção de dois fótons^{51,52}, que é utilizada na fabricação de microestruturas tridimensionais complexas.

Nesse trabalho, utilizamos o Lucirin como agente que desencadeia a polimerização dos monômeros através da liberação de radicais livres gerados pela luz ultravioleta. Os fotoiniciadores são quebrados em partes menores pela ação da luz reagindo com os monômeros da vizinhança próxima gerando centros ativos, os quais são os radicais formados a partir de monômeros. Logo em seguida, os centros ativos se combinam com um outros monômeros livres e essa reação vai se propagando, ampliando o crescimento da cadeia polimérica.

Figura 3.5 – Estrutura molecular do fotoiniciador Lucirin TPO-L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4. Preparação da resina polimérica

A resina polimérica foi preparada utilizando 2 gramas dos monômeros acrílicos, sendo 1 grama de SR-368 e 1 grama de SR-499, utilizando a proporção das resinas em 50/50. Essa proporção foi usada para equilibrar a densidade de entrelaçamentos (relacionada à dureza) e a taxa de conversão total do polímero final. O anel aromático do monômero SR-368 fornece rigidez ao polímero final, enquanto que os grupos etoxilados presentes no monômero SR-499 diminuem o encolhimento que ocorre durante o processo de endurecimento da resina, evitando que a amostra fique quebradiça.

Em seguida, foi adicionado à resina 60mg do fotoiniciador Lucirin, sendo essa medida equivalente a 3% em excesso do peso total da solução. A mistura é obtida utilizando um agitador magnético a uma temperatura de 35 graus célsius por um período de 2 horas. Com isso é garantido a completa homogeneização da solução. Uma vez que adicionamos o fotoiniciador, esta solução precisa ser mantida na ausência de luz, evitando assim a polimerização induzida pela luz vindo da iluminação ambiente.

Por fim, adicionamos na solução o corante orgânico, o qual foi preparado utilizando 1,4 mg de Rh6G diluída em 1 ml de etanol, a concentração de Rh6G em etanol equivale a 2,9 x10⁻³ mol/L, e a concentração resultante de rodamina na resina polimérica é de 0,07% em peso. Para garantir uma completa diluição da rodamina no etanol, a solução é colocada em um ultrassom durante um período de

30 minutos. Com a Rh6G misturada, a solução é deixada em um agitador magnético por 1 hora para uma completa homogeneização e evaporação do etanol. A resina resultante é um liquido viscoso de cor alaranja devido a presença da Rh6G.

Antes da determinação da concentração ideal da Rh6G na resina polimérica, um estudo foi executado com diferentes concentrações, de menores a maiores da ideal. Se deu com a confecção de 3 amostras sólidas com 3 concentrações diferentes de Rh6G. Foram utilizadas as seguintes quantidades de rodamina: 0,6 mg; 1,23 mg; 5,28 mg. Para cada amostra foi realizado um espectro de emissão com a fonte de excitação centrada em 532 nm.

Na Figura 3.6, os espectros de emissão fluorescente das 3 amostras são apresentados, em que cada uma das amostras é representada por uma cor distinta da linha sólida e, também, o valor equivalente da concentração de rodamina. Como esperado o espectro de emissão da amostra com 1,23 mg de rodamina possui uma maior emissão do que a amostra com 0,6 mg, ambas excitadas com a mesma potência de luz. Como foi apresentado anteriormente na Figura 3.3, os espectros de absorção e emissão da Rh6G apresentam uma separação entre os máximos das duas bandas (emissão/absorção), conhecido como deslocamento Stokes ⁵³.

No caso da amostra com uma maior concentração de Rh6G, esta apresentou um espectro de emissão distorcido e com amplitude de emissão bem abaixo das outras. A alta concentração de Rh6G nesta amostra distorce a própria emissão do corante devido ao fenômeno de reabsorção da emissão pelo próprio material. Em concentrações altas, o espectro de absorção se superpõe ao da fluorescência significativamente. Como visto na Figura 3.6, no caso da concentração de 5,28 mg, nota-se a presença de duas bandas no espectro de emissão. A banda que surge em 560 nm se dá devido ao artefato da reabsorção de luz da fluorescência. Essa não é uma banda real de emissão do composto. Além disso, o máximo de emissão fica muito deslocado em relação ao máximo real, obtido sempre em baixas concentrações do composto. Esse é um fenômeno que ocorre em diversos materiais e precisa sempre ser observado, pois, em altas concentrações, as eficiências quânticas de emissão de fluorescência podem ser significativamente prejudicadas. Esse efeito é conhecido como filtro óptico.

Figura 3.6 – Espectro de emissão de 3 amostras com diferentes concentrações de rodamina, a indicação das principais informações das três amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A representação do processo de confecção da resina polimérica e as quantidades utilizadas de cada precursor é apresentado de forma ilustrativa na Figura 3.7(a). Além disso, podemos observar na figura 3.7(b) o aspecto visual da resina e sua colocação. Já na figura 3.7(c) temos a coloração da Rh6G depois de diluída em etanol, e, finalmente, a pastilha solidificada na Fig. 3.7(d).

As amostras foram confeccionadas utilizando um moldador de borracha e duas lâminas de microscópio para fornecer uma certa planicidade para a interfaces principais da amostra, detalhes adicionais sobre a confecção e processo de cura são abordados posteriormente neste capítulo.

Figura 3.7 – a) Representação esquemática da confecção das resinas poliméricas incorporadas com Rodamina 6G. b) Aspecto da resina sem corante. c) Rodamina diluída em 1ml de etanol. d) Amostra finalizada depois de curada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estudo espectroscópico ópticos da resina com e sem o corante orgânico são uma excelente ferramenta para aferir sobre a interação da luz com esses materiais, em como essa se comporta frente as distintas fases. A resina, por si só, já absorve energia luminosa, ou seja, fótons, e é importante saber se essa absorção superpõe a absorção do corante e como ela varia em função do comprimento de onda da luz incidente. Sendo assim, é importante a determinação dos espectros de absorção e emissão de cada um dos materiais que compõem a matriz polimérica usada para as medidas de LA. Em muitos casos, se a absorção da resina se superpor com a do meio ativo, perdas de energia poderão acontecer, inviabilizando a emissão laser. Por exemplo, se a absorção coincidir com a do corante, parte da energia de bombeio será perdida para a resina, sendo necessário uma maior potência do que a necessária para se obter a emissão laser. Outro ponto importante é se a resina apresentar absorção na região de emissão do corante. Nesse caso, a absorção da resina resultara em perdas o que dificultará a emissão laser da matriz. Por isso a necessidade de se ter um estudo preliminar das absorções e emissão da resina e do corante para se quantificar a existência de regiões de superposição espectral para tais efeitos.

Sendo assim, na figura 3.8, é apresentado o espectro de absorção da resina polimérica pura (sem o corante orgânico, linha vermelha), em que é possível observar que existe o início de uma banda de absorção apenas na região do ultravioleta, para os comprimentos de onda menores que 450 nm. Na região compreendida entre 450 nm até 800 nm não há absorção significativa da resina. Na mesma figura, o espectro de absorção da resina polimérica contendo o corante Rodamina 6G pode ser observado. Neste caso, é facilmente visto uma banda de absorção similar à da rodamina diluída em etanol (Figura 3.3). A superposição desses dois espectros individuais mostra que a resina não causa grandes mudanças nas regiões de comprimento de onda do corante.

Quanto à emissão, é importante destacar aqui que a resina não apresenta emissão fluorescente, mesmo excitada na região do ultravioleta. Sendo assim, a única emissão proveniente desses materiais é originada no corante orgânico, preservando as propriedades quase que idênticas as da emissão do corante dissolvido em etanol.





Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5. Confecção das amostras

Uma vez que a homogeneização é finalizada e o etanol é totalmente evaporado, a solução viscosa é vertida nos moldadores de amostra, apresentados na Figura 3.9(a). O moldador usado na solidificação da resina, e que é responsável pela forma final de algumas das várias amostras testadas, apresenta uma forma circular com uma espessura em torno de 1,8 mm. Além disso, esse moldador é de borracha flexível, o que permite facilmente a separação do dispositivo do mesmo após o endurecimento.

Primeiramente, os moldadores são colocados em cima de uma lâmina de vidro (lâminas de microscópio de boa qualidade) na quantidade desejada. Em seguida, nestes moldadores, a resina é vertida de forma bem lenta no interior circular dos mesmos. Após o preenchimento do volume por completo, uma segunda lâmina de vidro é usada para ajudar no endurecimento da resina (Figura 3.9(b) através da lâmpada de ultravioleta. As lâminas darão a planicidade e a ótima qualidade óptica nas duas faces importantes das amostras para a produção do LA.

Na etapa final a amostra é submetida a uma luz de ultravioleta (UV) por um período de 1 hora, sendo a luz de UV a responsável pelo endurecimento da resina polimérica. Isso pode ser observado na Figura 3.9(c), em que a cor da resina está alterada devido ao processo de fluorescência da Rh6G. Após o processo de cura, as lâminas de microscópio são removidas e como resultado se observa apenas o moldador de borracha contendo a resina endurecida em seu interior (Fig. 3.9(d)). Na Figura 3.9(e), podemos observar a amostra pronta e endurecida sem o moldador em volta. A opção de uso da amostra com o moldador circular também pode ser uma alternativa, dependendo de como for feito o experimento de LA e de como a amostra é posicionada. As amostras possuem excelente resistência mecânica e alta rigidez, nesse caso, devido a espessura final que ficou em torno de 1,8 mm. Figura 3.9 – (a) Imagens das resinas depositadas nos moldadores circulares. (b) imagem das amostras com a lâmina de microscópio superior. (c) Imagem das amostras sendo submetidas a luz UV para endurecimento do material. (d) Amostra finalizada com moldador, (e) sem moldador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além dessa possibilidade de amostras, e com o intuito de se explorar amostras flexíveis, novas amostras foram confeccionadas com espessuras em torno de 180 μm; 370 μm; 590 μm. Entretanto, neste caso em especial, a resina foi vertida sobre uma lâmina de microscópio sem o moldador de borracha. Como espaçador entre as lâminas, foi utilizado uma fita de borracha que possui espessura de aproximadamente 150 μm. Para as amostras mais espessas, foi adicionado espaçadores colocando os mesmo um sobre o outro, com o intuito de se ter a espessura da amostra aproximadamente o dobro da anterior, e assim por diante. As três configurações de amostras mostraram níveis perceptíveis de maleabilidade. Na Figura 3.10 temos uma foto da amostra de 180 μm de espessura, em que podemos notar a boa flexibilidade e estabilidade mecânica da amostra.



Figura 3.10 – Amostra flexível de 180 μ m de espessura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra utilizando espessuras tão finas estão mais sujeitas aos efeitos da degradação do material e consequentemente da emissão do LA devido as altas energias do pulso laser de bombeio usado. Nesse sentido, um dos desafios é criar novos materiais que não sejam afetados, ou menos afetados pelo laser de bombeio devido a ações prolongadas na amostra. A degradação da amostra interfere diretamente na intensidade e na largura total à meia altura (FWHM) espectral da emissão em função do número de pulsos lasers de bombeio incidentes. Nesse sentido, foram realizados estudos do nível de degradação em função dos números de pulsos nas três amostras flexíveis para diferentes energias de pulso.

Para esse estudo, e para enfatizar o efeito de degradação nos materiais estudados aqui, o laser de bombeio foi um Nd:YAG Q-switched pulsado (20 Hz, 6 ns, λ = 532 nm) com uma potência média de 30 mW, o que fornece uma energia por pulso de 1,5 mJ. Essa foi a energia por pulso mais extrema usada no experimento de degradação. Para o monitoramento da intensidade arbitrária e da FWHM e suas variações em função do número de pulso do laser de bombeio, um espectrômetro Ocean Optics USB 2000 foi usado, em que um tempo de integração foi ajustado para 1 segundo. Todos os espectros foram coletados para um tempo total de medida de 250 segundos. Essa coleta foi feita em uma montagem experimental bem simples, na qual o espectrômetro foi posicionando na mesma altura do feixe do laser de bombeio, de modo a coletar apenas o sinal da emissão do meio ativo. Esse procedimento foi feito para outras energias de pulso inferiores a 1,5 mJ até a energia de 0,5 mJ, a qual não foi observado degradações significativas das amostras.

Na Figura 3.11 temos o os resultados referentes ao estudo de degradação realizado na amostra com 180 µm de espessura, em que é possível ver a variação (em porcentagem) do sinal da intensidade do espectro de emissão e a variação (em porcentagem) da largura de banda espectral (FWHM), ambas em função do número de pulso do laser de bombeio. Podemos observar que a intensidade de emissão do LA cai 60% depois de 5000 disparos do laser de bombeio, mostrando uma variação negativa. Na mesma figura, a variação da largura a meia altura do espectro de emissão mostra a existência de um alargamento de cerca de 40% com a incidência de 5000 pulsos na amostra. Ambos os resultados estão de acordo com a diminuição do efeito de emissão de LA com o aumento do número de pulsos. Para as energias menores de pulso, foi observado uma

diminuição da inclinação dessas curvas, tendendo a um valor constante (sem variação) para a energia de 0,5 mJ por pulso.



Figura 3.11 – Gráfico mostrando os efeitos da degradação do LA na amostra de 182 μm em função do número de disparos do laser de bombeio.

Um comportamento similar foi observado nas outras amostras com espessuras diferentes. Na Figura 3.12, é apresentado essa variação dos sinais de intensidade e FWHM para todas as amostras. Na Figura 3.12(a), a diminuição do sinal de intensidade nos mostra que entre as amostras, a relação da degradação é praticamente a mesma se for levado em conta a dispersão dos pontos experimentais e flutuações em energia do laser (pulso a pulso). Entretanto, de forma qualitativa, foi obtido perdas de 60% na intensidade para a amostra de 180 μ m; 54% na amostra de 370 μ m e 51% na amostra com espessura de 590 μ m.

Em relação ao sinal de FWHM, a variação é mais significativa entre as amostras. Como se observa na Figura 3.12(b), o alargamento espectral da banda de emissão foi menor na amostra mais espessa, apenas de 8% para a amostra de 590 μm; 20% para a amostra de 370 μm e 28% a amostra com espessura de 180 μm. Isso é decorrente da diminuição da emissão com características laser pela amostra. Ou seja, conforme a intensidade da luz emitida diminui, o processo de emissão estimulada também é afetado e consequentemente, o espectro alarga naturalmente.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 3.12 – Efeito da degradação nas amostras com diferentes espessuras monitorado pela intensidade de emissão e pela largura de banda espectral.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 1, um resumo dos parâmetros físicos principais afetados pela degradação das amostras é apresentado. Esses são listados para uma comparação da influência de um número grande de pulsos do laser de bombeio na amostra. As variações dos sinais de intensidade da emissão como também na largura total à meia altura (FWHM) são apresentados em porcentagem.

Tabela 1 – Variação da intensidade de da largura espectral (FWHM) ocasionada nas amostras devido a degradação das amostras.

Amostra	Intensidade (%)	FWHM (%)
182 μm	-60	28
374 μm	-54	20
592 µm	-51	8

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6. Microscopia de fluorescência

Para uma verificação da distribuição do corante orgânico ao longo do volume da amostra e a identificação de micro defeitos e ou centros espalhadores ocasionados durante a preparação da amostra, utilizamos um microscópio óptico. O microscópio óptico de fluorescência é uma excelente ferramenta para examinar amostras com propriedades luminescentes e como a distribuição acontece. Neste

trabalho utilizamos essa ferramenta para investigar as estruturas formadas no interior da matriz polimérica hospedeira, que ocorreram durante o processo de cura da resina através da aplicação de luz ultravioleta.

O microscópio utilizado é da empresa Carl Zeiss, modelo Imager M2 com modulo de varredura LSM 700, possui um conjunto de lentes objetivas proporcionando aumento variados da imagem. Com esse modelo de microscópio podemos realizar análises de microscopia de transmissão, reflexão e fluorescência confocal. Para as análises das amostras poliméricas utilizamos fluorescência confocal, essa técnica utiliza um laser para excitar a amostra fluorescente em um determinado plano focal. Com o sinal resultante da fluorescência é possível construir uma imagem da amostra. Na figura 3.13, é apresentado um esquema de um microscópio confocal e seus principais componentes.



Figura 3.13 - Representação esquemática de um microscópio confocal.

Fonte: Adaptado de Carls Zeiss⁵⁴.

Seu funcionamento consiste em excitar a amostra utilizando um laser focalizado no plano focal (cor amarela) da amostra através da própria lente objetiva do microscópio, o sinal de fluorescência resultante dessa excitação volta pelo mesmo caminho do laser de excitação, porém, passando através do divisor de feixe e chegando ao fotodetector. Podemos observar na figura 3.13 que o feixe de fluorescência vindo da amostra, passa por uma lente e logo em seguida por um orifício, antes de chegar ao detetor. Esse orifício tem como função deixar passar apenas a fluorescência gerada no plano focal, e bloquear as outras fluorescências que estão fora desse plano. Este efeito é ilustrado pelas linhas pontilhadas vermelhas e azuis, as quais representam os sinais de fluorescência vindos de diferentes planos focais. Essa ilustração mostra como as fluorescências de diferentes planos focais são bloqueadas pelo orifício, não chegando ao detetor.

Um sistema de espelhos é responsável pela varredura do laser de excitação na amostra no plano x e y, formando assim uma imagem bidimensional que possui um alto contraste e resolução. Além disso o software do microscópio é capaz de fazer uma varredura ao longo da amostra no eixo z e focalizar em diferentes planos, empilhando múltiplas imagens bidimensionais e assim formar uma imagem tridimensional com alta resolução óptica.

3.7. Centros espalhadores de luz no polímero

Um grande número de aplicações e experimentos veem sendo desenvolvidos utilizando materiais poliméricos e compósitos devido as suas propriedades serem de fácil modificação, possibilitando a utilização numa grande variedade de aplicações em experimentos com LA. A utilização de resinas poliméricas como uma matriz hospedeira para corantes se mostrou promissora devido a facilidade de preparação e manuseio, além de possuírem centros de espalhamentos naturais no interior do polímero. Esses centros de espalhamento de luz são produzidos naturalmente durante o endurecimento da resina. Quando o fotoiniciador absorve luz ultravioleta (UV) e inicia a produção de radicais livres para iniciar o processo de fotopolimerização, devido a este ser lento e desordenado, existe uma grande probabilidade de formação de ilhas com índices de refração relativamente diferentes, o que resulta na formação de centros espalhadores.

Como vimos anteriormente, os centros espalhadores são de extrema

importância para a eficiência de emissão de um LA, quando o fotoiniciador é irradiado com luz UV, os monômeros e oligômeros, que são os principais componentes da resina polimérica, formam imediatamente um polímero em rede tridimensional (3D). Durante o processo de cura UV, o polímero pode encolher porque as moléculas individuais ocupam espaços sobrepostos, ou seja, a soma dos volumes livres de moléculas individuais é maior que o volume livre de um polímero formado a partir dessas moléculas individuais, criando tensões superficiais e internas que formam uma camada irregular da estrutura tridimensional.

A formação de regiões de compressão, ou de diferentes densidades, pode ser observada através da microscopia por fluorescência confocal, desde que essas sejam da ordem da resolução óptica do equipamento. Uma imagem é apresentada na Figura 3.14, na qual fica claro a formação de irregularidades na matriz. Essas irregularidades, como dito, já representam centros espalhadores gerados durante a cura da resina. Esse padrão de irregularidade foi observado em todas as amostras.





Fonte: Elaborado pelo autor.

3.8 Microscopia eletrônica de Varredura

Além da microscopia óptica confocal, uma excelente ferramenta nas análises de estruturas e morfologias, e com mais alta resolução, pode ser empregada em determinadas classes de materiais. No caso, a microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁵⁵ possibilita imagens superiores à de um microscópio ótico.

O microscópio eletrônico utiliza um feixe focalizado de elétrons de alta energia, os elétrons quando atingem a amostra são desacelerados devido a interação do elétron no átomo, essa interação nos fornece uma série de radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raio-X, entre outros. Essas radiações fornecem informação sobre propriedades da amostra como sua composição, estrutura cristalográfica e topografia de sua superfície.

No MEV, são utilizados a radiação dos elétrons secundários, os quais fornecem informações de alta resolução da topografia da amostra. Para determinar estruturas e orientações de um material são utilizadas informações vindas dos elétrons retroespalhados e para os estudos de analises química da amostra são utilizados raio-X, que são presentes em alguns MEV. O equipamento utilizado é da empresa HITACHI, modelo TM3000⁵⁶, com magnificação de até 30.000 vezes. Este foi utilizado na caracterização das amostras de LA que possuíam a membrana de ovo, sendo este ajustado para uma magnificação de 1000 vezes e tensão de aceleração dos elétrons no modo "*Analy*", normalmente utilizada para amostras que tem pouco brilho e contraste. Este modo de operação torna as imagens mais suaves com pouco ruído. Além disso, foi utilizado a configuração "*reduction mode*", em que temos uma redução da qualidade do vácuo, com o intuito de evitar carregamento de cargas sobre a amostra e assim prejudicar a clareza das imagens, visto que os polímeros não são condutores de carga.

A Figura 3.15 apresenta uma ilustração esquemática de um MEV e seus componentes principais. A fonte de elétrons é basicamente um filamento incandescente cujo elétrons são acelerados pelo anodo que possui uma energia típica de 30k Volts. Em seguida o feixe de elétrons é condensado pelas lentes magnéticas e então passa através da lente objetiva (magnética), a qual é responsável por focalizar o feixe na amostra. Junto da lente estão as bobinas defletoras, responsáveis por efetuar a varredura nos planos X e Y sobre a amostra.

E por fim podemos observar na Figura 5.5 os detectores posicionados de maneira a capturar as radiações resultantes da interação do feixe de elétrons na amostra.



Figura 3.15 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Fonte: Adaptado de Inkson⁵⁵.

4. AUTOMAÇÃO DO EXPERIMENTO

Um caminho natural em qualquer técnica experimental ou experimento em um laboratório moderno de pesquisa é o aprimoramento e a modernização dos métodos e equipamentos utilizados visando um melhor controle dos parâmetros e uma melhora na eficiência de aquisição dos dados almejados. Hoje a grande maioria dos experimentos em um laboratório de pesquisa são assistidos por computador, em alguns casos utilizando softwares dedicados para o controle dos equipamentos e/ou dispositivos de aquisição de dados. Em outras situações, quando essas envolvem situações de pesquisa básica, existe a necessidade de se confeccionar o próprio software e hardware, customizando assim o experimento e aumentando a produtividade e confiabilidade do mesmo. Nesse sentido, um dos principais trabalhos dessa dissertação de Mestrado, foi a elaboração um sistema experimental automatizado para medidas de Laser Aleatório, desde a sua fundamentação até a sua finalização, visando o controle da instrumentação envolvida até a aquisição de dados e a sua análise prévia em tempo real. Primeiramente, um novo sistema automatizado foi idealizado visando agregar diferentes graus de funcionalidades ao experimento de Laser Aleatório (LA). Para isso, a plataforma LabVIEW[™] foi empregada devido à grande facilidade de operação, comunicação com hardwares e fácil visualização gráfica dos resultados e etc.. Este, por si só, já é um ambiente gráfico de desenvolvimento de softwares que fornece uma estrutura modular para o controle e aquisição de dados com uma interface amigável de programação.

Entretanto, devido aos diferentes parâmetros de um experimento de LA e as dificuldades de se reproduzir os mesmos com certa precisão, a automação se faz mais do que necessária e, por isso, precisou ser arquitetada desde os passos iniciais. Todo o experimento foi automatizado e otimizado baseado no tempo mínimo de uma medição de um efeito de LA. Sendo assim, inicialmente foi importante o entendimento dos principais sinais provenientes do experimento de LA e da análise em tempo real de suas características próprias. Antes dessa automação, os experimentos de LA eram executados manualmente de forma a alongar em muito o tempo de medição (horas) e exposição das amostras ao laser de bombeio. Como as principais informações das medições de LA são conhecidas e a sequência natural de obtenção das mesmas também, a automação se baseou nestas informações. Sendo assim, primeiramente, antes de apresentar a automação do experimento, serão descritos os sinais de emissão ótica e a análise matemática utilizada para adquirir os parâmetros necessários na interpretação dos sinais de LA.

4.1. As características espectrais de um Laser Aleatório

O fenômeno de laser aleatório (LA) é observado através da análise dos espectros de emissão que uma amostra qualquer tem ao ser excitada por um laser de bombeio pulsado com alta energia por pulso. Do espectro de emissão de LA em função da energia de bombeio se espera observar dois comportamentos característicos de emissão de LA: o estreitamento espectral da banda de emissão a partir de um certo valor de energia de bombeio; e o comportamento da intensidade

da emissão em função dessa mesma energia de bombeio. Para exemplificar o processo de análise e obtenção dos valores em função da energia de bombeio e obter o visualmente o comportamento de LA na forma gráfica e em tempo real, foi utilizada uma amostra polimérica contendo Rodamina 6G como meio ativo bombeada pelo segundo harmônico (532 nm) de um laser de Nd:YAG pulsado (20 Hz e 6 ns de largura de pulso).

Na Figura 4.1, são apresentados os espectros típicos de emissão do meio ativo Rh6G em função da energia do pulso obtidos durante um experimento de LA, em que é possível observar um crescente aumento da intensidade do pico de emissão em função do aumento da energia de bombeio. Particularmente nesta figura, o efeito de emissão de LA começa a ser evidenciado para os valores de energia de bombeio que estão acima de 90 µJ. Para essas energias de bombeio, se observa o aparecimento de um pico estreio em torno de 560 nm sobreposto, inicialmente, a banda de emissão do corante. Este é amplificado significativamente conforme a energia de bombeio aumenta. Notamos um significativo estreitamento do espectro de emissão e aumento da amplitude da emissão em função do aumento da energia de bombeio.

Para os valores abaixo, tem-se apenas a emissão fluorescente de banda larga de aproximadamente 40 nm, sendo essa a largura típica da fluorescência da Rh6G.

Figura 4.1 – Espectros de emissão de LA em função da energia de bombeio de uma amostra polimérica contendo Rodamina 6G.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros de emissão apresentado na Fig. 4.1, realizamos uma análise matemática e assim determinar os comportamentos espectrais que revelam a existência ou não do fenômeno de laser aleatório na dada amostra. Para isso, foi elaborada uma rotina matemática que analisa cada espectro de emissão individualmente em que são feitos ajustes dos espectros por curvas teóricas do tipo funções Gaussianas. As quais são amplamente utilizadas em medidas de duração temporal de pulsos e de largura espectrais de emissões ou absorções. Com esse ajuste, priorizando o sinal particular de LA, a intensidade de pico (ou a área sob a curva) de cada espectro e também o valor da largura completa a meia altura, descrito como FWHM (*Full Width at Half Maximum*) são quantificados.

Esses dois parâmetros são apresentados em função da energia de bombeio. Os comportamentos típicos resultantes dessas análises dos espectros de emissão do experimento de LA são apresentados na Figura 4.2. O estreitamento da largura de banda espectral da emissão em função do aumento da energia de bombeio é mostrado na Figura 4.2(a). Nesta figura, uma linha tracejada na cor verde é usada como referência para evidenciar o comportamento esperado de um típico LA, no qual o valor da largura espectral da emissão é aproximadamente 40 nm para baixas energias de bombeio, com o aumento da energia podemos observar no gráfico uma diminuição acentuada de aproximadamente 5 vezes no valor da largura espectral, em que o valor final é de aproximadamente 9 nm.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.2(b), temos um comportamento típico da variação da intensidade de um LA com o aumento da energia de bombeio, ou seja, um aumento da intensidade da emissão do LA. Utilizando uma linha verde tracejada como referência, podemos observar a mudança brusca da inclinação da curva de intensidade em torno de 80 μJ, indicando uma mudança de regime de operação. Podemos ver que a partir de um certo valor no limiar (*threshold*) da energia de bombeio (80μJ), a emissão passa do regime de emissão espontânea para o regime de emissão estimulada mais eficiente.

Para exemplificar o processo de como extrair os parâmetros utilizados nos gráficos descritos na Figura 4.2, utilizamos dois espectros de emissão obtidos com valores diferentes de energia de bombeio, também contidos na Figura 4.1. Na Figura 4.3(a), é apresentado o espectro coletado com o laser de bombeio ajustado na energia de 60µJ. A linha vermelha no gráfico representa o ajuste teórico obtido com a função Gaussiana, em que a altura é definida por "h", que corresponde a intensidade máxima de emissão do espectro. Além disso, outro parâmetro é obtido desse ajuste, que caso é a largura total à meia altura, indicada por "FWHM". Para essa energia de bombeio podemos observar que a banda espectral é bem larga, em torno de 44nm, indicando que a emissão continua sendo predominantemente originada na fluorescência espontânea do corante utilizado na amostra polimérica, ou seja, o sistema ainda está no regime de emissão espontânea para essa energia.

Figura 4.3 – Demonstração da obtenção dos parâmetros da largura completa a meia altura (FWHM) e valor máximo de intensidade (h) dos espectros de emissão, através do ajuste de uma função Gaussiana. A linha vermelha representa a função Gaussiana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.3(b) temos o resultado do ajuste matemático para a emissão utilizando a potência de bombeio em 240µJ, podemos observar novamente a função Gaussiana (linha vermelha), que nos retorna um valor para a largura de banda espectral, neste caso mais estreita (9nm), indicando que o sistema está no regime de emissão estimulada.

Essa metodologia, por mais simplificada que seja, ela fornece um bom resultado para ambos os parâmetros que descrevem um LA em tempo real, o que é uma excelente ferramenta para se observar ou não a existência do efeito de LA em uma determinada amostra. Antes da implementação desse método de análise em tempo real, a mesma era feita manualmente, o que retardava o tempo de medição de uma família de amostras. Em outras palavras, eram feitas medidas dos efeitos de LA as cegas até que a análise manual fosse finalizada. Entretanto, é bom deixar claro aqui que um tratamento mais quantitativo a este é executado em todas as medidas a posteriori, para se ter um refinamento dos valores destes dois parâmetros e uma melhor determinação do limiar laser (*threshold*).

4.2. Aparato experimental automatizado

Uma vez entendida a dinâmica de emissão de LA e a melhor sequência de obtenção dos dados, uma automação do aparato experimental pode ser feita visando esta dinâmica. Para o estudo e determinação do fenômeno de laser aleatório, o aparato experimental utilizado apresenta uma configuração instrumental relativamente simples, em que o objetivo principal é verificar se o material apresenta ou não as características típicas de um laser aleatório quando se varia de forma crescente a energia de bombeio. Na Figura 4.4, um diagrama esquemático da nossa técnica experimental de LA é representando, ilustrando a linha principal do experimento e todos os componentes óticos, instrumentos e dispositivos utilizados.

Na grande maioria de experimentos de laser aleatório, são utilizados como fonte de bombeio, lasers de Nd:YAG Q-switched pulsados, no nosso caso, um modelo SLI-20 da empresa Continuum, com comprimentos de ondas fundamental centrado em 1064 nm. Este comprimento de onda é dobrado em frequência por um cristal dobrador de frequência, gerando assim o comprimento de onda de 532nm, o
qual normalmente serve para excitar a banda de absorção do meio de ganho de vários diferentes tipos de corantes orgânicos, inclusive o utilizado nesta dissertação. Esse tipo de laser tem como característica possuir alta energia por pulso, ter pulsos da largura temporal de alguns nanossegundos e apresentar taxa de repetição entre 10 a 20 Hz.

Como primeiro passo da automação da linha experimental, foi visado a um controle e reprodutibilidade da energia do laser de bombeio do laser sob as amostras. Anteriormente, a coleta da energia era feita de forma manual, entre um espectro e outro, interrompendo a medida e aquisição de dados para se aferir o valor da energia de bombeio naquele dado momento.

Para esta automação, foi utilizado um conjunto de componentes ópticos de alta precisão composto de uma lâmina de meia onda centrada em 532 nm e um polarizador de calcita fixo que permitia apenas a passagem da componente vertical da polarização da luz. A lâmina foi colocada em um suporte rotatório, no qual foi adicionado um controle de rotação milimétrico comandado por um computador. O controle de rotação passou a ser realizado por um motor de passo, possibilitando ajustar a energia de bombeio com rapidez, precisão e reprodutibilidade. Isso foi possível através de um módulo de aquisição (DAQ) modelo USB-6008 da empresa *National Instruments*, que intermediou a comunicação entre o computador e o motor de passo.



Figura 4.4 – Diagrama esquemático da linha experimental de laser aleatório automatizada.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez elaborado o controle de potência (rotação da lâmina), a porção do feixe laser transmitido através do polarizador fixo era dividido em duas parcelas com diferentes potências do laser por um divisor de feixe, uma de ~5% e a outra de ~95%. O feixe de menor potência era direcionado para um medidor de potência conectado ao mesmo computador de controle da lâmina. Esta configuração permitia a leitura em tempo real da energia de bombeio incidente sob a amostra, sem a necessidade de interrupção da medida entre espectros. O restante da energia do feixe de laser (~95%) era direcionado e focalizado sobre a amostra através de uma lente convergente de distância focal em torno de 10 cm. É importante deixar claro que nesta configuração, é possível utilizar filtro de intensidade antes da lâmina de meia onda ou após o divisor de feixe. No primeiro caso, o filtro de intensidade é usado apenas para limitar a potência máxima desejada para uma medida, sem que haja necessidade de calibração. Já no segundo caso, a utilização de um filtro de intensidade para diminuir a potência incidente na amostra é muitas vezes necessária. Neste caso, existe um fator de calibração que é um parâmetro que deve ser inserido no software de controle do experimento.

Uma vez sendo possível o controle da energia do pulso de bombeio e a leitura em tempo real da mesma, uma execução contínua poderia ser executada entre dois limites de potência do laser de bombeio, uma mínima e outra máxima, com a resolução em potência desejada pelo operador. Como isso, a evolução do processo de emissão do LA com a potência incidente acontece diretamente durante uma execução do experimento. Por isso, neste caso, era preciso pensar em uma sequência de medição e instrumentação que permitisse a aquisição dos dados durante este processo sem interrupções. Isto foi possível através do uso de um espectrômetro portátil modelo USB-2000+ da empresa *OceanOptics*, o qual estava conectado ao mesmo computador de controle de potência.

Para a otimização da coleta do sinal, proveniente das amostras de LA e dependentes da energia de bombeio, um conjunto de lentes com boa abertura angular foi utilizado para a construção de uma configuração tipo telescópio, em que o foco de uma das lentes se encontrava no plano focal da região excitada da amostra e a outra lente focalizava a luz emitida em uma fibra óptica com núcleo de aproximadamente 1 mm. Esta configuração fornecia uma ótima coleta de intensidade da amostra fluorescente, necessitando, em muito dos casos, a utilização de filtros de intensidade. Este espectrômetro fornece uma leitura espectral que vai desde 180 nm até 880 nm, cobrindo toda a região visível do espectro eletromagnético.

Com essa automação, é possível ao mesmo tempo controlar e ler a potência de bombeio incidente na amostra e coletar os espectros de emissão provenientes da amostra com possibilidade de escolha do número de espectros coletados para uma mesma potência e assim executar uma média deste conjunto, diminuindo o ruído da medida.

4.3. Programa automatizado de aquisição de dados

O software desenvolvido para esse trabalho foi projetado para o controle e aquisição dos dados coletados pelos dispositivos e equipamentos utilizados no experimento. Além da automação dos dispositivos conectados ao experimento, o software possui a funcionalidade de analisar os dados em tempo real

e fornecer ao usuário informações em forma de gráficos onde esses mostram se o material em estudo possui características esperadas de um LA.

isso utilizamos LabVIEW™, uma linguagem visual Para de programação de alto nível desenvolvida pela National Instruments desde 1986, que utiliza programação simples e intuitiva, muito utilizada em empresas para controle, automação de processos, sistemas de testes e medidas. Sua utilização em laboratórios de pesquisa se tornou popular, devido a rápida curva de aprendizado e vantagem de possuir conectividade com diversos dispositivos de aguisição de sinais, instrumentos de bancada, conectividade com equipamentos industrias, dispositivos de controle e monitoramento de alto desempenho, robusto armazenamento dos dados coletados^{57,58}, além de equipamentos utilizados em campo, que fazem uso de diversos tipos de sensores como GPS, barômetros, termômetros, medidores de humidade^{59,60}. Outro recurso interessante é o desenvolvimento de aplicações remotas, em que temos ferramentas fáceis para desenvolver interfaces para monitoramento e controle em tempo real, utilizando a internet como meio de comunicação entre aplicação e periféricos conectados à rede, comumente chamado de WebLab. Com essa tecnologia é possível realizar, por exemplo, experimentos de laboratório a distância^{61,62}, em que o operador utiliza remotamente um computador, tablet ou até mesmo um celular, conseguindo interagir com um experimento a distância, mudando parâmetros do experimento, movendo objetos e câmeras, em tempo real.

Nos dias atuais, o fácil acesso à internet proporcionou o surgimento de novas tecnologias, em que temos os mais diversos tipos de equipamentos conectados a grande rede de computadores. Surgindo a Internet das Coisas (IoT), uma enorme variedade de dispositivos de comunicação e controle destinados a esse tipo de aplicação foram possíveis. Um exemplo desse tipo de tecnologia é a placa de desenvolvimento Arduino. Uma plataforma para desenvolver projetos embarcados de automação na área de eletroeletrônica com conectividade a vários dispositivos de medição, sensoriamento e controle^{63,64}. Além de possuir conectividade com esse tipo de tecnologia, o LabVIEW[™] proporciona total integração com outras linguagens, como por exemplo Python, e ferramentas matemáticas como MATLAB, Maple, Mathematica.

LabVIEW™ é uma linguagem gráfica de programação que utiliza ícones, em vez de linhas de comandos, diferente das linguagens de programação que utilizam linhas de códigos, sendo que cada linha de código determina a sequência de execução do programa. O LabVIEW[™] utiliza programação baseada em fluxo de dados, em que esse fluxo é definido utilizando "linhas" que conectam os ícones e blocos de funções, representando o fluxo dos dados entre os objetos gráficos e determinando a ordem de execução da aplicação, formando uma espécie de fluxograma⁶⁵.

Com LabVIEW[™], temos a possibilidade de construir uma interface destinada ao usuário, utilizando um conjunto de ferramentas e objetos gráficos em que o usuário interage intuitivamente com a aplicação. A interface do usuário é chamada de Painel frontal, na qual podemos adicionar códigos utilizando representações gráficas de funções que servem para controlar os objetos visuais como botões, gráficos, mostradores, LEDs virtuais indicadores, entre outros.

O diagrama de bloco contém os códigos referentes aos objetos gráficos inseridos no painel frontal, além de toda a parte de lógica e estrutural que define o funcionamento do programa. A troca de dados entre os objetos gráficos é realizada utilizando fios com determinadas cores, cada cor indica ou se refere a um tipo específico de forma ou formatação dos dados, por exemplo, as linhas azuis, no fluxo de dados, representam dados numéricos na representação de números inteiros, linhas na cor laranja representam dados numéricos com dupla precisão, e linhas verdes representam dados do tipo lógico (verdadeiro ou falso).

A grande maioria das empresas disponibilizam ferramentas de software que se integram facilmente ao LabVIEW™, possibilitando a conexão de vários equipamentos e dispositivo em um único ambiente de desenvolvimento, são módulos com blocos de códigos chamados de sub-rotinas (SubVIs) de fácil implementação no software em desenvolvimento, muitas vezes as empresas disponibilizam um pacote com programas básicos com exemplos de implementação e utilização do equipamento dentro do ambiente de programação.

4.3.1. Interface Gráfica do Usuário

A programação em LabVIEW™ nos proporciona o desenvolvimento de uma interface amigável com o usuário, utilizando vários objetos gráficos de interação. A Interface Gráfica do Usuário (GUI) foi elabora a fornecer ao usuário controles para configurações iniciais do experimento, e também indicadores e gráficos referentes a informações do andamento do experimento.

Na Figura 4.5, temos a GUI utilizada nas configurações iniciais do experimento. Nessa interface, é definido os parâmetros de aquisição do espectrômetro utilizado na coleta dos espectros de emissão da amostra em estudo. Nos controles indicados pela letra "a" temos o tempo de integração, que é análogo ao obturador de uma câmera, quanto maior for o tempo de exposição do espectrômetro, mais luz estará chegando aos detectores, então teremos um ganho na intensidade do espectro coletado, se o espectro já tem uma intensidade de sinal alta, temos que diminuir o tempo de integração, afim de evitar a saturação dos detectores do espectrômetro.

Outra opção do espectrômetro é a possibilidade de fazer médias, aumentando o número de médias, consegue-se a diminuição dos níveis de ruídos no espectro de emissão. Temos que levar em consideração que quanto maior o número de médias, maior será o tempo de aquisição do espectro. No caso dos experimentos de LA, normalmente são utilizados lasers pulsados para excitar as amostras em estudo, com frequências típicas de 10 e 20 Hz. Então, por exemplo, com o laser ajustado em 20 Hz temos um espectro de emissão a cada 50 ms, utilizando o tempo de integração ajustado em 100 ms, a princípio teríamos dois eventos de emissão ocorrendo nessa janela temporal.

Uma funcionalidade implementada na automação, é o controle automático de potência, veremos mais adiante o sistema mecânico elaborado para esse propósito. Com essa funcionalidade, é possível durante a medida de LA que o software automaticamente incremente o valor da energia de bombeio. Na Figura 4.5, na região representada pela letra "b", vemos a parte destinada ao controle de potência, utilizando botões, os quais o usuário facilmente pode ajustar a potência do laser no nível máximo, intermediário e mínimo. Com relação a leitura de potência em tempo real, a região destacada pela letra "c" apresenta um indicador referente a potência do laser, afim do usuário aferir o valor durante todo o procedimento do experimento. Figura 4.5 – Interface Gráfica do Usuário (GUI), Painel Frontal do programa utilizado para operação do sistema e visualização dos dados. (a) Controles de ajuste do tempo de integração e médias do espectrômetro. (b) Controle da intensidade do laser de bombeio. (c) Indicador da potência do laser de bombeio. (d) Gráfico do espectro de emissão da amostra. (e) Tabela com resumo dos valores retirados do espectro de emissão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico com o espectro de emissão pode ser observado na região destacada pela letra "d", que foi posicionada na parte central da GUI, oferecendo um tamanho amplo do espectro ao usuário, permitindo que o mesmo possa conferir o espectro de emissão em tempo real ao longo do tempo total do experimento. A plataforma gráfica do LabVIEW™ proporciona diferentes funcionalidades, em que é possível interagir com o a mesma, alterando propriedades e customizando a sua aparência, podendo utilizar variados tipos de símbolos e diferentes cores para representar os dados no gráfico. Essa também possui uma ferramenta que permite ampliação em tempo real de uma determinada região do espectro (*zoom*) facilitando sua observação e análise, este tipo de gráfico também possui a opção em ambos os eixos de escalonamento automático (*autoscale*) ou manual, facilitando a visualização

do espectro quando há uma mudança muito significativa na amplitude de intensidade.

Também foi adicionado na GUI uma tabela com informações resumidas extraídas do espectro de emissão, na região representada pela "e". Nessa, temos o valor da integral da intensidade do espectro de emissão, e à amplitude em unidades arbitrárias do valor do pico da emissão. Esses dados são uteis quando há necessidade de testes rápidos para conferir a intensidade de emissão para uma determinada energia de bombeio, por exemplo, entre a potência mínima, intermediária e máxima.

Os dados resumidos são uteis nos procedimentos iniciais, nos quais é necessário um ajuste dos parâmetros do tempo de integração e número de médias do espectrômetro. Primeiramente ajustamos a potência do laser de bombeio no valor máximo, em seguida conferimos os valores no gráfico e na tabela com os valores, então o valor do tempo de integração é ajustado de maneira a evitar a saturação do sinal de emissão. Além disso, são determinadas as regiões espectrais de emissão da amostra, posicionamento e alinhamento da amostra e melhor alinhamento da fibra em relação a luz coletada pelo telescópio.

Na figura 4.6 temos GUI referente a aquisição e tratamento dos dados feitos em tempo real durante o experimento. Podemos observar dois gráficos principais, representados pelas letras "a" e "b", contendo as curvas características do fenômeno de LA explicadas na seção 4.1. Como dito, os dados coletados durante o experimento são analisados em tempo real e então representados nesses gráficos. No caso representado pela letra "a", temos o gráfico com os dados referente ao valor máximo de intensidade de emissão para cada espectro obtido em função do aumento da energia de bombeio. Já o gráfico com os dados referentes ao FWHM dos espectros de emissão em função da energia de bombeio é apresentado do gráfico representado pela letra "b". Ambos, apresentam ao usuário os dados em tempo real, possibilitando verificar rapidamente se a amostra em estudo possui ou não características típicas de um LA. Para escolha do nome do arquivo contendo os dados foi implementado um controle do tipo texto, (letra "c").

Figura 4.6 – Interface Gráfica do Usuário (GUI), Painel Frontal do programa utilizado para operação do sistema e visualização dos dados. (a) Gráfico que fornece em tempo real a curva de intensidade de emissão em função da energia de bombeio. (b) Gráfico que fornece em tempo real a curva de FWHM em função da energia de bombeio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2. Arquitetura do software

O software visa a coleta, análise, arquivamento e exibição dos dados provenientes dos diferentes dispositivos conectados ao experimento. Cada instrumento possui um processo que lida com a conexão, a aquisição e o controle dos dados de maneira paralela, desse modo, temos todas as informações necessárias disponíveis no ambiente de programação.

A estrutura central do software possui um ciclo (*loop*) responsável por realizar a varredura de potência do laser de bombeio, que começa de um valor mínimo e chega até um valor máximo pré-estabelecido nos ajustes iniciais. Dentro desse *loop* central, temos *subloops* ocorrendo paralelamente, coletando os dados de

cada dispositivo e assim atualizando os valores nos gráficos e indicadores na GUI. Todos os botões inseridos na GUI utilizam estrutura de eventos, por exemplo, quando o usuário clica no botão "Salvar", é disparado um evento em que um bloco de programação entra em funcionamento e salva todos os dados coletados no experimento. Utilizar estruturas de eventos é interessante no sentido de um menor consumo de processamento, o processador do computador fica livre executando outras funções de maior prioridade.

O software foi elaborado de forma a salvar os dados em arquivos diferentes, um arquivo contém as medidas já analisadas, utilizando a ferramenta matemática para extrair os valores de intensidade e FWHM, o arquivo contém os dados organizados em colunas: Potência (Watts); Energia (Joules); Valor da amplitude do espectro; FWHM, esses dados são utilizados na confecção dos gráficos apresentados na Figura 4.2. O outro arquivo salvo pelo software contém todos os espectros coletados durante o experimento, estão organizados em colunas, sendo uma coluna para cada espectro e no topo das colunas um rótulo com as respectivas energias de bombeio utilizada.

4.4. Drive de controle do motor de passo

O atual desenvolvimento tecnológico permite modularizar a maioria dos projetos na área de instrumentação eletrônica, existem uma infinidade de módulos que executam funções como, por exemplo, amplificadores, conversores de sinais, drivers para motores, acelerômetros, medidores de temperatura, mostradores de LED, entre outros. Para desenvolver um determinado projeto, temos apenas que escolher o modelo do módulo, e de maneira simples interliga-los. Projetos modulares apresentam muitas vantagens, os módulos apresentam um baixo custo e são de fácil acesso; o tempo de implementação e montagem é bem rápido e simples em comparação ao trabalho que a confecção de placas de circuito impresso leva, considerando sua confecção até a soldagem dos componentes; a manutenção é rápida e simples, a maioria dos módulos utilizam conectores, que facilitam sua montagem e substituição.

Para esse trabalho, foi utilizado um modulo de multifunções da empresa *National Instruments*, modelo USB-6008. Um dispositivo versátil que possui multifunções como conversor de sinais analógicos em digital, conversor digital para

analógico, um barramento com 8 canais digitais de entrada e saída de sinal. Os canais digitais são muito utilizados para controle de dispositivos como, por exemplo, obturador de luz, motores de passo, sinais de referência, entre outros. Entretanto os canais de saída digital não possuem corrente suficiente, por exemplo, para acionar as bobinas de um motor de passo.

Para isso, é necessário a utilização de um modulo de motores de passo, esse modulo fornece corrente suficiente para a energização das bobinas que geram o campo magnético, necessário para movimentar o rotor do motor de passo. O modelo do modulo utilizado é DRV8825, um modulo de baixo custo amplamente utilizado nas impressoras 3D para acionamento de seus motores, esse modulo é uma evolução de drivers de corrente utilizados em outros trabalhos⁶⁶. O modulo permite a utilização de motores de passo do tipo bipolar, com possibilidade de divisão do passo em até 32 vezes, veja a tabela inserida na Figura 4.7. Por exemplo, utilizando os pinos M0, M1, M2, do modulo DRV8825. Com isso podendo utilizar a técnica de micro passos (*microstepping*) e ampliar a melhor resolução com que o motor de passo gira a lâmina de onda do controle de potência do experimento de LA, por exemplo. Além disso, na Figura 4.7, é apresentado o esquema de ligação entre o módulo de aquisição (USB-6008) e o drive de corrente e o motor de passo.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5. Sistema girante da lâmina de onda

Utilizando uma correia dentada acoplada ao motor de passo por uma engrenagem, foi possível controlar com precisão o movimento circular da lâmina de meia onda e assim ajustar a energia de bombeio automaticamente com comandos enviados pelo computador. Com essa implementação é possível ajustar a energia de bombeio com mais rapidez e precisão e conseguir reprodução de valores de energia para estudos em diferentes amostras. O sistema, apresentado na fotografia inserida na Figura 4.8, utiliza um sistema de redução composto por uma polia GT2 de 20 dentes com um furo de 5mm e uma polia GT2 de 80 dentes com furo de uma polegada, no qual foi posicionada a lâmina de meia onda. As polias são conectadas por uma correia fechada GT2 de 6mm de largura. A lâmina de meia onda utilizada é da empresa *Thorlabs*, específica para comprimento de onda de 532nm. O gráfico principal, apresentado na Figura 4.8, mostra uma curva de calibração, obtida em função da rotação da lâmina de meia onda, representada pelo número de passos (definindo o ângulo). A rotação da lâmina combinada ao polarizador fixo proporciona uma curva típica de energia, conhecida pela lei de Malus.



Figura 4.8 – Curva de calibração do sistema de ajuste da energia de bombeio. No detalhe, foto da lâmina de meia onda interligada ao motor de passo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6. Montagem do experimento

Na Figura 4.9, é apresentado uma foto do aparato experimental automatizado e seus componentes óticos e eletrônicos. Os principais componentes óticos foram dispostos sobre uma mesa óptica de alumínio (cor preta) de tamanho 50 cm x 50 cm, podendo o experimento todo ser movido para outro laboratório, visando a utilização de outros tipos de lasers como fontes de bombeio. Além dos componentes descritos a seguir, também é utilizado um notebook, no qual o programa desenvolvido para a realização automatizada de todo o experimento se encontra.

Figura 4.9 – Foto do aparato experimental automatizado e seus principais componentes. A linha verde representa o caminho do laser de bombeio, a linha amarela representa a emissão da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor

O experimento de laser aleatório consiste dos seguintes componentes:

• DAQ National Instruments modelo USB-6008

- Drive de corrente modelo DRV8825
- Motor de passo NEMA 17 modelo AKIYAMA: AK39HY/12-1.8
- Conjunto de polias GT2 80 e 20 dentes
- Lâmina de meia onda (λ/2) @532nm
- Polarizador Thorlabs tipo Glan-Taylor para 532nm
- Divisor de feixe, sendo uma lâmina de vidro de ~5% refletância
- Medidor de potência *Thorlabs* modelo PM100A
- Espectrômetro portátil *Ocean Optics* modelo USB2000+ com fibra ótica e lente colimadora com ajuste horizontal e vertical
- Lente convergente
- Sistema telescópico com lentes de foco 10 cm e 15 cm

O laser de bombeio utilizado é um Nd:YAG pulsado, com taxa de repetição ajustado à 20 Hz, com λ = 532 nm e largura temporal do pulso de ~ 6 ns. O laser está representado na Figura 4.9 por uma linha de cor verde, indicando o trajeto através dos componentes óticos. O laser de bombeio entra no experimento através da lâmina de onda, que esta conectada ao sistema girante controlada pelo motor de passo. Logo em seguida, o feixe do laser passa pelo polarizador fixo, ajustando verticalmente a polarização do laser que passa pelo mesmo. Em seguida é realizada a verificação da energia de bombeio, utilizando um divisor de feixe, que deixa passar 95% da energia e utiliza o restante para a leitura utilizando o medidor de potência. Antes do feixe do laser passar pela lente convergente, temos um suporte de filtros, que tem a finalidade de atenuar a intensidade do laser, se está estiver ainda elevada. O programa de automação possui os dados de calibração dos filtros e assim indicar o valor correto da energia do laser de bombeio sobre a amostra. Por ultimo, a lente convergente faz a focalização do feixe do laser de bombeio sobre a amostra a ser estudada. A coleta da emissão é indicada na Figura 4.9 por uma linha de cor amarela, em que vemos o caminho percorrido pela luz através do telescópio até a fibra ótica, que está conectada ao espectrômetro.

5. LASER ALEATÓRIO em RESINAS POLIMÉRICAS COMBINADAS COM BIOMATERIAIS

Lasers Aleatórios (LA) inspirados em biomateriais vêm despertando grande interesse nos últimos anos, o fenômeno de LA tem sido observado nesses materiais desde os anos 1990^{67–70}. Sendo possível encontrar estruturas aleatórias em diversos materiais na natureza, possibilitando uma extensa gama de aplicações nas mais diversas áreas. Devido as propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade, biomateriais possuem potencial aplicação na área médica, por exemplo, em sistemas implantáveis, deixando claro que esses biomateriais também são promissores para novos meios fotônicos para aplicações tecnológicas. Diversos autores exploraram membranas de biomateriais naturais^{15,71} como cavidades de ressonância para gerar LA ecologicamente corretos e de baixo custo usando produtos e substâncias simples para sua produção.

A membrana da casca do ovo, é um biomaterial natural abundante e subutilizado, constituído essencialmente por fibras proteicas com alta flexibilidade em solução aquosa e possui boa permeabilidade a gases e água⁷². Nos últimos anos, esta tem mostrado ser uma matriz biológica atraente para aplicações na área de cosméticos e farmacêutica. Além disso, mostrou-se eficiente em várias aplicações como: tratamento de artrose; agente cicatrizante em feridas; tratamento de doenças do intestino; agente anti-inflamatório e antioxidante; no controle de bactérias; aplicações em engenharia de tecidos⁷³; em filmes utilizados como embalagens de alimentos⁷³. Liu⁷⁴ mostrou emissão de LA incoerente a partir da membrana da casca de ovo (MCO), a qual foram incorporadas com Rodamina 6G como meio de ganho. Foram utilizadas MCO de galinha, pato, ganso, pombo e codorna, que serviram como estrutura mecânica e também como centros espalhadores para LA⁷⁴. Em seguida Liu, demonstrou um aumento significativo da emissão LA de MCO quando revestidos com nanopartículas⁷⁵. Nguyen usou um método de desidratação para preparar microesferas de clara de ovo de ganso, que foram incorporadas com Rodamina 6G, com microesferas de tamanhos de 20 a 160 µm de diâmetro, essas microesferas atuam como excelentes fontes de laser sob excitação ótica com baixo limiar de laser e fator de alta gualidade⁷⁶.

Nesse contexto, a MCO possui muitas vantagens: (i) é barato, fácil de adquirir e prontamente disponível para uso porque é um lixo industrial e doméstico abundante; (ii) é ecologicamente correto e não tóxico; (iii) é composto por muitas proteínas naturais, incluindo aminoácidos abundantes, portanto, existem muitos grupos funcionais na superfície do MCO, resultando em funcionalização e adsorção; (iv) pode ser facilmente modificado por carbonização e dissolução, o que complementa sua fraqueza química através de várias sínteses^{77–79}.

5.1. Estrutura da membrana do ovo

A MCO é muito interessante do ponto de vista estrutural⁷¹, é composta por três camadas de fibras de alta densidade de 0,7 µm de diâmetro (camada interna) e seis camadas de fibras esparsas de 1 µm de diâmetro (camada externa), formando uma membrana, a qual é bem aderida a parede da casca do ovo. Porém, na região superior do ovo está localizada uma espécie de bolsa de ar, a qual isola um dos lados da membrana da casca. Esse lado, definimos como sendo a camada externa da membrana da casca do ovo (MCOE), e o outro, sendo o lado interno da membrana (MCOI). Para esse trabalho foi utilizado a membrana dessa região, por ser de fácil acesso e manuseio.

Na Figura 5.1, temos uma ilustração da estrutura do ovo de galinha, por exemplo, mostrando a disposição dos elementos internos. Podemos observar na figura que a membrana que envolve o ovo possui um lado que está voltado para a bolsa de ar, e o outro está em contato com a clara do ovo. Ao lado dessa ilustração, temos uma foto real de um uma casca de ovo aviário aberto, indicando a localização da membrana e a bolsa de ar, na parte inferior.

Figura 5.1 – Ilustração das estruturas internas que constituem um ovo aviário, ao lado uma foto real da parte interna de um ovo com indicação da membrana (MCO) utilizada neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa membrana é muito interessante quando observada com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), podemos observar na Figura 5.2 a imagem da MCOE de um dos ovos utilizados por nós nos experimentos de LA que serão apresentados mais adiante. Com amplificação de 500 vezes (escala de 200µm), foi possível observa um emaranhado de fibras com considerável densidade de fibras por área.

Figura 5.2 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da parte externa membrana do ovo (MCOE).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na imagem em destaque na Figura, temos a ampliação de uma pequena região com um aumento de 5000 vezes (escala de 20 µm), em que vemos que a estrutura é completamente desordenada e com cavidades da ordem de alguns micros. Além disso, podemos observar que as fibras apresentam um diâmetro médio da ordem de 1 mícron. Essa estrutura, por si só, sem qualquer alteração, já é um excelente meio espalhador de luz, e isso faz com que esse material obtido naturalmente, seja interessante para estudos e aplicações em lasers aleatórios.

Neste sentido, no sistema que foi estudado nesta dissertação de mestrado, a casca de ovo de galinha, foi a principal matriz de espalhamento de luz que compunha as amostras. Entretanto, esta membrana é maleável e apresenta certa fragilidade quando seca, além de após estar seca, a mesma apresenta enrugamento quebradiços. Sendo assim, é importante o preparo cuidadoso da membrana para experimentos de LA.

5.2. Procedimentos experimentais

Para obter uma amostra de LA em estado sólido que tivesse como centros espalhadores de luz a matriz formada pela MCO, usamos um polímero para revestir a mesma e aumentar sua estabilidade mecânica e durabilidade, bem como propriedades térmicas. Para isso, primeiramente, as cascas de ovo utilizadas, foram obtidas a partir de ovos previamente utilizados para alimentação, os quais forma lavados e secados lentamente à temperatura ambiente, sem nenhum aquecimento. O MCO foi removido lentamente da casca do ovo, purificado e seco em condições ambiente, sem utilização de solventes ou processos químicos mais complexos. Esse processo da obtenção da MCO já torna as mesmas completamente livre de processos de contaminação do ambiente e de utilização de solventes ou métodos químicos agressivos ao meio ambiente.

Outro ponto interessante das MCO é que elas têm estruturas morfológicas diferentes quando se compara a parte interna da membrana com a externa. Isso pode ser facilmente observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas na Figura 5.3.

As imagens mostram estruturas bem distintas, em termos de densidade, estruturas, regiões de vazio e desordem. Além disso, nessa Figura são

apresentados histograma que descrevem a distribuição de diâmetros das nanofibras que compõem a malha da membrana. Várias foram as amostras de membrana estudadas para o LA, e dentro da resolução do equipamento, a maioria apresentou que os diâmetros das fibras na membrana externa da casca do ovo (MCOE) são maiores do que as fibras na membrana interna da casca do ovo (MCOI), o que está em concordância com a Literatura⁷⁷. A camada interna é mais densa e compactada do que a camada externa, e os espaços entre as fibras são altamente porosos. O tamanho dos poros entre as fibras foi medido em aproximadamente 5 µm, o que garante permeabilidade ao gás e à água⁷².

Figura 5.3 – Imagens de MEV e os respectivos histogramas descrevendo os diâmetros de amostras. A linha sólida representa um ajuste com uma função Gaussiana: (a) filme na superfície da camada interna do MCO e (b) filme na superfície da camada externa do MCO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando as diferentes microestruturas da MCO, as amostras foram preparadas por deposição direta da resina polimérica na MCO em diferentes lados; (i) lado interno (MCOI); (ii) lado externo (MCOE). (iii) Amostras também foi preparada sem MCO, denominada "pura". O diagrama esquemático da preparação das amostras é mostrado na Figura 5.4. A resina utilizada na confecção das amostras foi preparada conforme visto no Capitulo 3, e a confecção das amostras se deu depositando uma camada de resina polimérica sobre uma lâmina de microscópio, logo em seguida foi adicionado de forma lenta a MCO sobre a resina, e, por fim, uma outra camada de resina foi depositada sobre a MCO, seguida de uma segunda lâmina de microscópio. Este conjunto foi então submetido a uma luz de ultravioleta (UV) por um período suficiente de 10 minutos. Todas as amostras preparadas apresentaram uma espessura média de cerca de 300 µm. Além disso, é importante dizer que a resina já continha a mesma concentração de Rh6G definida no Capítulo 3, preparadas a partir da mesma mistura inicial, evitando diferenças quanto à concentração do meio de ganho.

Figura 5.4 – Ilustração esquemática da preparação das amostras com utilizando MCO e resina polimérica incorporada com Rodamina 6G. Ao lado a foto das três amostras confeccionadas: pura; MCOE; MCOI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, as membranas foram cortadas em pedaços de 2 cm x 2 cm e separadas para uso posterior. Podemos observar na Figura 5.4, uma foto com as três amostras lateralmente separadas, em que podemos perceber que existe diferentes níveis de transparência entre elas, devido as diferentes densidades das estruturas encontradas na membrana do ovo. É importante relatar aqui que distintos conjuntos de amostras foram preparadas para os experimentos de LA, todos eles sendo preparados para cada bateria. Todos os conjuntos foram elaborados com a mesma concentração do meio ativo. Os experimentos de LA foram executados em distintas amostras e em regiões distintas da mesma amostra.

Para os experimentos de LA nas amostras, executados em diferentes baterias de medidas e dias, foi utilizando como fonte de bombeio um laser Nd:YAG pulsado (20 Hz, 6 ns, λ = 532 nm), que forneceu energia máxima de 10 mJ, equivalente à uma potência média de 200 mW. O laser de bombeio foi focalizado

sobre as amostras utilizando uma lente convergente de 10 cm, e a emissão foi coletada em modo de reflexão a ~45° através de uma fibra óptica multimodo.

Os espectros de emissão das amostras foram coletados utilizando um espectrômetro portátil modelo Ocean Optics USB2000+, que possui uma faixa de medição que vai de 180 - 880 nm com resolução óptica de ~0,5 nm. Para evitar a interferência do sinal do laser de bombeio nos espectros de emissão, foi utilizado um filtro óptico que bloqueia o 532 nm e deixa passar os comprimentos de onda mais longos, no caso o do LA, em torno de 570 nm.

O controle do experimento e a aquisição dos sinais se deu utilizando o sistema automatizado descrito no Capítulo 4, utilizando energia máxima para essas amostras de 80 µJ, muito abaixo da energia fornecida pelo laser de bombeio. O tempo de integração do espectrômetro foi configurado em 100 ms, e 5 médias, sendo que a utilização de médias na aquisição dos espectros de emissão nos garante uma maior qualidade do espectro, no sentido de ter um menor ruido na medida, mas essas médias não alteram o comportamento geral do laser, caso esse tivesse sido obtido sem a mesma. Utilizando essas configurações, as medidas para cada amostra levaram um tempo total aproximadamente 2 minutos, retornando o comportamento em tempo real do efeito nas amostras.

Durante este tempo, a amostra ficou sujeita a 2400 pulsos do laser de bombeio, com energia crescente de 0 a 80 µJ. Após esse tempo, foi verificado a olho nu que as amostras não apresentaram uma degradação da superfície/volume, das MCO e do corante orgânico, para essa energia máxima e quantidade de pulsos de bombeio. Como dito anteriormente no Capitulo 3, a degradação dessa resina e corante orgânico ocorre para energias de bombeio muito superiores a empregada neste estudo.

5.3. Resultados e discussões

Como mencionado anteriormente, as diferentes configurações das plataformas projetadas foram obtidas em uma ordem de deposição diferente: primeiro, o polímero foi depositado na camada interna da MCO; para a outra amostra, o polímero foi depositado na camada externa da MCO. A MCOE é composta por fibras proteicas altamente reticuladas e possui biocompatibilidade e excelente permeabilidade a gases e água⁷², com um diâmetro médio da fibra em torno de 1,1 µm. Já a MCOI é muito mais compacta, e o diâmetro médio da fibra é em torno de 0,8 µm. Outra característica que pode afetar fortemente a emissão do LA, é que a membrana interna é composta por três camadas de fibras alinhadas paralelamente à casca do ovo e a membrana externa composta por seis camadas de fibras, que se cruzam alternadamente em diferentes ângulos. Ao realizar as medidas das camadas internas e externas, utilizando MEV, notamos uma diferença significativa entre essas duas camadas da MCO. Por exemplo, a MCOE possui uma espessura maior em torno de 100 µm em relação a MCOI, o que corrobora o maior número de camadas no MCOE.

Embora o MCOE tenha mais camadas de fibras, o fato de a MCOI não permitir uma boa permeabilidade da resina, torna estas amostras menos transparente, e devido a isso, existe uma maior densidade de espalhadores que o MCOE, o que influencia nos parâmetros do LA. A diminuição da transmitância de luz pelas amostras pode ser notada logo após a polimerização das mesmas, e pode ser facilmente analisada empregando técnicas de espectroscopia de absorção. Os espectros de absorção e, no caso, de transmitância de um conjunto formado pelas três amostras proveniente da mesma solução e solidificadas ao mesmo tempo pela radiação UV são apresentados na Figura 5.5.

Na Figura 5.5(a), são apresentados os espectros de absorção da Rh6G, situados está na mesma região que vai de 450 até 600 nm, indicando que a absorção do corante, largura espectral e posição, não é afetada pela interação com o MCO (sem deslocamento significativo). Por outro lado, é notado que a linha de base para cada um dos espectros é bem distinta. Para amostras sem MCO (linha preta sólida), a absorção para comprimentos de onda maiores que 600 nm é aproximadamente nula, descrevendo a linha de base do experimento nula, pois nem a resina e nem o corante absorvem nessa região. No entanto, nas absorções MCOE e MCOI, ela apresenta um deslocamento para valores maiores que zero na região de comprimentos de onda fora da absorção Rh6G. Este deslocamento indica uma diminuição na luz transmitida através de ambas as amostras, muito mais significativa para MCOI (linha verde sólida). Para MCOE, a transmitância é reduzida para 70% devido aos espalhamentos ocasionados pela MCO, por outro lado, para MCOI, a transmitância é inferior a 1% para comprimentos de onda maiores que 600 nm, indicando um forte espalhamento de luz quando a luz incide primeiramente no lado

interno da MCO. Para estes dois casos, é esperado que o LA induzido em cada amostra apresente parâmetros distintos quanto a amplificação de luz por emissão estimulada.





Fonte: Elaborado pelo autor

Já na Figura 5.5(b), são apresentados os espectros de transmitância de luz, os quais podem ser analisados da mesma forma que os espectros de absorção. Olhando para a região acinzentada, as curvas revelam uma diminuição na transmitância óptica de cada amostra à medida que a densidade de espalhamentos aumenta, da amostra sem MCO para MCOI. Os distintos níveis de transmitância, na região que deveria ser transparente (fora da absorção de Rh6G), refletem a quantidade de luz espalhada pelos MCOs. A linha verde tracejada, que foi multiplicada por um fator de 50, revela a baixa transmitância do MCOI, que é mostrada como uma linha contínua verde próxima ao 0 da transmitância.

Além disso, na Figura 5.5(a), os espectros de emissão de todas as três amostras foram exibidos e mostram em baixas energias de excitação a mesma forma com um deslocamento não significativo entre elas. Este resultado segue os espectros LA mostrados na Figura 5.6, que estão na mesma região espectral. Esses espectros representam as mesmas emissões amostrais na região de pequenas energias de bombeamento, na qual apenas emissão espontânea pode ser observada, caracterizada pelo valor máximo de largura de banda espectral de cerca de ~55 nm (FWHM). Com o aumento da energia de bombeamento até 20 µJ, um pico muito mais estreito de cerca de 8 nm (FWHM), aproximadamente em 580 nm, é encontrado para a amostra MCOI, veja a Figura 5.6(a). O mesmo comportamento é observado para as outras duas amostras. A diferença mais importante entre eles, como mostrado na Figura 5.6(b) e (c), é que a largura de banda foi determinada em torno de 12 nm para MCOE e 11 nm para a amostra sem MCO.

Figura 5.6 – Intensidade de emissão de espectro em função da energia de bombeio para (a) MCOI, (b) MCOE e (c) arquiteturas de amostras puras. A intensidade de emissão aumenta à medida que a energia de bombeio aumenta e o FWHM diminui.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, para melhor análise das características LA das três arquiteturas e comparação entre elas, os espectros de emissão das amostras para cada energia de bombeio foi construído com duas funções Lorentzianas, para simular a emissão espectral total, que é comumente usada para descrever a fluorescência da emissão de corantes como Rh6G. Além disso, a intensidade de emissão de LA foi otimizada em função da concentração de Rh6G (10⁻⁵ M). Em concentrações mais baixas de corante, a eficiência de emissão de LA foi baixa, levando a altos níveis de limiar de LA, o que pode causar degradação do corante. A intensidade integrada e a largura total à meia altura (FWHM) da emissão LA são apresentados em função da energia de bombeio na Figura 5.8.

A intensidade integrada mostra, aproximadamente, o mesmo limiar de energia para todas as arquiteturas com um valor de cerca de $23 \pm 3 \mu$ J, como pode ser visto na Figura 5.7. Nota-se facilmente uma mudança na inclinação das três curvas, pois há um aumento na energia de bombeamento. Além disso, a eficiência de emissão do laser pode ser comparada entre amostras observando cada inclinação distinta. Por exemplo, considerando a energia da bombeio de cerca de 60 μ J, a intensidade de emissão da amostra MCOI é duas vezes maior que a amostra pura (sem MCO) e três vezes maior que a amostra MCOE.

Figura 5.7 – Gráfico da intensidade de sinal integrado de LA da emissão em função da energia da bombeio para as três arquiteturas de amostra (símbolos). As linhas indicam o ajuste linear mostrando a energia limite para cada amostra. Na inserção, é mostrado que o FWHM é estreitado à medida que a energia aumenta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento do estreitamento espectral em função da energia de bombeio é mostrado para a amostra MCOI, na inserção da Figura 5.7. O espectro FWHM foi reduzido de ~56 nm (fluorescência FWHM) para ~8 nm, indicando uma transição para emissão de laser, com um limiar de ~23 µJ. Sob as mesmas condições de excitação, o FWHM muda um pouco, dependendo da plataforma. Por exemplo, o MCO externo foi reduzido para ~12 nm e a amostra sem MCO para ~11 nm, conforme ilustrado na Figura 5.8, que dentro do erro, podem ser considerados equivalentes. Espera-se que a microestrutura MCO leve a mudanças no índice de refração dentro da amostra, alterando o comprimento médio do caminho livre. Além disso, a MCOI apresenta uma menor transmitância tanto para a radiação de emissão quanto para a de bombeio, o que de uma certa forma pode confinar mais radiação de bombeio na área excitada.

Figura 5.8 – FWHM comparativo para as três amostras diferentes em baixa (regime de fluorescência) e alta (regime de laser) energia de bombeio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para se entender a eficiência do LA para cada amostra individual, é importante saber que quanto maior a densidade da fibra, maior a capacidade de dispersão da luz, razão pela qual a intensidade de emissão do LA é maior para a amostra interna. A densidade da fibra foi estimada usando as imagens MEV obtidas para cada uma das amostras contendo MCO. Avaliamos levando em consideração a

quantidade de fibras em uma determinada área e multiplicando-a pela espessura média da fibra e pelo número correspondente de camadas. Com este procedimento, determinamos que a densidade de espalhadores (ρ) para a MCOI, que é de cerca de 2,6 × 10⁹ espalhadores/cm³, e, para a amostra MCOE, de cerca de 5,5 × 10⁸ cm³, dando uma densidade de aproximadamente cinco vezes maior para o MCOI.

Consequentemente, a presença de uma estrutura aleatória e cilíndrica oferece uma condição adequada para propagação e espalhamento da luz. O caminho livre médio de espalhamento (I_s) foi obtido medindo-se a distância média entre dois pontos de espalhamento consecutivos na imagem MEV, podendo ser determinado pela distância média entre as fibras. Encontramos ~2,1 µm para MCOI e ~1,4 µm para MCOE, de acordo com esses valores, nosso sistema pertence a um regime difusivo, determinado por espalhamento Mie, em que o livre caminho médio é da ordem do comprimento de onda. Isso indica que as fibras nas imagens MEV (ver Figura 5.3) são muito menores do que o tamanho total das amostras, mas ainda maiores do que o comprimento de onda de emissão LA.

Portanto, neste caso, a presença de espalhadores influencia as propriedades espectrais e temporais da emissão LA de saída. Devido ao regime de espalhamento, o tempo de interação entre a luz emitida com a amostra é bastante aumentado em comparação com uma amostra sem ou com uma concentração muito baixa de espalhadores⁸⁰. Com base na relação $l_s = (\rho\sigma_s)^{-1}$, o l_s é reduzido com o aumento de ρ ou σ_s^{81} . Com l_s e ρ estimados, verificamos que σ_s entre as duas amostras é apenas 14% diferente, o que indica que a densidade de espalhamento é a responsável pelo melhor resultado obtido na amostra MCOI, que está de acordo com a transmitância das curvas.

Algumas características distintas de cada arquitetura podem explicar as particularidades de cada emissão de LA. Por exemplo, na amostra sem MCO, os espalhadores de luz existentes são gerados no processo de polimerização em que o fotoiniciador contido no sistema é irradiado com luz UV; os monômeros e oligômeros, que são os principais componentes da resina polimérica, começam a formar imediatamente um polímero em rede tridimensional (3D). Durante a cura UV, o polímero pode encolher porque as moléculas individuais ocupam espaços sobrepostos, ou seja, a soma dos volumes livres de moléculas individuais é maior que o volume livre de um polímero formado a partir dessas moléculas individuais,

criando tensões superficiais e internas que formam uma estrutura irregular⁸². Isso, de uma certa forma, cria estruturas internas na matriz que apresentam índices de refração relativamente diferentes, imitando centros espalhadores devido ao processo de reflexão que ocorre na região que existe a mudança do índice de refração.

No entanto, para MCOE, esperava-se uma melhor condição de LA em comparação com a amostra sem MCO por ter diâmetros da camada de fibras de cerca de 1 µm sendo um meio ativo de espalhamento. De acordo com Gang, o diâmetro da fibra guiada determina se a luz pode se acoplar e se propagar ao longo dela⁸³. Quando o diâmetro da fibra aumenta, o modo de luz também cresce, mas devido ao número de camadas para MCOE ser maior, a luz pode se acoplar eficientemente entre duas fibras de polímero paralelas em contato, e os fótons que são emitidos na região excitada podem se difundir, para o volume não excitado circundante e ser absorvidos ali, de modo que a probabilidade de a luz retornar à região excitada diminui. Por outro lado, a excitação da amostra MCOI aumentou a intensidade de emissão do laser. Nesta situação, a luz incidente atinge as camadas de fibras de alta densidade, e o espalhamento múltiplo de luz pode favorecer a emissão estimulada e a inversão populacional sobre as perdas por espalhamento. Essas diferencas na emissão de LA também estão associadas à transmitância das amostras: as camadas de fibra de alta densidade, que não permitem alta transmitância do laser de bombeio quando comparadas às outras duas arquiteturas, ajudam a confinar localmente a energia de bombeio^{30,84}.

Este comportamento é semelhante e já foi relatado anteriormente para outro sistema de fibra sob a iluminação de um laser de bombeio⁸⁵, as moléculas excitadas emitem fótons por emissão espontânea após um determinado tempo. Os fótons emitidos viajam ao longo de caminhos aleatórios e geram emissão estimulada se encontrarem moléculas excitadas ou forem absorvidos. A emissão espontânea inicial será amplificada enquanto ela viajar na região excitada. Para o feixe de bombeamento normal à direção do alinhamento da fibra, o alto espalhamento para frente e para trás redireciona os fótons emitidos para o volume excitado com alta probabilidade. Portanto, uma maior inversão de população e um menor limiar de laser podem ser obtidos no MCOI com menos camadas de fibra, para o MCOE com alta densidade de camada de fibra⁸⁶.

Um problema importante no LA com corantes e um meio de dispersão do hospedeiro é a degradação do LA, que geralmente é relatada^{87,88}. A degradação

da amostra interfere na medição da intensidade emitida e FWHM em função do número de disparos, muitas vezes eliminando a emissão. Em nossas amostras, uma degradação insignificante foi observada após muitos disparos do laser de bombeio a 100 µJ e medido em dias diferentes (bem acima do limite), o que é um resultado importante do uso prolongado da matriz orgânica como componente emissor LA. O revestimento de polímero estende e protege a vida útil do corante. Por outro lado, o LA na MCO sem o polímero apresenta degradação tiro a tiro, inviabilizando a obtenção do espectro de emissão do LA.

5.4. Conclusão

A membrana da casca do ovo demonstrou ser um biomaterial com propriedades adequadas para plataformas de emissão de LA. Para mostrar isso, três amostras de polímeros dopados com corante foram fabricadas: sem MCO, com as camadas internas da MCO como dispersores e também com as camadas externas. As camadas externas e internas da MCO têm propriedades de fibra, como apresentado anteriormente, bem distintas, o que mostrou afetar na transparência das amostras e, com isso, as propriedades de emissão de LA, quando essas fibras da membrana foram usadas como centros espalhadores. As emissões de LA foram obtidas para todas as amostras com largura de linha de emissão menor que 10 nm. No entanto, a amostra excitada na MCOI apresentou uma maior intensidade de emissão em comparação com as outras duas amostras devido às diferentes conformações das fibras entre as camadas da MCO, o que pode aumentar a eficiência do LA apenas pela engenharia cuidadosa das plataformas LA.

6. Conclusões e perspectivas

A automação da linha experimental de Laser Aleatório se mostrou eficiente e funcional. Com ela, foi possível acelerar o processo de medidas de LA, expondo por períodos muito curtos as amostras estudadas. Isso, de uma certa forma, permitiu que os estudos fossem repetidos em baterias consecutivas e na mesma região de excitação pelo laser de bombeio. Além disso, a automação permitiu leituras, em tempo real, das potências incidentes nas amostras e dos espectros de emissão de LA em função dessas potências, o que era feito de forma manual, com muitas interrupções e, em muitos casos, com alterações na estabilidade do laser devido ao longo período das mesmas, inviabilizando certos estudos.

O processo de análise dos parâmetros de LA, em tempo real, ajudou em muito os estudos de distintos sistemas de LA. Essa parte da automação permitiu determinar a potências máximas a serem usadas nos experimentos, evitando degradação das mesmas. Mesmo sem ser uma análise final e refinada, a metodologia empregada foi capaz de revelar as características intrínsecas dos LA, como as curvas de intensidade de emissão e diminuição da largura a meia altura, ambas em função da energia de bombeio. Além disso, nesse processamento em tempo real, foi possível visualizar com uma boa precisão a energia de limiar laser.

Estruturas poliméricas combinadas com membrana de casca de ovo contendo como meio ativo a rodamina 6G foram produzidas por meio da aplicação de radiação ultravioleta, visando a solidificação das amostras, mantendo importantes características como, por exemplo, qualidade óptica, flexibilidade e resistência mecânica. Esta foi usada em combinação com a técnica de LA automatizado para caracterizar os efeitos da adição ou não da MCO na geração do LA. Além disso, devido a constituição da MCO, foi possível observar distintos comportamentos na geração dos LA, sendo que foi observado um aumento da eficiência de emissão laser nas amostras que continham a parte interna da MCO. O laser randômico é promovido pelo espalhamento múltiplo da luz devido aos entrelaçamentos das nanofibras distribuídas aleatoriamente, resultante da própria estrutura natural da MCO.

Como futuros trabalhos, pretendemos utilizar as arquiteturas formadas combinação resina com diferentes meios pela da espalhadores, como nanopartículas, fibras poliméricas obtidas através da técnica de eletro fiação. Essa metodologia permite a mistura de distintos centros espalhadores sem que haja um impedimento quanto ao meio ativo. Além disso, devido a compatibilidade do meio ativo com a resina, pretendemos utilizar diferentes corantes orgânicos como meio ativo para a emissão de LA. A solidificação das amostras, e a ótima qualidade das superfícies permitem a microfabricação a laser de estruturas aleatórias ou periódicas, as quais já estão sendo feitas visando estudos de LA e a alteração/otimização de certas propriedades, como, por exemplo, sintonização do comprimento de onda de emissão e a diminuição da energia de limiar, entre outros.

REFERÊNCIAS

- 1 Paulo, C. et al. Um Presente de Apolo: lasers, história e aplicações*. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v.39, p.1502, 2016.
- 2 Basu, C. et al. Lighting with laser diodes. Advanced Optical Technologies v.2, p.313– 321, 2013.
- 3 Padmanabham,G., Bathe,R. Laser Materials Processing for Industrial Applications. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences** v.88, p.359–374, 2018.
- 4 Ready, J.F. Industrial applications of lasers. p.599, 1997.
- 5 Atezhev, V. v. et al. Laser technologies in ophthalmic surgery. Laser Physics v.26, p.084010, 2016.
- 6 Duarte Gomes, N. et al. Polarization Spectroscopy Applied to Electromagnetically Induced Transparency in Hot Rydberg Atoms Using a Laguerre–Gaussian Beam. **Atoms 2022, Vol. 10, Page 58** v.10, p.58, 2022.
- Vivas, M.G. et al. Femtosecond Two-Photon Absorption Spectroscopy of Poly(fluorene) Derivatives Containing Benzoselenadiazole and Benzothiadiazole.
 Materials 2017, Vol. 10, Page 512 v.10, p.512, 2017.
- 8 Santos, S.N.C. et al. Femtosecond-laser fabrication of magneto-optical waveguides in terbium doped CaLiBO glass. **Optical Materials** v.126, p.112197, 2022.
- 9 Hecht,J. A short history of laser development. Applied Optics, Vol. 49, Issue 25, pp. F99-F122 v.49, p.F99–F122, 2010.
- 10 Lawandy,N.M. et al. Laser action in strongly scattering media. Nature 1994 368:6470 v.368, p.436–438, 1994.
- 11 Abegaõ,L.M.G. et al. Measuring milk fat content by random laser emission. Scientific Reports 2016 6:1 v.6, p.1–4, 2016.
- 12 Tolentino Dominguez, C. et al. Microchip Random Laser based on a disordered TiO₂nanomembranes arrangement. **Optics Express, Vol. 20, Issue 16, pp. 17380-17385** v.20, p.17380–17385, 2012.
- 13 Chen,S.-W. et al. Random lasers from photonic crystal wings of butterfly and moth for speckle-free imaging. Optics Express, Vol. 29, Issue 2, pp. 2065-2076 v.29, p.2065-2076, 2021.
- 14 Zhang,H. et al. Random lasing from Rhodamine 6G doped ethanediol solution based on the cicada wing nanocones. Laser Physics v.26, p.065004, 2016.

- 15 Dias Soares, J.M. et al. Plasmonically enhanced hybrid metalorganic random laser in eggshell biomembrane. **Optical Materials** v.91, p.205–211, 2019.
- 16 Polson,R.C., Vardeny,Z.V. Random lasing in human tissues. Applied Physics Letters v.85, p.1289, 2004.
- 17 Polson,R.C., Vardeny,Z. v. Cancerous tissue mapping from random lasing emission spectra. **Journal of Optics** v.12, p.024010, 2010.
- 18 MAIMAN,T.H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature** v.187, p.493–494, 1960.
- 19 Javan,A. et al. Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture. Physical Review Letters v.6, p.106–110, 1961.
- 20 Patel,C.K.N. Selective Excitation Through Vibrational Energy Transfer and Optical Maser Action in N2-CO2. **Physical Review Letters** v.13, p.617, 1964.
- 21 Schäfer, F.P. et al. ORGANIC DYE SOLUTION LASER. Applied Physics Letters v.9, p.306, 1966.
- 22 Serway, R.A., Jewett, J.W. Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics 9ed. 2014.
- 23 Hecht, J. Understanding Lasers. Understanding Lasers p.59, 2018 doi:10.1002/9781119310693.
- 24 Young, M. Optics and Lasers. Optics and Lasers Springer Berlin Heidelberg, 1992. doi:10.1007/978-3-662-02697-7.
- 25 Kleppner, D. Relendo Einstein sobre radiação. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v.27, p.87–91, 2005.
- 26 Tipler, P.A., Mosca, Gene. Physics for scientists and engineers. , 2003.
- 27 Letokhov, V. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. **Sov. Phys. JETP** v.16, , 1968.
- 28 Wiersma,D. The smallest random laser. **Nature 2000 406:6792** v.406, p.133–135 , 2000.
- 29 Cao,H. Lasing in random media. http://dx.doi.org/10.1088/0959-7174/13/3/201 v.13, , 2006.
- 30 Sciuti,L.F. et al. Random laser action in dye-doped xerogel with inhomogeneous TiO2 nanoparticles distribution. Journal of Materials Science: Materials in Electronics v.30, p.16747–16754, 2019.

- 31 Alves, C.C. et al. One axis guided random laser emission from a glass capillary composite. **Journal of Luminescence** v.211, p.426–430, 2019.
- 32 Wriedt, T. Mie theory: A review. Springer Series in Optical Sciences v.169, p.53–71, 2012.
- 33 Piazza, R., Degiorgio, V. Scattering, Rayleigh. Encyclopedia of Condensed Matter Physics p.234–242, 2005 doi:10.1016/B0-12-369401-9/00648-3.
- 34 Cao,H. et al. Spatial confinement of laser light in active random media. **Physical** review letters v.84, p.5584–5587, 2000.
- 35 Vanneste, C., Sebbah, P. Selective Excitation of Localized Modes in Active Random Media. **Physical Review Letters** v.87, p.183903, 2001.
- 36 So,P.T., Dong,C.Y. Fluorescence Spectrophotometry.
- 37 Fonseca,R.D. et al. Fabrication of zinc oxide nanowires/polymer composites by twophoton polymerization. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics v.52, p.333–337, 2014.
- 38 Otuka,A.J.G. et al. Two-Photon Polymerization: Functionalized Microstructures, Micro-Resonators, and Bio-Scaffolds. Polymers 2021, Vol. 13, Page 1994 v.13, p.1994, 2021.
- 39 Otuka,A.J.G. et al. Bacterial cellulose growth on 3D acrylate-based microstructures fabricated by two-photon polymerization. Journal of Physics: Photonics v.3, p.024003, 2021.
- 40 Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, 1953.
- 41 Thiel,E. et al. Continuous wave dye laser pumped by a HeNe laser. **Optics Communications** v.60, p.396–398, 1986.
- 42 Sorokin, P.P. et al. Laser-pumped Stimulated Emission from Organic Dyes: Experimental Studies and Analytical Comparisons. **IBM Journal of Research and Development** v.11, p.130–148, 2010.
- 43 Schäfer, F.P. et al. New dye lasers covering the visible spectrum. **Physics Letters A** v.24, p.280–281, 1967.
- 44 Tomazio,N.B. et al. Low threshold Rhodamine-doped whispering gallery mode microlasers fabricated by direct laser writing. Scientific Reports 2017 7:1 v.7, p.1–5, 2017.
- 45 Duarte, F.J. **Tunable Laser Optics.** CRC Pr I Llc, 2017.
- 46 Zehentbauer,F.M. et al. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v.121, p.147–151, 2014.

- 47 Brackmann, U. Lambdachrome laser dyes. Lambda Physik, Göttingen, 1994.
- 48 SR499. https://emea.sartomer.arkema.com/en/productfinders/product/f/sartomer_MonomerAcrylates_EMEA/p/sr499/ (2022).
- 49 SR368. https://emea.sartomer.arkema.com/en/productfinders/product/f/sartomer_MonomerAcrylates_EMEA/p/sr368/ (2022).
- 50 Lucirin. , 2022.
- 51 Correa,D.S. et al. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L., 2007 doi:10.1007/s00339-007-4367-0.
- 52 Baldacchini,T. et al. Acrylic-based resin with favorable properties for threedimensional two-photon polymerization. Journal of Applied Physics v.95, p.6072, 2004.
- 53 Christie, R.M. Fluorescent dyes. Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes v.1, p.562–587, 2011.
- 54 ZEISS Axio Imager 2. https://www.zeiss.com/microscopy/us/products/lightmicroscopes/axio-imager-2-for-biology.html (2022).
- 55 Inkson,B.J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods p.17–43, 2016 doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- 56 HITACHI TM3000. https://www.hitachi-hightech.com/us/ (2022).
- 57 Urbikain,G., López de Lacalle,L.N. MoniThor: A complete monitoring tool for machining data acquisition based on FPGA programming. SoftwareX v.11, p.100387, 2020.
- 58 Corti,A. et al. Biaxial testing system for characterization of mechanical and rupture properties of small samples. **HardwareX** v.12, p.e00333, 2022.
- 59 Colle, J.Y. et al. A modular LabVIEW application frame for Knudsen Effusion Mass Spectrometry instrument control. **SoftwareX** v.16, p.100875, 2021.
- 60 Carlson,D.F. et al. An affordable and portable autonomous surface vehicle with obstacle avoidance for coastal ocean monitoring. **HardwareX** v.5, , 2019.
- 61 Bauer,P., Ionel,R. Labview remote panels and Web services in solar energy experiment - A comparative evaluation. SACI 2013 - 8th IEEE International Symposium on Applied Computational Intelligence and Informatics, Proceedings p.263–268, 2013 doi:10.1109/SACI.2013.6608979.
- 62 Lavayssière, C. et al. Laborem Box: A scalable and open source platform to design remote lab experiments in electronics. **HardwareX** v.11, p.e00301, 2022.

- 63 Tomazio,N.B. et al. Desenvolvimento de um obturador de feixe óptico utilizando um disco rígido de computador. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v.40, p.e1307, 2017.
- 64 Haider-E-Karar et al. Solar power remote monitoring and controlling using Arduino, LabVIEW and web browser. 2015 Power Generation Systems and Renewable Energy Technologies, PGSRET 2015, 2015 doi:10.1109/PGSRET.2015.7312240.
- 65 Mohiuddin, T. et al. LabView : Advanced Programming Techniques, Second Edition. LabView , 2017 doi:10.1201/9780849333255.
- 66 Romero, A.L.S. et al. Sistema computadorizado para deslocamento de amostra com motor de passo utilizando o L298: aplicação na técnica de varredura-Z. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 2019 doi:10.1590/1806-9126-rbef-2019-0018.
- 67 He,J. et al. Biofluidic Random Laser Cytometer for Biophysical Phenotyping of Cell Suspensions. **ACS Sensors** v.4, p.832–840, 2019.
- 68 Li,X. et al. Lotus-Leaf-Inspired Flexible and Tunable Random Laser. ACS Applied Materials and Interfaces v.12, p.10050–10057, 2020.
- 69 Xu,Z. et al. Random Lasing from Label-Free Living Cells for Rapid Cytometry of Apoptosis. **Nano Letters** v.22, p.172–178, 2022.
- 70 Mendicuti,E. et al. Random laser emission from whole blood as the active medium. Optics Letters, Vol. 46, Issue 2, pp. 274-277 v.46, p.274–277, 2021.
- 71 Baláž, M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. Acta Biomaterialia v.10, p.3827–3843, 2014.
- 72 Bellairs,R., Boyde,A. Scanning electron microscopy of the shell membranes of the hen's egg. **Zeitschrift für Zellforschung und Mikroskopische Anatomie 1969 96:2** v.96, p.237–249, 1969.
- 73 Shi,Y. et al. Avian Eggshell Membrane as a Novel Biomaterial: A Review. Foods 2021, Vol. 10, Page 2178 v.10, p.2178, 2021.
- Huang, D. et al. Low threshold random lasing actions in natural biological membranes.
 Laser Physics Letters v.13, p.065603, 2016.
- 75 Liu,X. et al. Random laser action from a natural flexible biomembrane-based device. http://dx.doi.org/10.1080/09500340.2015.1136002 v.63, p.1248–1253 , 2016.
- Kryzhanovskaya, N. et al. Egg white based biological microlasers. Journal of Physics D: Applied Physics v.53, p.445104, 2020.
- 77 Park,S. et al. Eggshell membrane: Review and impact on engineering. **Biosystems** Engineering v.151, p.446–463, 2016.
- 78 Choi,M.M.F. et al. An optical glucose biosensor with eggshell membrane as an enzyme immobilisation platform. **Analyst** v.126, p.1558–1563 , 2001.
- 79 Yang,D. et al. Eggshell membrane templating of hierarchically ordered macroporous networks composed of TiO2 tubes. Advanced Materials v.14, , 2002.
- 80 Wiersma,D.S. The physics and applications of random lasers. **Nature Physics** v.4, p.359–367, 2008.
- 81 Murai,S. et al. Random lasing in ballistic and diffusive regimes for macroporous silicabased systems with tunable scattering strength. Optics Express, Vol. 18, Issue 12, pp. 12153-12160 v.18, p.12153–12160, 2010.
- 82 Otuka,A.J.G. et al. Functionalized and microstructured polymeric composites used as gain medium in random lasers systems. **2019 SBFoton International Optics and Photonics Conference, SBFoton IOPC 2019**, 2019 doi:10.1109/SBFOTON-IOPC.2019.8910263.
- 83 Lv,G. et al. Random lasing action generation in polymer nanofiber with small diameters. Laser Physics v.28, p.075803, 2018.
- 84 Sciuti,L.F. Random laser in vitreous matrix with inhomogeneous scatterer distribution and a statistical approach in polymeric nanofiber random laser. , 2020 doi:10.11606/D.18.2020.TDE-15012020-094535.
- 85 Sciuti,L.F. et al. Random laser in dye-doped electrospun nanofibers: Study of laser mode dynamics via temporal mapping of emission spectra using Pearson's correlation. **Journal of Luminescence** v.224, p.117281, 2020.
- Kim,S. et al. Random lasing from structurally-modulated silk fibroin nanofibers.
 Scientific Reports 2017 7:1 v.7, p.1–9, 2017.
- 87 Kim,T.S. et al. Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO2 photocatalysis and photolysis of parathion. **Chemosphere** v.62, p.926–933, 2006.
- Wochnowski,C. et al. UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate).
 Polymer Degradation and Stability v.89, p.252–264, 2005.