UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL

CAMPUS ARAPIRACA

FÍSICA - LICENCIATURA

JOSÉ HÉRICLES TENÓRIO DE ALMEIDA

ESPECTROSCOPIA POR FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE $NdAl_3(BO_3)_4$

ARAPIRACA

2020

José Héricles Tenório de Almeida

Espectroscopia por fotoluminescência de nanopartículas de $NdAl_3(BO_3)_4$

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Física na Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus de Arapiraca.

Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura

Arapiraca

2020

Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Biblioteca Campus Arapiraca - BCA
Bibliotecário Responsável: Nestor Antonio Alves Junior
CRB - 4 / 1557

A447e Almeida, José Héricles Tenório de
Espectroscopia por fotoluminescência de nanopartículas de $NdAl_3(BO_3)_4$ / José Héricles Tenório de Almeida . – Arapiraca, 2020.

37 f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Alagoas, *Campus* Arapiraca, Arapiraca, 2020.

Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura.

Bibliografia: p. 36-37.

1. Laser. 2. Espectroscopia. 3. Terra-Rara. I. Moura, André de Lima. II. Título.

CDU 53

José Hércicles Tenório de Almeida

Espectroscopia por fotoluminescência de nanopartículas de $NdAl_3(BO_3)_4$

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Física na Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus de Arapiraca.

Data da aprovação: 31/07/2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr. André de Lima Moura
Universidade Federal de Alagoas-UFAL
Campus Arapiraca
(Orientador)

Prof. Dr. Jefferson Ferreira da Silva
Universidade Federal de Alagoas-UFAL
Campus Arapiraca
(Examinador)

Prof. Dr. Emerson de Lima
Universidade Federal de Alagoas-UFAL
Campus Arapiraca
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus porque em sua infinita bondade concedeu ao homem o Dom da inteligência, o fazendo capaz de compreender o belo universo que expressar seu imenso amor pelo próprio homem. Somente a Ti louvor e glória eternamente.

Agradeço aos meus familiares que me acompanharam nessa caminhada sendo meu apoio e assistencialismo em todos os momentos felizes e tristes. Minha mãe Maria Eunice, meu Pai Alexandre, meu irmão Everton e minha esposa Janaina que sempre acreditou na minha capacidade. Aos meus colegas e amigos que também me acompanharam nessa jornada, em especial aqueles que estavam mais próximo convivendo todos os momentos do curso sejam nas aflições ou alegria de vivenciar esse belo curso.

Por fim, e não menos importante a todos os professores que me auxiliou chegar neste momento de conquista, os professores do ensino fundamental 1 e 2, no ensino médio e os que na graduação me ajudarão a “mergulhar” nesse mundo de conhecimento que a física pode proporcionar e em especial ao Professor Dr. André de Lima Moura que se dedicou a me orientar no presente trabalho.

“Não busco compreender para crer, mas creio para compreender.”

(santo Anselmo)

RESUMO

O princípio de funcionamento dos lasers está baseado na emissão estimulada de fótons. Atualmente, existem dois tipos de geração da luz monocromática: o laser convencional e o laser aleatório (*random laser*). A diferença entre os dois é que o laser convencional possui cavidade ótica, enquanto que o laser aleatório é baseado em meios espalhadores como nanopartículas de elementos químicos terras-raras que fazem parte da família dos lantanídeos. A espectroscopia por fotoluminescência é usada para analisar a matéria podendo ser no estado sólido, líquido ou gasoso. Para investigar a fotoluminescência de nanopartículas $NdAl_3(BO_3)_4$ usamos um laser semicondutor com o comprimento de onda de 806 nm como fonte de radiação. Na interação do laser semicondutor com as nanopartículas, foi possível obter transições dos íons no estado fundamental para estados de maior energia. Com a relaxação destes íons, observamos a geração de novos comprimentos de ondas.

Palavra-chaves: Laser. Espectroscopia. Terra-Rara.

ABSTRACT

The laser is a physical instrument developed from the emission and absorption of photons. Currently, there are two types of monochromatic light generation: the conventional laser and the random laser. The difference between the two is that the conventional laser has an optical cavity, while the random laser is only based on nanoparticles of rare earth chemical elements that are part of the lanthanide family. Photoluminescence spectroscopy is used to analyze matter in a solid, liquid or gaseous state. To investigate the photoluminescence of $NdAl_3(BO_3)_4$ nanoparticles we use a semiconductor laser with a wavelength of 806 nm as a source of radiation. In the interaction of the semiconductor laser with the nanoparticles, it was possible to obtain ion transitions in the fundamental state for higher energy states. With the relaxation of these ions, the generation of new wavelengths was observed.

Keywords: Laser. Spectroscopy. Rare Earth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tabela Periódica 11
Figura 2 – linha do tempo dos TR 15
Figura 3 – Prisma de Newton 19
Figura 4 – ponto claro de Fresnel 20
Figura 5 – Imagem de Interferência 20
Figura 6 – Onda eletromagnética 21
Figura 7 – Emissão e Absorção 23
Figura 8 – Níveis de energia do átomo 23
Figura 9 – Ao lado esquerdo o engenheiro Theodore Maiman e lado direito o meio de ganho rubi no centro da lâmpada de flash.....25
Figura 10 – Emissão estimulada 26
Figura 11 – Esquema simples da produção de luz laser 27
Figura 12 – Geração do laser aleatório 28
Figura 13 – Ilustração do esquema experimental.....30
Figura 14 – Espectro de luminescência 32
Figura 15 – Diagrama dos níveis de energia atômico 33
Figura 16 – Intensidade do laser 34
Figura 17 – Emissões 34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9

2 BREVE HISTÓRIA DA TABELA PERIODICA 10

2.1 Estruturação da tabela periódica 11

2.2 História das terras raras 13

2.3 As Terras Raras no Brasil 16

3 A NATUREZA DUAL DA LUZ 18

4 PROCESSO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ESPONTANEA 22

5 LASER CONVENCIONAL 25

5.1 Random Laser 27

5.2 Espectroscopia 29

6 METODOLOGIA 30

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES 32

8 CONCLUSÃO 35

REFERÊNCIAS 36

1 INTRODUÇÃO

A ótica é o campo da física que se ocupa em estudar a luz e como ela pode se comportar quando é aplicada em uma determinada situação (HECTH 1998). A história da luz laser – também conhecido por laser – se desenvolve a partir do interesse de vários pesquisadores pela a luz, que alcançou o auge com cientista Albert Einstein quando demonstrou as bases para fenômeno de luz monocromática a partir dos processos de emissão e absorção da radiação. A geração da luz laser convencional trouxe várias aplicabilidades para a sociedade, possui essa denominação – convencional – devido a outra possibilidade de gerar laser, o laser aleatório (*random laser*), baseado em sistemas espalhadores de luz com ganho. Essas possibilidades de gerar a luz laser serão detalhadas posteriormente no presente trabalho.

O laser é um importante fenômeno físico utilizado no cotidiano, além disso, permite realizar análises de determinados materiais seja no estado sólido, líquido ou gasoso com precisão identificando características únicas de um determinado material. A espectroscopia é uma técnica que permite investigar a interação da radiação com a matéria. Essa técnica consiste em incidir radiação na matéria e coletar a resposta luminosa da interação da matéria com a radiação. Para a realização do presente trabalho aplicamos essa técnica, mais especificamente, a espectroscopia por fotoluminescência.

Para aplicação e entendimento da espectroscopia ter êxito se faz necessário a compreensão de alguns conceitos que antecederam o surgimento da espectroscopia. O presente trabalho está organizado em oito capítulos, seguido da Introdução; o capítulo dois apresenta uma breve história da tabela periódica; o capítulo três compreende a respeito da natureza dual da luz. O capítulo quatro abrange o processo de absorção e emissão espontânea; no quinto capítulo será apresentado o laser convencional e, por fim, o capítulo seis com a metodologia, o capítulo sete com os resultados e discussões e oito conclusões.

Os conceitos mencionados acima são discutidos em uma visão física e previamente histórica com intuito de mostrar como se dar a construção e evolução física do desenvolvimento de cada conceito.

2 BREVE HISTÓRIA DA TABELA PERIÓDICA

À medida que o homem foi descobrindo e classificando os elementos químicos percebeu-se a necessidade de um material que pudesse conter informações de todos os elementos químicos encontrados no desenvolvimento da humanidade. A intenção era facilitar o entendimento e o diálogo para o meio acadêmico.

O francês Antonie Lavosier iniciou a busca dessa organização sistematizada dos elementos químicos em uma única tabela, publicando em sua obra *Traité élémentaire de chimie* (tratado elementar de química)[1], uma lista de 33 elementos químicos distribuídos em agrupamentos denominados substâncias: simples, metálicos, não metálicos e terrosos. Inclusive, essa publicação foi o marco para o surgimento da denominação química, anteriormente chamada por alquimia que teve sua origem com os gregos onde se tinham várias crenças, como por exemplo, tudo era compostos de 4 elementos fundamentais (terra, ar, fogo e água) ou existência da pedra filosofal que poderia transformar uma simples pedra em ouro. Com a teoria de Lavosier, vários cientistas passaram a dedicar-se à criação e a organização da tabela periódica.

A teoria atômica de Dalton, que afirmava a existência de uma partícula indivisível e maciça denominada átomo, trouxe para os químicos uma visão que poderia haver uma relação dos pesos atômicos e certas propriedades das substâncias. Em 1829, Johann W. Döberiner realizou alguns agrupamentos de 3 elementos, chamando-os de tríades e observou que quando são organizados pelo peso atômico o segundo elemento pertencente a tríade tem aproximadamente a média do primeiro e terceiro elemento. Porém, não conseguiu chegar a uma tabela aceita no meio acadêmico.

Na busca para sistematizar os elementos, o russo Mendeleiev – professor de química – publicou uma tabela periódica sistematizando os elementos por linhas e colunas, sendo que alguns espaços ficaram vazios. Mendeleiev acreditava que faltava descobrir elementos que possivelmente preencheriam a tabela e, foi justamente o que aconteceu. À medida que novos elementos eram descobertos

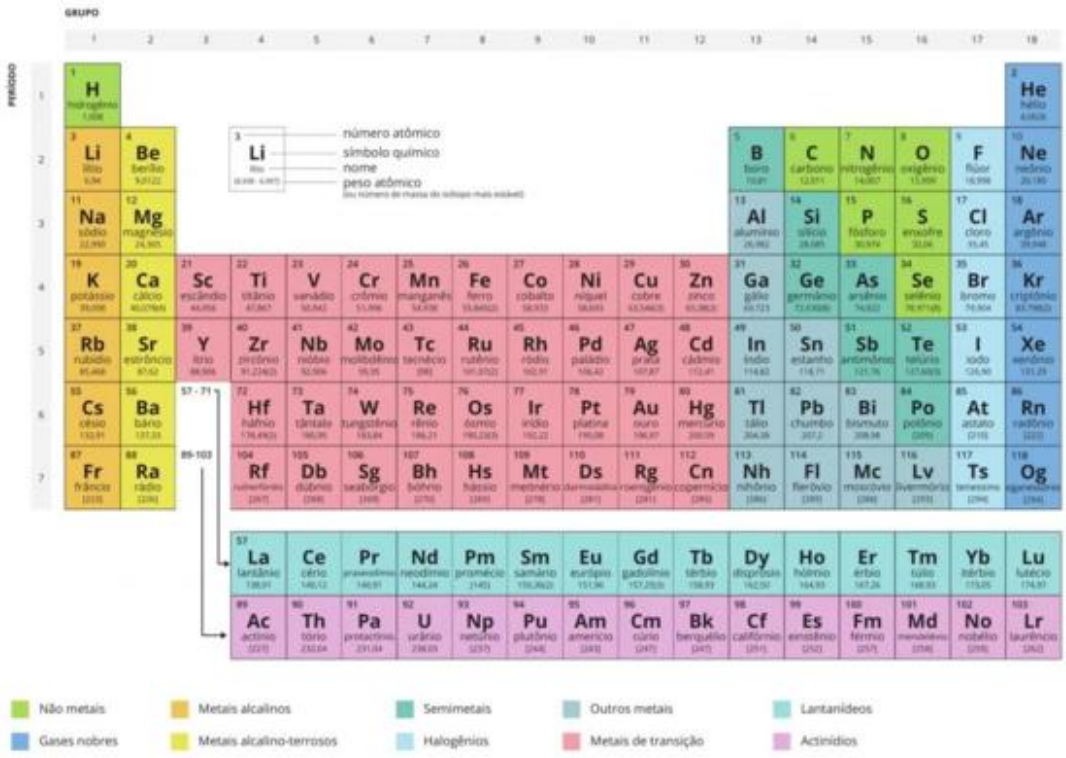
[1] livro publicado em 1789, a obra é considerada o primeiro livro texto de química. Informação fornecida por wikipedia em 30 de novembro de 2018. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Hist%C3%B3ria_da_tabela_peri%C3%B3dica. Acesso em: 01 mar. 2020

foram acrescentados à tabela desenvolvida por ele. Mendeleiev conseguiu ir além, porque ignorou a sugestão de organizar a tabela periódica pelos pesos atômicos, organizando, assim, sua tabela pelo número atômico dos elementos.

2.1 Estruturação da tabela periódica

Incialmente a tabela periódica foi organizada pela massa atômica de cada elemento. Posteriormente, verificou-se que número atômico é exclusivo para cada substância química, ou seja, cada um tem seu número atômico – é quantidade de prótons presentes no elemento – que caracteriza sua “identidade”. Um exemplo disso é o hidrogênio, seu número atômico é 1 e, somente ele tem esse número como mostra a fig.1.

Figura 1 - Tabela Periódica



Fonte: Disponível em: https://www.passeidireto.com/arquivo/69580481/600-px-tabela-periodica-de-2019-webp. Acesso em: 06 fev. 2020

A organização da tabela é distribuída por linhas horizontais e colunas verticais, onde as linhas horizontais são os períodos de 1 a 7 e as colunas verticais são as famílias no total de 18 que se distribuem da seguinte forma: não metais, gases nobres, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, semimetais, halogênios, outros metais, metais de transação, lantanídeos e actinídeos.

Os metais alcalinos são chamados dessa forma, pelo fato de que suas características reagem com facilidade quando expostos a água, além de serem de baixa densidade, moles, muito reativos e eletropositivos. Já o hidrogênio está situado na família dos metais alcalinos, contudo, não é classificado como desta família, sua classificação é não-metais, pois, para arrancar seu único elétron é necessária uma energia maior que as dos metais alcalinos. Os metais alcalinos-terrosos recebem esse nome porque seus elementos eram chamados terras, também tem as características básicas dos alcalinos, tais como: moles, coloridos, reação exposto água, porém não acontece com facilidade e sua eletronegatividade baixa. As famílias dos metais de transição estão dispostas entre 3 e 12, possuem essa nomenclatura devido a sua posição na tabela, na parte intermediária. Eles podem ser divididos em três períodos de transições, sendo o primeiro, os elementos de números atômicos de 21 a 30; o segundo, são os elementos com números atômicos de 39 a 48 e o terceiro, os elementos com números atômicos 72 a 80.

A família do Boro ou dos Aluminóides recebe essa nomenclatura devido aos dois elementos mais abundantes dessa família e simples que são o Boro(B) e Alumínio (Al). Os elementos constituintes dessa família possuem três elétrons na camada de valência exceto o tálio(T). O elemento Carbono (C) dá nome a 14º família da tabela, isto porque ele se destaca por ser o único da família que pode realizar ligações múltiplas com outros átomos de Carbono (C), pois tem o ponto de fusão alto que contribuem para fortes ligações que para romper é necessário uma quantidade alta de energia. Já o Silício e Germânico têm pontos de fusão baixos que contribuem para uma ligação mais fraca, ainda que este também requeira uma energia elevada para romper suas ligações.

A família do Nitrogênio, composta por seis elementos, sendo que somente este é capaz de realizar ligações diatômicas. A 16º família é a do Cologênio, todos elementos são não-metais e o único elemento radioativo dessa família é o polônio. Os Halogênios formam a 17º família, seus elementos são muitos poderosos e até

letais para ser vivos por serem ótimos reagentes. E, por fim, a família dos gases nobres, sua principal característica é a dificuldade de interação com outros átomos.

2.2 História das terras-raras

As terras raras são elementos da tabela periódica da família dos lantanídeos que são constituídas por 17 elementos. Os números atômicos estão entre Z = 57 e Z = 71, sendo os números atômicos do Ítrio 39 e Escândio 21 como mostra a tabela 1 terras raras. O termo Terras-Raras (TR) não define com êxito estes elementos, visto que, o termo “terras” tem sua origem no fato que os elementos que não se conseguia isolar eram designados de óxidos e, o termo raras, não se refere à escassez do elemento. Porém, atualmente se sabe que na crosta terrestre possui abundancia as TR. Os elementos mais raros entre os 17 são Túlio e Lutécio, são mais abundantes que a prata. Este termo representa a dificuldade e complexibilidade de conseguir fazer a separação e identificação dos elementos.

Tabela 1 - Terras Raras

Elementos	Números atômicos
Lantânio	57
Cério	58
Praseodímio	59
Neodímio	60
Promécio	61
Samário	62
Európio	63
Gadolínio	64
Térbio	65
Disprósio	66
Hólmio	67
Érbio	68
Túlio	69
Itérbio	70
Lutécio	71
Ítrio	39
Escândio	21

Fonte: O autor (2020).

A descoberta desses 17 elementos terras-raras perdurou um certo tempo, precisamente cerca de 160 anos. O ponto de partida é em 1787, quando o mineralogista amador, Carl Axel Arrhenius, descobre um novo mineral e o batiza com de itérbita, devido a um vilarejo da cidade de Estocolmo, na Suécia. Como aponta SERRA; LIMA; SOUZA FILHO (2015):

> [...] normalmente atribui-se o início da química das TR a Carl Axel Arrhenius, um então tenente de artilharia sueco que atuava como mineralogista amador, descobrindo, em 1787, um mineral negro de alta densidade nas proximidades de Ytterby, vila distante 30 km de Estocolmo, na Suécia. Esse mineral foi batizado de iterbita (ou “pedra de Ytterby”) em homenagem à localização de sua descoberta e passou a ser analisado, em 1792, pelo químico finlandês Johan Gadolin, considerado o pai da química das TR. (SERRA; LIMA; SOUZA FILHO, 2015, p. 249-250)

Um ano depois, esse elemento passou a ser investigado por Johan Gadolin – químico finlandês – que conseguiu realizar a separação do mineral e, consequentemente, percebeu que o itérbia era uma terra que tinha algumas características da alumina (que é um composto químico de alumínio, oxigênio e óxido de cálcio). Anos depois, Anders Gustaf Ekeberg confirma a hipótese de Gandolin, afirmando uma nova terra, sugerindo o nome ítria. Anders identifica, ainda, um outro elemento, berílio que já era conhecido, constando que o ítria é uma mistura de óxidos de dez outros elementos.

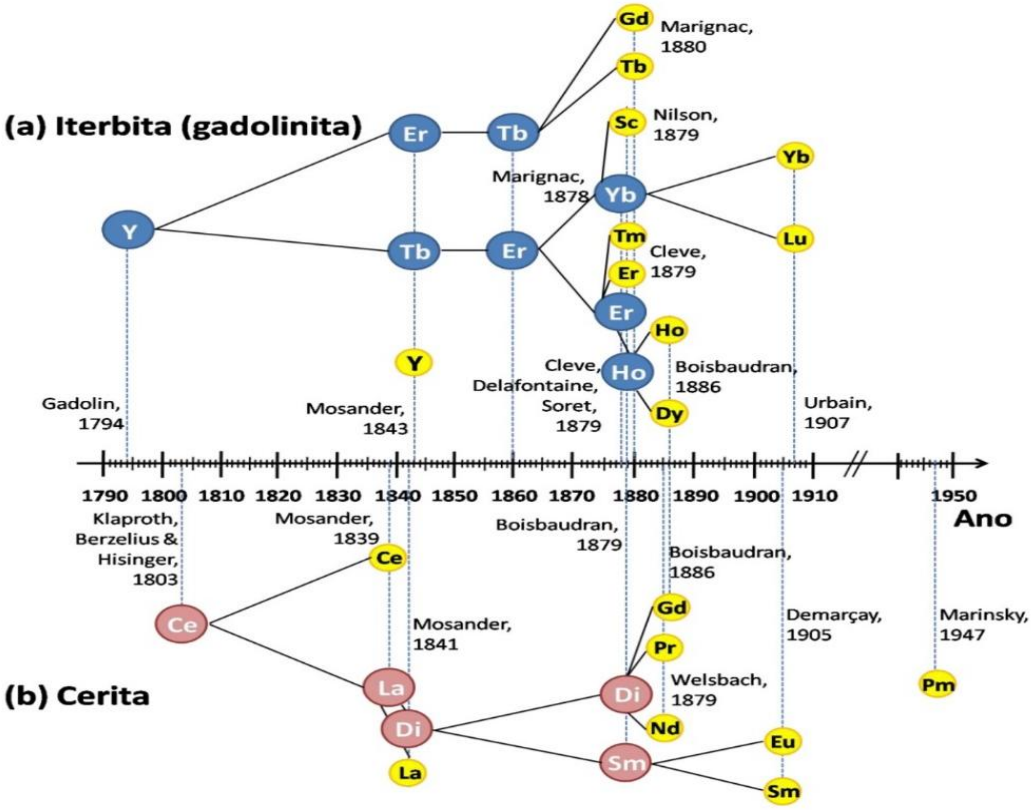
Amostras de ítria foram enviadas para dois grandes analistas de mineral da época, o alemão Martin e o sueco Jöns Jacob. Em 1803, Martin identifica uma nova terra que aquecida obtém uma cor parda e outras característica que se diferencia da ítria, propondo que seja chamada de ocrita. Ao mesmo tempo na Suécia, Hisinger e Berzelius também constata na ítria um novo elemento que foi batizado de cerita ou cério. Após a descoberta do cério, Mosander identificou um uma nova terra elementar que denominou de lantana, posteriormente Mosander percebe que a mesma lantana é formada por uma mistura de óxidos que chama de dídimia.

Três décadas mais tarde, o francês Paul Emile, detectou uma nova terra que a chama de samaria para homenagear um cientista russo. O químico austríaco Welsbach, analisando a mistura de dídimia demonstra que era composta de dois elementos identificados como praseodímio e neodímio. O último TR das terras céricas a ser descoberto é nomeado como európio pelo químico Demarçay. Monsander, continuando suas análises do terras raras depois da descoberta de

lantânio, consegue também encontrar novos elementos no ítrio constatando três óxidos na formação do ítrio, sendo um incolor, outro róseo e um amarelado. O óxido incolor permanece o nome ítrio, o róseo de térbio e o amarelado de érbio, nomenclaturas que permanece até atualidade.

Os cientistas Marignac, Teodore e Nilson continuam as análises do térbio e érbio, concluindo que essas terras são formados por vários elementos TR itérbio, hólmio, escândio, túlio e lutécio (que é o último oxido natural a ser descoberto em 1907 por Georges Urbain), “No caso das terras ítricas, os nomes dados às TR desse grupo são predominantemente alusões a localizações geográficas.” (SERRA; LIMA; FILHO, 2015, p. 253) com exceção apenas, de Gandolin recebe essa nomenclatura em homenagem Johan Gandolin e deprósio que tem origem grega que significa difícil. O último das terras raras a ser identificado, foi promécio que é formado devido decaimento de urânio e de alguns isótopos do európio. A figura 2 mostra um infográfico da trajetória histórica das descobertas das terras raras como já foi mencionado nessa seção.

Figura 2 - linha do tempo dos TR



Fonte: Serra; Lima; Souza Filho (2014).

2.3 As Terras Raras no Brasil

Segundo Filho e Serra (2014), o Brasil foi um dos principais fornecedores de terras raras por meio da monazita por volta de 1885. Entretanto, não existia nenhuma via lucrativa para o país porque esse mineral era retirado de praias dos estados Bahia e Espírito Santo, retiravam areia das praias com o pretexto de os navios não podia voltar vazios para seus respectivos destinos da Europa e/ou EUA. Os países mais beneficiados com a Monazita eram Alemanha e Áustria. Em 1914, o Brasil perde sua liderança em fornecimento dos TR para Índia, ainda assim, continua sendo importante tanto para o fornecimento das terras raras quanto à sua extração, separação e obtenção de óxidos com pureza de 99%.

Durante anos, as terras-raras eram apenas curiosidade para os cientistas estudarem em laboratório e, além disso, o que dificultava as aplicações eram as dificuldades de separação dos elementos. Com o passar do tempo, uma das primeiras utilizações das TR foram em manta de lampião a gás e isqueiros. Atualmente as aplicações são vastas em vários setores, como mostra a tabela 2.

Tabela 2 - Aplicações das terras-raras

Catálise Automotiva	**Ce, La, Nd e Pr**
Craqueamento de Petróleo	La e Ce
Vidros	Ce, La, Nd e Pr
Polimentos	Ce, La e Pr
Ligas para bateria Ni-MH	Ce, La, Nd, Pr, e Sm
Ímãs permanentes	Nd, Pr, Dy, Gd, Tb e Sm
Luminóforos	Ce, Y, La, Eu, Tb e Gd
Cerâmicas de alta resistência e dielétricos	Y, La, Ce, Nd e Pr

Fonte: O autor (2020).

É relevante para este trabalho o destaque para o íon *Nd* devido ser o material dopante do nosso nanocristais. O íon trivalente Nd^{3+} é o mais utilizado atualmente para ação da emissão lasers em materiais hospedeiros facilitando o bastante a emissão laser que ocorre até mesmo em temperaturas ambientes, segundo a autora CARREÑO(2016) O interesse no íon de Nd^{3+} vem do fato dele apresentar um

sistema de quatro níveis de energia quando é inserido num cristal ou em uma matriz vítrea.

Os sistemas dopados com neodímio absorvem em torno de 800 e 880nm e as transições de emissão são em 1060nm e 1340nm.

3 A NATUREZA DUAL DA LUZ

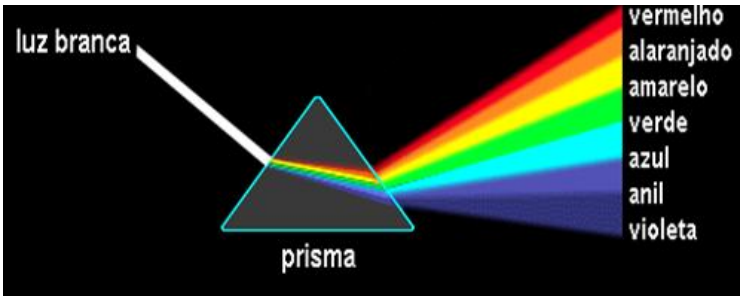
Desde os primórdios da história da ciência, o homem sempre buscou compreender o que é a luz, mais precisamente, qual a sua natureza. Alguns registros apontam que no ano 500 a.C., já existiam teorias de alguns pensadores que buscavam entender a luz. Tales de Mileto formulou o pensamento que buscava entender a capacidade de enxergar, afirmando que devido algumas partículas, emitidas pelos objetos, ao chegarem nos olhos do observador, a imagem era gerada.

> [...] as primeiras teorias sobre a luz datam do ano 500 a.C.,1 os filósofos gregos já tinham conhecimento que a luz provinha de um fonte luminosa e acreditavam que tal fonte luminosa (chama) também existia dentro dos olhos. (SERRA; LIMA; SOUZA FILHO, 2015, p. 243)

Com a evolução da ciência os cientistas começaram a buscar uma compreensão da natureza da luz de maneira mais formal. O cientista inglês, Isaac Newton formulou e provou a sua teoria sobre a luz, quando realizou o experimento em um quarto escuro que tinha apenas um pequeno orifício para passagem da luz branca que em seguida incidia em um prisma essa luz, ao sair do prisma já não era branca, mas de várias cores, ou seja, a passagem da luz pelo prisma casou uma decomposição da luz e essas cores são justamente as que formam o arco-íris. E, colocando outro prisma Newton observa que voltava para luz branca.

A explicação para essa decomposição é devido ao desvio que a luz sofre quando incide no prisma e ao sair também sofre outro desvio, a este fenômeno do desvio da luz Newton denomina de Refração. Continuando seus estudos da luz, conclui que a natureza da luz é corpuscular, pequenos pacotes de luz que se propagam em altas velocidades em linha reta esta teoria é aceita por todo corpo acadêmico da época. Dessa forma, Newton demostra que a composição da luz branca não é somente de a cor branca, mas formado por um conjunto de outras cores como mostra fig.3.

Figura 3 - Prisma de Newton

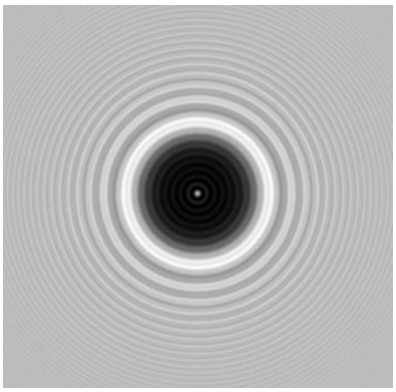


Fonte: Disponível em: http://profbiriba.blogspot.com/2012/02/aula-o-artigo-de-isaac-newton-1672.html. Acesso em 25 fev. 2020.

Anos mais tarde, uma nova teoria sobre a natureza da luz, formulada por Christiaan Huygens, considera a luz como uma onda e, consequentemente, possuem as características de propagação da onda. No entanto, com a grande credibilidade de Newton (por meio de sua publicação, o *Principia* e outros trabalhos), a teoria de Huygens não é aceita. Após 123 anos, Young retorna com a teoria ondulatória da luz, buscando demonstrar o fenômeno de interferência, porém, não obtém êxito.

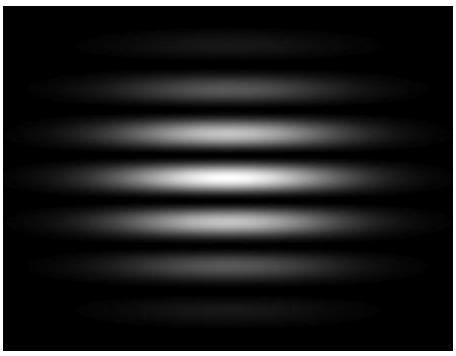
“Fresnel, que acreditava na teoria ondulatória da luz, submeteu um à artigo Academia Francesa de Ciências no qual descrevia seus experimentos com a luz e os explicava usando a teoria ondulatória.” (HALLIDAY,2016, p. 250), colocando um fim na disputa entre Newton e Huygens, pois em seu experimento demostra o fenômeno de Difração da luz, que acontece com uma onda ao encontrar um obstáculo, formando pequenas flexões no momento em que passar pelo mesmo, ou alargamento ao passar por orifícios e fendas. O fenômeno de difração com a luz resulta em uma figura de interferência como demostra a fig.4 do ponto claro de Fresnel, essa figura de interferência é formada por máximos e mínimos. Os máximos são os pontos de interferência construtiva, isto é, onde observa a luz; já os mínimos são os pontos de interferência destrutiva, caracterizados por pontos escuros da figura de interferência como é mostrado na fig. 5. O fenômeno de Difração acontece com a luz monocromática, isso ocorre quando o comprimento de onda é comparável com o objeto.

Figura 4 - ponto claro de Fresnel



Fonte:Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Difra%C3%A7%C3%A3o#/media/Ficheiro:Poissonspot_simulation_d2mm.jpg. Acesso em: 25 fev. 2020

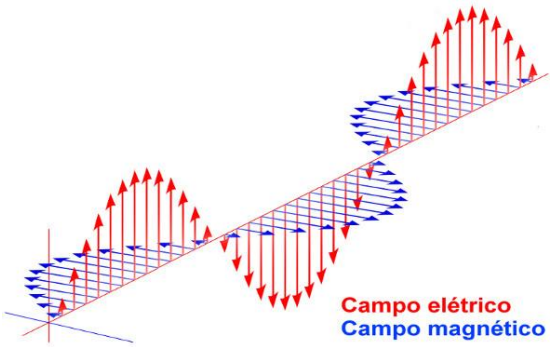
Figura 5 - Imagem de interferência



Fonte:Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Difra%C3%A7%C3%A3o#/media/Ficheiro:Double_slit_sim.Aulated.jpg. Acesso em: 25 fev.2020

A teoria da natureza ondulatória da luz ganha ainda mais força com James Clerk Maxwell que consolidou o eletromagnetismo em 4 equações, estas são denominadas as equações de Maxwell. Usando suas equações ele demonstra a equação de onda para luz e que essa onda é formada por duas componentes – campo magnético e elétrico – sendo perpendiculares entre si e a direção de propagação (ver fig.6). Mostrando que existe um espectro eletromagnético o qual o experimento do prisma de Newton decompondo a luz branca corresponde a faixa do espectro eletromagnético visível, que os olhos humanos são capazes de ver. Além disso, Maxwell consegue calcular, teoricamente, a velocidade de propagação da luz no vácuo, tornando esquecida a teoria corpuscular da luz de Newton.

Figura 6 - Onda eletromagnética.



Fonte: Disponível em: https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/fisica/ondas-eletromagneticas.htm. Acesso em: 26 fev. 2020

Com o nascimento da física quântica traz junto o renascer da natureza corpuscular da luz, Max Karl Ernst Ludwig Planck tem êxito ao explicar o fenômeno da radiação espectral do corpo negro, quando considera que a energia irradiada não é contínua, mas quantizada em pequenos pacotes de energia, onde cada um contém uma energia dado pela equação 1, sendo h a constante de Planck e v a frequência. Albert Einstein explica o efeito fotoelétrico, que ocorre quando uma luz monocromática, com uma frequência específica, incide em uma placa metálica arrancando elétrons, esse fenômeno é resultado da colisão entre fótons e elétrons. Afirmando, assim, que a natureza da luz é formada por pequenos pacotes de energia chamado de fótons.

$$E = hv, \qquad (1)$$

Portanto, a física quântica determina que a luz em alguns fenômenos se comporta como ondas e em outros como pequenas partículas, mas nunca com as duas naturezas em único um único fenômeno. Dessa forma, a luz tem uma natureza dual, podendo se comportar como onda ou corpuscular, a depender do fenômeno.

4 PROCESSO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ESPONTÂNEA

Para uma melhor compreensão do processo de absorção e emissão de um fóton, é necessário entender a estrutura do átomo. Os gregos acreditavam na possibilidade de uma partícula indivisível (nomeado por eles de átomo), isto é, pegando uma pedra e quebrando-a até chegar ao ponto que não poderia mais ser partida, é possível encontrar a partícula indivisível. É a partir desse pensamento dá início à compreensão do átomo.

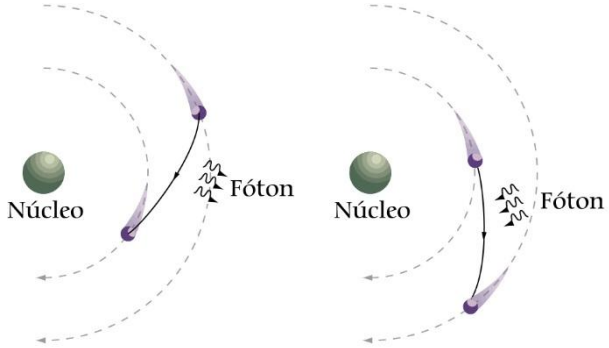
A primeira caracterização científica para a ideia de átomo se deu com o cientista John Dalton, que considerou o átomo como uma esfera massiva, caracterizando-o como a menor parte da matéria, indestrutível, massa inalterável e dimensões inalterável. Após Dalton, o físico Joseph John Thomson, realizando um experimento com raios catódicos, introduz um novo conceito para o átomo, afirmando que o átomo é uma esfera de carga positiva e “recheada” de cargas negativas, este modelo ficou conhecido como pudim de passas por causa da semelhança.

Rutherford elabora um novo modelo de átomo, afirmado que o átomo não é uma esfera massiva, sua grande contribuição foi determinar que um núcleo constituído apenas de cargas positivas e elétrons em volta, que realizam um movimento orbital, este modelo é semelhante ao modelo planetário, onde os planetas realizam o movimento circular orbital em torno do sol. Entretanto, existe uma falha nesse modelo, porque uma carga elétrica acelerada emite energia e à medida que esta energia fosse sendo liberada a orbita do elétron diminuiria, não permitindo a realização de um movimento circular, mas um espiral, provocando uma colisão com núcleo, o que ocasionaria em um colapso do átomo e, consequentemente, não existiria nenhuma forma de matéria.

O físico dinamarquês Niels Bohr, corrige a falha de Rutherford expondo que quando o elétron se mantém em uma única órbita, realizando movimento, não libera nenhuma energia, o elétron emite energia quando muda para uma orbita, ou seja, o elétron se encontra uma orbita mais afastada do núcleo e muda para uma mais próxima causando a emissão de fóton e quando sai da órbita interna para uma afasta do núcleo absorve um fóton, como demostrado na fig.7.

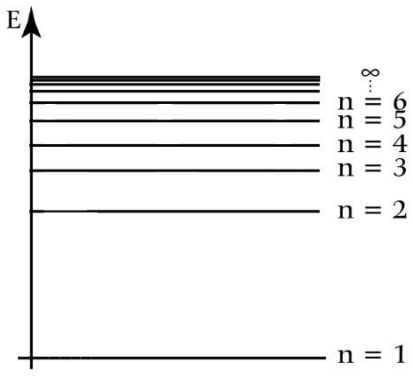
No processo de emissão e absorção de fóton fica claro que o átomo não é formado apenas por uma órbita, mas por infinitas órbitas e cada uma determina um nível de energia, como mostra a figura 8. Dessa forma, quanto mais distante for a órbita que o elétron se localiza no átomo, maior seu nível energético, assim como, quanto mais próximo, menor o nível de energia. Além disso, quando o elétron se localiza na órbita próxima do núcleo, determina que está no seu estado fundamental de energia e nas orbitas afastadas, no seu estado excitado.

Figura 7 - Emissão e Absorção



Fonte: Bagnato (2001).

Figura 8 - Níveis de energia do átomo



Fonte: Bagnato (2001).

Vale ressaltar que para as explicações posteriores, a compreensão do átomo de Bohr já é o suficiente. Embora o átomo de Bohr não seja utilizado atualmente pela Física Quântica.

5 LASER CONVENCIONAL

A palavra Laser é abreviação da sigla inglesa "light amplification by stimulated emission of radiation" (amplificação da luz por emissão estimulada de radiação). A primeira luz laser a ser produzida foi em 1960 pelo engenheiro norte-americano Theodore Maiman (MAIMAN 1960), usando como meio de ganho um rubi e uma lâmpada de flash como uma fonte externa de energia como mostra a figura 9.

Figura 9 - Ao lado esquerdo o engenheiro Theodore Maiman e lado direito o meio de ganho rubi no c
lâmpada de flash.

Fonte: Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S180611172017000100602&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 02 mar. 2020.

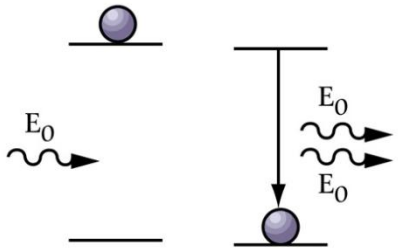
Na produção da luz laser é importante destacar três processos absorção e emissão espontânea, como apresentada anteriormente e, o terceiro processo a emissão estimulada, que acontece quando o elétron está no seu estado de energia excitado que é instável, dessa maneira, ele tende a voltar para seu estado estável de energia, isto é, o estado fundamental. Por si só, o elétron pode realizar essa transição, porém levará um longo período de tempo, para que essa transição ocorra em um tempo reduzido, é necessário ajuda de um agente externo que é o próprio fóton.

Então, o fóton interage com elétron no estado excitado, fazendo-o realizar a transição para o estado fundamental. Nessa transição o elétron libera um novo fóton

que é idêntico ao que interagiu com elétron como mostra a figura 10; esses dois fótons idênticos interagem com outros dois elétrons que emitem dois fótons idênticos aos dois e, assim sucessivamente, chegando a uma quantidade enorme de fótons idênticos e com mesmo comprimento de onda.

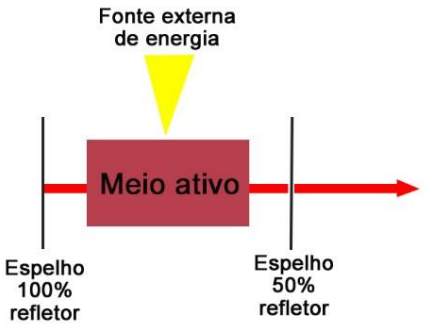
A montagem do laser consiste em três partes básica que são fundamentais para seu funcionamento como mostra na figura 11. A primeira parte, o meio de ganho, pode ser líquido, gasoso ou solido que concentra os átomos do sistema; a segunda é a fonte externa de energia que interagem com os átomos, os excitando, nesse momento se tem mais átomos excitados (tal processo é denominado inversão de população), no decaimento do primeiro elétron libera um fóton que interage com outro elétron no estado excitado, acontecendo a emissão estimulada. E, a terceira parte do laser é a cavidade ótica, formada por dois espelhos tipicamente (isso não é uma regra) usa-se uma configuração que consiste de um totalmente refletor e outro apenas ≈90% refletor, parte dos fótons incide no espelho que reflete 100% realimentando o sistema e outra parte incide no espelho que reflete 90% permitindo parte dos fótons voltar para o sistema, o realimentando, e outra parte passando para fora do sistema formando a luz laser como mostra a fig.11.

Figura 10 - Emissão estimulada.



Fonte: Bagnato (2001).

Figura 11 - Esquema simples da produção de luz laser.



Fonte: O autor (2020)

As características do laser são: luz monocromática[9] (na realidade é quase monocromática), porque todos os fótons são idênticos, formando apenas um comprimento de onda, contrário à luz branca que é formada por vários comprimentos de onda; direcional, pois, é possível direcioná-la para único ponto (outra diferença da luz branca que se espalha); alta potência, por ser constantemente realimentada e, por último, coerente.

Por fim, o desenvolvimento do laser foi de extrema importância para o desenvolvimento tecnológico, em diversas áreas, desde aplicações em comunicação usando fibra ótica, em cirurgias médicas, em equipamentos eletrônicos e tantas outras aplicações.

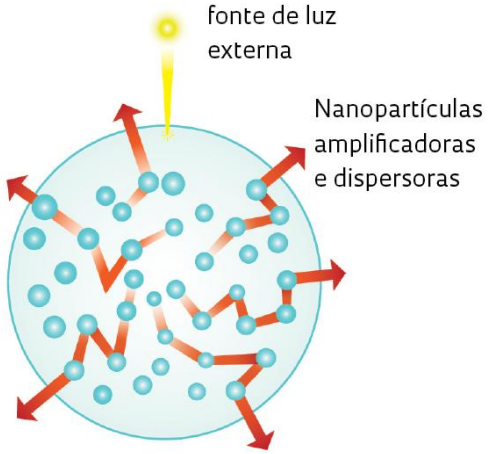
5.1 Laser aleatório (*Random Laser*)

O físico Letokhov (LETHOKOV 1967) propondo a amplificação da luz em meio desordenado, desde que o caminho médio que a luz percorre entre dois eventos de dispersão consecutivos no interior da amostra chamando de caminho livre médio, seja menor que o comprimento da amostra. A equipe de Lawandy (LAWANDY 1994), usando um corante como meio de ganho adicionando partículas de terras raras, observam características semelhantes na emissão de radiação do laser convencional principalmente quando se aumentava a energia de bombeamento, obtendo o estreitamento do pico de emissão semelhante no limiar da luz laser convencional.

> [...] Lançaram um artigo considerando a possibilidade de amplificação de luz em um meio não coerente, ou seja, diferente do laser convencional onde o arranjo do meio ativo é demasiadamente estável dentro de sua cavidade óptica, evitando ao máximo as perdas por espalhamento por exemplo, ele propôs que essa mesma amplificação que ocorria no laser convencional pudesse ocorrer também em um meio aleatório. [...] Lawandy e sua equipe, demonstraram que um meio de ganho(corante) disperso em uma amostra do tipo líquida na ausência de uma cavidade ressonante e ao ser adicionado partículas espalhadoras (TiO_2), se mudava consideravelmente a natureza da radiação emitida por esse mesmo meio de ganho. (DANTAS, 2018, p. 30-31)

O *Random Laser* ou Laser aleatório é outra forma de gerar luz laser, a diferença que nesse sistema não se usa cavidade ótica como no laser convencional (NOGINOV 2006). A geração do laser aleatório se dá por meio do uso de materiais espalhadores de luz com ganho, usando nanopartículas cristalinas dopadas com íons terras-raras ao incidindo uma fonte externa de energia que pode ser o próprio laser convencional, os íons será excitados ocorrendo o espalhamento múltiplo da luz proporcionando a realimentação do sistema e a emissão laser aleatório, outro forma de geração do random laser muito estudado são soluções de etanol corante e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) sob excitação apropriada, o corante emite radiação e as partículas proporcionam o espalhamento da luz. A figura 12 é uma ilustração que resume um laser aleatório.

Figura 12 – Geração do laser aleatório.



Fonte: Disponível em: https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2016/09/Laser_247.jpg. A em: 06 abr.2020.

5.2 Espectroscopia

A espectroscopia é uma técnica utilizada para realizar análises de determinado material seja sólida, liquida ou gasosa. Esta técnica consiste basicamente em incidir radiação no material, observa a interação da radiação com o material e coletar a resposta desta interação para realizar as investigações.

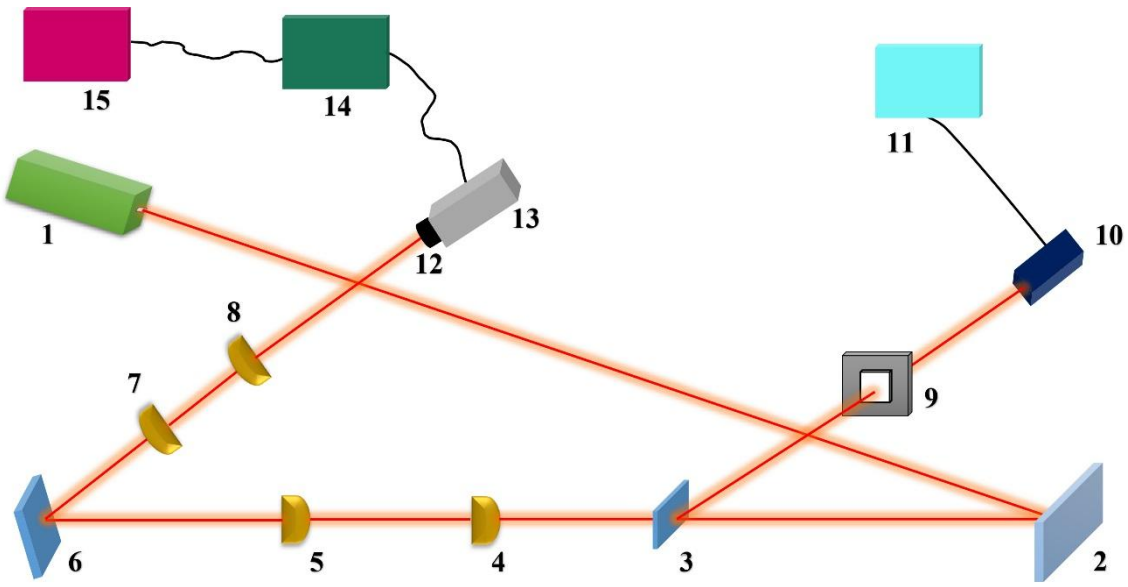
Existe três formas distintas que se pode realizar a técnica, espectroscopia por absorção (incidindo radiação sobre uma amostra que permite apenas parte da energia incidente chegar no detector, já que a outra parte foi absorvida pela amostra), a espectroscopia por transmissão (que ocorre ao incidir radiação na amostra parte será detectada, pois é transmitida) e, a outra espectroscopia por fotoluminescência (ocorre ao incidir radiação sobre a amostra em seu nível fundamental de energia acontecendo transições em seus níveis atômicos, absorvendo energia e emitindo energia que fornecem características dos seus níveis atômicos). No presente trabalho, foi utilizado a análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanocristais de $NdAl_3(BO_3)_4$ como fonte de energia de radiação o laser de diodo.

Nas transições de energias das terras-raras pode ocorrer dois processos de conversão de energia são eles: conversão ascendente de energia, é quando acontece a emissão de um fóton com maior energia do que o fóton de excitação, ou seja, obteve uma conversão de fótons de baixa energia para fótons de alta energia. Já conversão descendente de energia e contraria a ascendente, é a emissão de um fóton com menor energia que o fóton de excitação, ocorrendo o processo de obtenção de fótons com menor energia.

6 METODOLOGIA

Na realização do experimento utilizamos o laser de diodo 806 nm como fonte de energia de radiação, incidindo em nanocristais de $NdAl_3(BO_3)_4$ absorvendo a radiação incidente que excitando os íons, fazendo-os realizar transições em seus níveis energéticos. É conhecido que esses nanocristais apresentam propriedades óticas excelentes (MOURA). Como consequência acontece a emissão de fótons que formam a luminescência capturada pela fibra ótica que a direciona para o espectrômetro realizando as análises dos espectros coletados. O esquema do experimento é ilustrado pela figura 13.

Figura 13 - Ilustração do esquema experimental.



Fonte: O autor (2020).

Materiais utilizados: 1 - Laser de diodo 806 nm; 2 - espelho; 3 - lâmina de vidro; 4,5 e 8 - lentes com distância focal de 10 cm; 7 - lente com distância focal de 5 cm; 6 - amostra de $NdAl_3(BO_3)_4$; 9 - *chopper*; 10 - fotodetector; 11 - lock-in; 12 - filtro; 13 - fibra óptica; 14 - espectrômetro e 15 - computador.

Procedimentos experimentais: o laser de diodo é conectado a uma fonte de energia que dá a condição de regular a tensão e corrente elétrica aplicada no laser, consequentemente, dessa forma controla a intensidade do laser. Entretanto, a

intensidade do laser não é linear, a tensão aplicada no mesmo é um processo não linear como será demostrado mais adiante. Incidindo o feixe no espelho que direciona para uma lâmina de vidro, permitindo direcionar o feixe para *chopper* que tem a função de modular a luz para o fotodetector, fazendo que capture somente a luz laser e despreze qualquer outra luz que possa interferir nas medidas, o fotodetector envia o sinal para o *lock-in* que, por sua vez, identifica a quantidade de energia do feixe, essa medida é importante para saber a quantidade de energia que incide na amostra, o feixe que passa pela lâmina incide na lente com uma distância focal de 10 cm, colimando o feixe que incide na próxima lente de 10 cm que focaliza na amostra concentrando maior quantidade de energia possível na amostra para excitar as nanopartículas.

Nesse processo, como já foi mencionado, a amostra emite uma luz devido a excitação dos íons, formando uma luminescência que é coletada pela lente com distância focal de 5 cm colimando a luminescência para ser focalizada na outra lente de distância focal de 10 cm por sua vez focaliza na fibra óptica. Usa-se um filtro antes da fibra óptica para diminuir a intensidade da luz, pois se intensidade for alta pode danificar os equipamentos. A luminescência coletada pela fibra óptica é transmitida para o espectrômetro que é conectado a um software que fornece dados da luminescência em parâmetros de intensidade arbitrária e comprimento de onda.

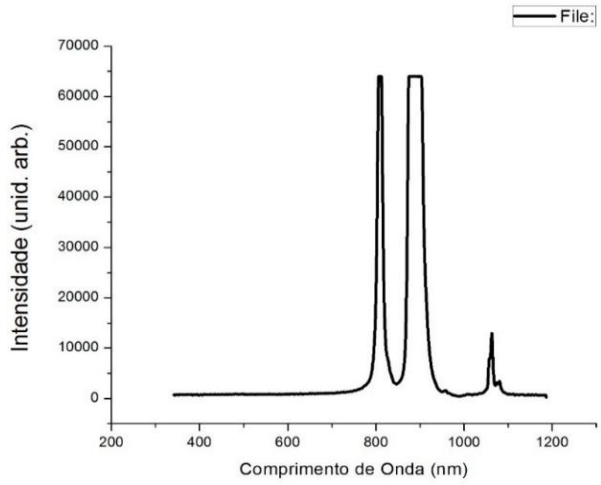
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na realização do experimento, obtiveram-se resultados importantes para a análise da espectroscopia por fotoluminescência.

As medidas foram coletadas por meio da tensão aplicado no laser pela fonte de energia, identificamos a parti de qual d.d.p. era visto uma luminescência na amostra e iniciou as medidas com 2,2V aplicado no laser e coletamos o primeiro espectro, depois fomos variando atenção de 0,2V para cada espectro coletado até 3,6V onde a energia do laser já estava com alta intensidade, é consequentemente, ocorreu saturação da fibra ótica e do foto detector, dessa forma não era possível continuar as medidas porque corria o risco de danificar os equipamentos. Inclusive, para cada espectros coletados observamos o lock-in para saber a quantidade de energia do feixe a parti da tensão aplicado e realizamos a notação da quantidade de energia referente ao espectro estava sendo coletado, essas notações foram importante para obtenção do gráfico da figura 16 que nós fornece uma análise importe do equipamento.

Analisando a figura 14, é observado que ao excitar a amostra com um comprimento de onda em 806nm, referente ao laser de diodo a interação da amostra com esse feixe proporcionou uma resposta em comprimentos de ondas diferentes do incidente, que são em torno de 900nm e 1064nm, ou seja, com um comprimento de onda incidente estamos gerando dois outros comprimentos de ondas diferentes do inicial.

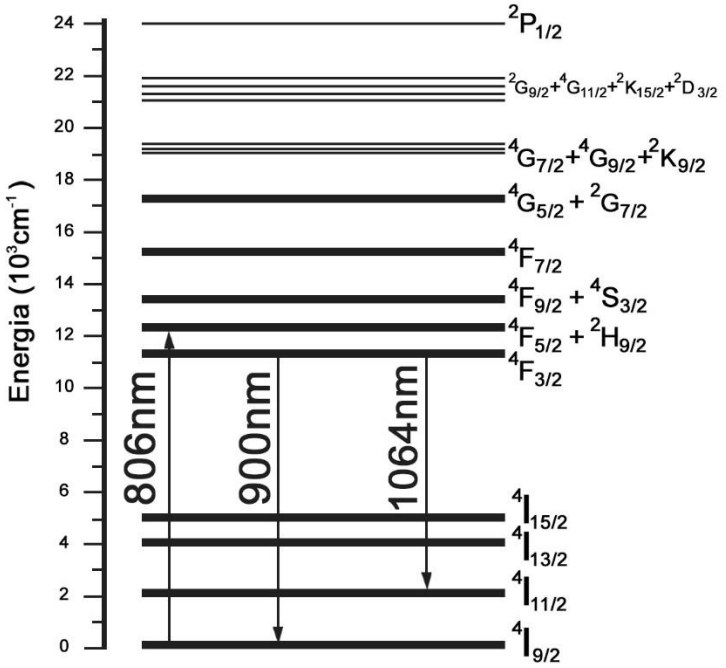
Figura 14 - Espectro de luminescência.



Fonte: O autor (2020).

Observando a figura 15 o diagrama dos níveis de energia atômico demonstra o processo da geração desses outros dois comprimentos de onda, quando o feixe incide na amostra com íons no estado fundamental, excita alguns os elevando para um estado de maior energia sendo $^{4}F_{5/2}$ + $^{2}H_{9/2}$ como mostra a figura. No relaxamento dos íons passa para estados de menor energia, nesse processo os íons que relaxam para o nível $^{4}I_{9/2}$, produzindo fótons de comprimento de onda em 900 nm e os que relaxam para o nível $^{4}I_{11/2}$ liberam fótons de comprimento de onda em 1064 nm essa emissão já era prevista devido a dopagem do nosso material com neodímio. O resultado é importante porque excitando nanopartículas com laser convencional de baixo custo obteve-se emissões próximas de gerar LA.

Figura 15 - Diagrama dos níveis de energia atômico.

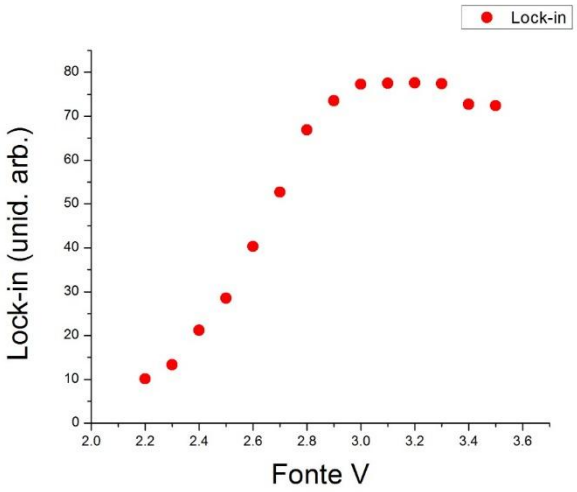


Fonte: O autor (2020).

Na figura 16, o gráfico da intensidade do laser em função da tensão aplicada no mesmo mostra que o aumento da intensidade em função da tensão não é um processo linear, mas um processo não linear, pois, se obteve uma curva ao invés de uma reta. Observa-se que quando se atinge uma certa tensão a intensidade do laser não tem mais uma variação considerável em sua intensidade, isto fica evidente a partir de 3V essa limitação impede o aumento da quantidade de energia incidente na

amostra. Tal comportamento é atribuído à resposta do fotodetector que atingiu saturação.

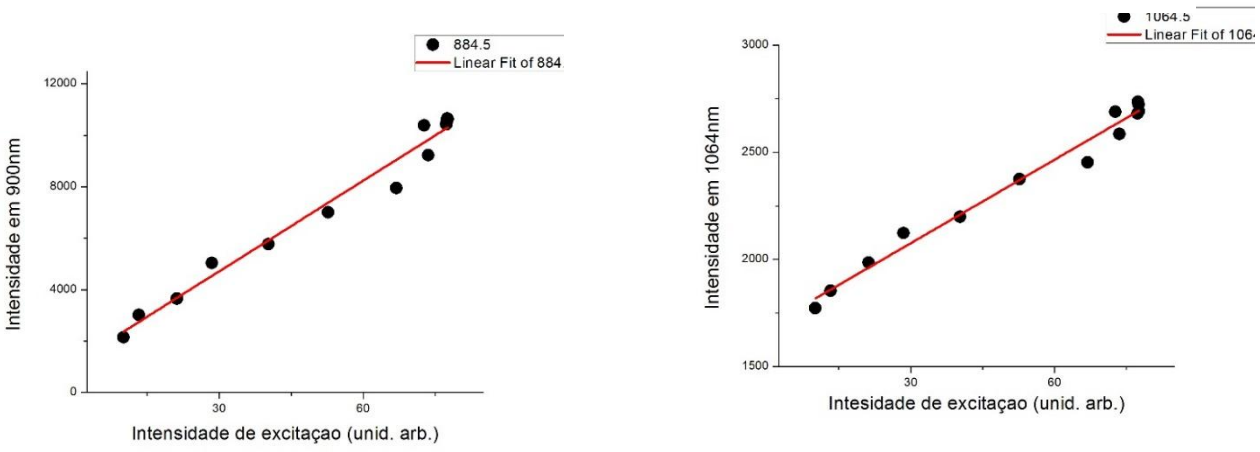
Figura 16 - Intensidade do laser.



Fonte: O autor (2020).

A figura 17 mostra que para fóton incidente no sistema existe um fóton ressonante. Temos um processo linear, pois, para fóton absorvido tem-se emissão de novo fóton corresponde ao comprimento de onda seja em 900nm ou 1064nm.

Figura 17 – Emissões.



a) Emissão em 900nm

b) Emissão em 1064nm

Fonte: O autor (2020).

8 CONCLUSÃO

Por fim, os resultados demostram que análise da amostra de $NdAl_3(BO_3)_4$ interagindo com a radiação referente um comprimento de onda em 806nm, realizou transições em seus níveis de energias atômico, como foi demonstrado no espectro coletado a emissão de íons com dois comprimento de onda 900nm e 1064nm, inclusive, mostrando a “sensibilidade” da amostra em uma possibilidade de gerar uma luz laser. Contudo, como já foi apresentado que houve uma dificuldade com equipamento em ceder mais energia para o sistema.

REFERÊNCIAS

BAGNATO, Vanderlei. Os Fundamentos da Luz laser. **Física na Escola**, São Carlos: USP: Instituto de Física de São Carlos, 2001. p. 4-9. v. 2.

CARREÑO, Sandra J. M.; *et al*. Interplay between random laser performance and self-frequency conversions in $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$ nanocrystals powders. **Optical Materials**, v. 54, p. 262–268, 2016.

CATALANI, Fernando. **Caracterização de laser de diodo para espectroscopia de alta resolução.** 1997. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física 'Gieb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

DANTAS, Alan. **Estudo sobre novo meio espalhador para laser aleatório.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação Licenciatura em Física) – Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2018.

GALLENI, G. **Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2013.

HECHT, Eugene. **Hecht optics.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.

HISTÓRIA da Tabela Periódica. **Wikipedia**, **a enciclopédia livre.** Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Hist%C3%B3ria_da_tabela_peri%C3%B3dica Acesso em: 25 fev. 2020.

HALLIDAY, D.; Resnick, R.; Walker, J. 1916-2010. **Fundamentos de física v. 4**. Rio de Janeiro: L TC, 2016.

LETOKHOV, V. S. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. **Jetp Letters-Ussr**, v. 5, n. 8, p. 212–215, 1967.

LAWANDY, N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, n. 6470, p. 436–438, 1994.

MENDOZA CARRENÕ, Sandra Johana. **Laser aleatório, conversão ascendente de frequência e auto-conversão de frequência em nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2016.

MOURA, André L. *et al*. Nonlinear effects and photonic phase transitions in Nd 3+-doped nanocrystal-based random lasers. **Applied Optics**, v. 59, n. 13, p. 155–162, 2020.

MOURA, André L.; *et al*. Optimal performance of NdAl3 (BO3) 4 nanocrystals random lasers. **Optical Materials**, v. 62, p. 593–596, 2016.

MOURA, André de L. *et al*. Two-color random laser based on a Nd^{3+} doped crystalline powder. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 44–48, 2017.

MOURA, André L. *et al*. Random lasing in Nd3+ doped potassium gadolinium tungstate crystal powder. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 8, p. 083-102, 2015.

SILVA NETO, Climerio Paulo; FREIRE JÚNIOR, Olival. Um presente de Apolo: lasers, história e aplicações. 2016, **Rev. Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 39, 2017.

NOGINOV, Mikhail. **Solid-state random lasers**. [s.l.]: Atlantic, 2006.
ROCHA, Erick G.; *et al*. Self-induced optical parametric amplification of random laser emission. **Laser Physics**, v. 29, n. 4, p. 045402, 2019.

SERRA, Osvaldo Antonio; LIMA, Juliana F.; SOUZA FILHO, Paulo Cesar. Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, Niteroi, RJ, v. 7, n.1, p. 242-264, jan./fev. 2015.

TABELA periódica completa. Disponível em: https://www.tabelaperiodicacompleta.com/familias-da-tabela-periodica/ Acesso: 06 fev.2020.

WANDERLEY, Adilson; PASTORE, Alexandre. **Espectroscopia de Terras Raras**: Er^{3+}, Nd^{3+} e Yb^{2+}. São Carlos, SP: IFSC, ago. 2014. Disponível em: http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApostilas/ApEspOpt1/relatorio_espectroscopia.pdf. Acesso em: 25 fev. 2020.