



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ICEEx - Departamento de Física

Filomeno Soares de Aguiar Júnior

# Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água

Belo Horizonte - Minas Gerais  
2016



Filomeno Soares de Aguiar Júnior

# Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, para a obtenção de Título de Mestre em Ciência, na Área de Física, sub-área de Propriedades Óticas e Espectroscópicas da Matéria.

Orientador: Ado Jório de Vasconcelos

Minas Gerais  
2016



Aluno, Filomeno Soares de Aguiar Júnior

**Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água**

87 páginas

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas ICEX. Programa de Pós-Graduação em Física.

1. Espalhamento Raman
2. Correlação
3. Anti-Stokes
4. Água

I. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciência Exatas.

## Comissão Julgadora:

---

Prof. Dr.  
Marcelo P. E. de França Santos

---

Prof. Dra.  
Ariete Righi

---

Prof. Dr.  
Ado Jório de Vasconcelos



*Aos meus pais e irmãos*





"Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos".

Isaac Newton



# Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde e sabedoria para lidar com todos os obstáculos ao longo desses anos de mestrado. Aos meus pais Filomeno e Maria Neta, pelo amor, carinho e confiança depositados em mim. À cada um dos meus irmãos pelo apoio incondicional, sem eles nada disso seria possível. E aos amigos, pelos conselhos, brincadeiras e momentos de descontração nesse tempo de mestrado.

Todo o trabalho desenvolvido e que é sintetizado por mim nessa dissertação, não é fruto somente do meu esforço, mas sim do empenho de diversas pessoas que estiveram ao meu lado durante esse percurso. Por isso, de forma especial agradeço à todos do grupo de pesquisa do Laboratório de Nanoespectroscopia (LabNS), pela amizade, pela excelente convivência, críticas, elogios e brincadeiras durante esses dois anos. Em especial agradeço ao Cassiano, por todo auxílio durante meu tempo no laboratório e aos professores Leandro Malard e Luiz Gustavo, pelo apoio.

Quero agradecer ao meu orientador Ado Jório pelos conselhos, motivações, dicas, puxões de orelha, ensinamentos, orientações e pela paciência ao longo desses dois anos.

Agradeço ao pessoal da Biblioteca pelos serviços prestados, em especial à Shirley pelo carinho, atenção e prontidão quando necessitei de sua ajuda.

Agradeço à todo pessoal da Secretaria de Pós-Graduação, em especial à Juliana pela paciência e presteza nos seus serviços.

Deixo aqui também minha gratidão à todos os meus professores, desde o pré-escolar ao Mestrado em física pelos ensinamentos repassados.

Não posso deixar de agradecer também ao Mark Kasperczyk, pelo desenvolvimento em conjunto da pesquisa, pelas discussões e pela disponibilidade em sanar minhas dúvidas.

De uma forma geral, venho agradecer à todos aqueles que participaram direta ou indiretamente do meu desenvolvimento acadêmico, e às agências de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!



## *Resumo*

Neste trabalho estudamos o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes correlacionado, denominado aqui SaS. O SaS é um efeito onde o mesmo fônon participa dos processos de geração dos fótons Stokes e anti-Stokes. Tal processo não é considerado nos atuais tratamentos do espalhamento Raman e pode trazer alterações no uso da espectroscopia Raman para medidas de temperatura local. Além disso, tais fótons surgem como uma importante fonte de pares de fótons correlacionados, amplamente utilizados em informação quântica, por exemplo, na implementação da memória quântica. Verificamos, por meio de medidas de contagem em coincidência, que os fótons Stokes e anti-Stokes da banda de espalhamento da água em  $1644\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao modo de variação do ângulo entre as ligações OH, apresentam alta correlação quântica. Obtemos um valor de  $g^2(0) \sim 517$ , muito superior ao que foi medido em outros materiais reportados na literatura. Verificamos que a intensidade do sinal anti-Stokes tem uma dependência quadrática com a potência do laser, sendo mais um indicativo da ocorrência do SaS, e que o valor de  $g^2(0)$  decai para altos valores de potência, conforme previsto teoricamente e observado no diamante. Obtivemos indícios de que a correlação dos fótons do efeito SaS possui uma dependência com a polarização, podendo assim ser explorada em futuros experimentos de emaranhamento.

**Palavras-chave:** Espalhamento Raman, Correlação, Anti-Stokes, Água



## *Abstract*

In this work we study the correlated Stokes and anti-Stokes Raman scattering, called here SaS. The SaS is an event where the same phonon participates in the of Stokes and anti-Stokes scattering processes. This process is not considered in current treatments of Raman scattering and can bring changes in the use of Raman spectroscopy for local temperature measurements. Furthermore, these photons emerge as an important source of correlated photons pairs, widely used in quantum information, for example in implementing a quantum memory. We checked, by measurements of coincidence counting, that the Stokes and anti-Stokes photons generated in the Raman scattering from water, more specifically the bands at  $\pm 1644 \text{ cm}^{-1}$  concerning the angle variation mode between the H atoms, are quantum correlated. We get a value of  $g^2(0) \sim 517$ , much higher than what has been measured in others materials, as reported in the literature. We found that the intensity of the anti-Stokes signal has a quadratic dependence on the laser power, being another indication of the SaS occurrence. The value of  $g^2(0)$  decays to high power values, in agreement with theoretical predictions. We have also obtained evidences that the SaS correlation exhibits a dependence on the S and aS photon polarizations and can thus be exploited in future entanglement experiments.

**Keywords:** Raman Scattering, Correlation, Anti-Stokes, Water





---

# Lista de Figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Imagem contendo fotografias dos espectros obtidos de benzeno líquido ilustrando o surgimento das bandas laterais do espalhamento Raman. . . . .         | 6  |
| 2.2 | Diagrama mostrando os processos Stokes e anti-Stokes . . . . .  | 7  |
| 3.1 | Diagramas de Feynman para os processos de espalhamento Raman Stokes (S), anti-Stokes (aS) e Stokes-anti-Stokes (SaS). . . . .                           | 22 |
| 3.2 | Simulações numéricas feitas das populações dos modos Stokes e anti-Stokes e da razão $I_{aS}/I_S$ . . . . .   | 24 |
| 3.3 | Intensidade das bandas Stokes e anti-Stokes do modo de $1332\text{cm}^{-1}$ do diamante em função da potência do laser de excitação na amostra. . . . . | 30 |
| 3.4 | Comportamento de $g^2(0)$ em função da potência do laser, obtido para diamante. . . . .   | 30 |
| 3.5 | Comportamento de $g^2(0)$ em função da potência do laser para diferentes valores da população de fônons térmicos $n_0$ . . . . .                        | 31 |
| 4.1 | Esquema mostrando o aparato experimental utilizado. . . . .   | 34 |
| 4.2 | Montagem experimental da parte ótica de iluminação da amostra. . . . .  | 36 |
| 4.3 | Curvas de eficiência quântica da CCD DU401-BR-DD. . . . .   | 38 |
| 4.4 | Curvas de eficiência quântica das grades de difração fornecidas pelo espectrômetro. . . . .   | 39 |
| 4.5 | APD-MPD-050-CTE. . . . .  | 40 |
| 4.6 | Curva de eficiência quântica em função do comprimento de onda da radiação para APD-MPD-050-CTE. . . . .   | 41 |
| 4.7 | PicoHarp 300. . . . .   | 42 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.8  | Esquema do circuito digital do PicoHarp 300. . . . .  | 43 |
| 4.9  | Imagem mostrando típico histograma produzido pelo PicoHarp 300 em experimentos de contagem em coincidência de fótons. . . . .   | 48 |
| 4.10 | Detecção em coincidência - Pico em $\Delta t = 0$ . . . . .   | 49 |
| 4.11 | Detecção em coincidência - Pico em $\Delta t > 0$ . . . . .   | 49 |
| 4.12 | Detecção em coincidência - Pico em $\Delta t < 0$ . . . . .   | 50 |
| 4.13 | Ilustração mostrando a preparação da amostra de água. . . . .   | 51 |
| 5.1  | Imagem da molécula de água. <b>(a)</b> Ângulo formado pelos átomos da molécula de água. <b>(b)</b> Direção do vetor momento de dipolo da molécula. Valores medidos para água na fase de vapor. . . . .                            | 54 |
| 5.2  | Imagem ilustrativa da molécula de água com as setas indicando os movimentos dos átomos em cada um dos seus modos normais de vibração. . . . .   | 55 |
| 5.3  | Espectro Raman da água mostrando os principais bandas de espalhamento. . . . .  | 56 |
| 5.4  | Espectro Raman da água varrendo a faixa de frequência de $-4400 \text{ cm}^{-1}$ a $4400 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .   | 57 |
| 5.5  | Espectro do sinal que chega à APD-aS e a APD-S obtido com a utilização dos filtros passa-banda 578/16 nm e do divisor de feixe, colocados no caminho ótico do espectrômetro e para a APD-S utilizando o filtro 700/13 nm. . . . . | 59 |
| 5.6  | Histograma com o resultado das contagens em coincidências utilizando os filtros passa banda 700/13 nm para APD-S e 578/16 nm para a APD-aS. . . . .   | 60 |
| 5.7  | Espectro mostrando sinal que chega à APD-aS e à APD-S. . . . .  | 63 |
| 5.8  | Histogramas mostrando os resultados para correlação de fótons fora da banda de espalhamento Raman da água em $1644 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .   | 64 |
| 5.9  | Histogramas mostrando os resultados das contagens em coincidências utilizando os filtros 700/13 nm para APD-S e 578/16 nm para a APD-aS, utilizando um pinhole de $25 \mu\text{m}$ e de $150 \mu\text{m}$ . . . . .               | 67 |
| 5.10 | Dependência com a potência do laser das intensidades dos sinais Stokes (S) e anti-Stokes (aS) da banda $\nu_2$ da água. . . . .   | 68 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.11 | Comportamento das coincidências em função da potência do laser obtido via histogramas com tempo de acumulação de 15 minutos. . . . .                                 | 70 |
| 5.12 | Comportamento das contagens para $\Delta\tau \neq 0$ ns em função da potência do laser obtido via histogramas, com tempo de acumulação de 15 minutos. . .            | 71 |
| 5.13 | Comportamento de $g^2(0)$ em função da potência do laser. . . . .  | 71 |
| 5.14 | Transmitância do polarizador utilizado, e ao lado temos uma imagem do polarizador montado em um suporte que nos permite selecionar a polarização dos fótons. . . . . | 72 |
| 5.15 | Transmitância do polarizador utilizado nos experimentos. . . . .   | 73 |
| 5.16 | Histograma obtido utilizando os filtros 700/13 nm para a APD-S 578/16 nm para a APD-aS. . . . .  | 73 |
| 5.17 | Montagem para estudo da correlação de fótons com polarização e histogramas obtidos. . . . .  | 75 |
| 5.18 | Histogramas mostrando os resultados para correlação de fótons para diferentes concentrações de DOC. . . . .  | 77 |
| 5.19 | Coincidências de $g^2(0)$ em função da concentração de DOC . . . . .   | 78 |



---

# Sumário

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Espalhamento Raman</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Introdução . . . . .  | 5         |
| 2.2      | Uma abordagem para correlação temporal quântica . . . . .   | 8         |
| 2.2.1    | Hamiltoniano clássico para espalhamento Raman . . . . .   | 11        |
| 2.2.2    | Quantização dos campos . . . . .  | 18        |
| <b>3</b> | <b>Correlação temporal Stokes-anti-Stokes (SaS)</b>   | <b>21</b> |
| 3.1      | Uma breve descrição do efeito SaS . . . . .   | 21        |
| 3.2      | A função correlação . . . . .   | 25        |
| 3.3      | Correlação de fótons em materiais . . . . .   | 27        |
| 3.3.1    | Correlação de fótons Stokes e anti-Stokes em gases . . . . .  | 28        |
| 3.3.2    | Correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em diamante . . . . .  | 29        |
| 3.3.3    | Correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em grafeno . . . . .   | 31        |
| <b>4</b> | <b>Método experimental para o estudo da correlação entre os fótons Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman</b> | <b>33</b> |
| 4.1      | Montagem experimental para estudo da correlação temporal dos fótons Stokes anti-Stokes . . . . .                  | 33        |
| 4.1.1    | Fonte de excitação . . . . .  | 34        |
| 4.1.2    | A iluminação da amostra . . . . .   | 36        |
| 4.1.3    | Detecção - espectro Raman e contagens em coincidência . . . . .   | 37        |
| 4.2      | Teoria da fotodetecção e contagem em coincidência . . . . .   | 43        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.3      | Amostra de água . . . . .   | 50        |
| <b>5</b> | <b>Correlação Stokes e anti-Stokes na água</b>  | <b>53</b> |
| 5.1      | Espectroscopia Raman na Água . . . . .  | 53        |
| 5.1.1    | Aspectos gerais da molécula de água . . . . .   | 53        |
| 5.1.2    | Modos normais de vibração da molécula de água . . . . .   | 54        |
| 5.1.3    | Espectro Raman da água . . . . .  | 57        |
| 5.2      | A correlação Stokes e anti-Stokes na água . . . . .   | 58        |
| 5.2.1    | Correlação SaS com o modo de vibração de deformação angular da<br>molécula de água . . . . .        | 58        |
| 5.2.2    | Testes de verificação da correlação . . . . .   | 61        |
| 5.2.3    | Altos valores de $g^2(0)$ obtidos com filtro espacial de 25 micrômetros                             | 66        |
| 5.2.4    | Dependência da intensidade do sinal Stokes e anti-Stokes com a<br>potência de excitação . . . . .   | 67        |
| 5.2.5    | Dependência da função correlação segunda ordem normalizada com<br>a potência de excitação . . . . . | 69        |
| 5.2.6    | Dependência com a polarização do espalhamento <i>SaS</i> . . . . .                                  | 72        |
| 5.2.7    | A função $g^2(0)$ como critério de pureza . . . . .   | 76        |
| <b>6</b> | <b>Conclusões</b>   | <b>79</b> |
|          | <b>A Filtros e componentes óticos utilizados</b>  | <b>81</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>   | <b>83</b> |

---

# Capítulo 1

## Introdução

A espectroscopia Raman tem se tornado uma poderosa ferramenta para o estudo de propriedades estruturais de materiais [1]. Como exemplos podemos citar medidas de temperaturas locais [2] e de tempos de vida das excitações na rede cristalina [3], nas quais utiliza-se a razão entre as intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman dos materiais em estudo.

As intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes têm sido bem descritas pela teoria microscópica quântica do espalhamento Raman, apresentada em diversas literaturas [1, 4]. As teorias usuais do espalhamento consideram ambas as intensidades Stokes ( $I_S$ ) e anti-Stokes ( $I_{aS}$ ) com uma dependência linear com a potência do laser de excitação,  $P_L$ , e dependendo também da estatística de população de fônons térmicos na rede,  $n_0$ , que é dada pela distribuição de Bose-Einstein. A proporcionalidade com  $n_0$  faz com que a razão  $I_{aS}/I_S$  seja proporcional ao termo de Boltzmann  $\exp(-\hbar\nu/k_B T)$ , onde  $\nu$  é a frequência do modo normal de vibração da rede [1, 4],  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. No entanto, já tem sido observado na literatura certas anomalias na dependência da intensidade  $I_{aS}/I_S$  com a potência do laser, que não são previstas pela teoria microscópica do espalhamento inelástico da luz associadas principalmente à efeitos de ressonância no espalhamento Raman.

Experimentos envolvendo SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) já vêm verificando que a razão entre as intensidades anti-Stokes/Stokes podem apresentar uma dependência linear com  $P_L$  em virtude do comportamento quadrático da intensidade da

banda anti-Stokes [5], levantando discussões à respeito da origem de tal efeito [6]. A intensidade da banda anti-Stokes ganha uma componente quadrática com a potência do laser de excitação da amostra, que tem sido atribuída a um processo de bombeio vibracional [7, 8, 9], onde altos níveis vibracionais de energia são populados por meio de um intenso espalhamento Stokes, que é atingido sob certas condições de ressonância, tais como em SERS. Tal mecanismo aumenta a população de fônons no material, colaborando assim para um crescimento não linear de  $I_{aS}$  com  $P_L$ .

A dependência quadrática da intensidade  $I_{aS}$  com a potência do laser de excitação foi observada fora do regime do SERS, por Jorio et al. [10] em amostras de grafeno especialmente preparadas para exibirem uma ressonância com o espalhamento anti-Stokes da banda G e em membranas de diamante por Kasperczyk et al. [11], implicando que o bombeio vibracional pode estar presente nesses materiais. Tal mecanismo de população de fônons é proposto aqui como sendo o resultado do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes correlacionado, proposto por Klyshko [12] em 1977 e denominado aqui  $SaS$ . Neste efeito o mesmo fônon gerado no espalhamento Stokes é subsequentemente aniquilado para a geração do espalhamento anti-Stokes.

O processo de espalhamento Raman correlacionado, como mostrou Parra-Murillo et al. [13] numa nova abordagem para o espalhamento Raman, quando levado em conta explicitamente nos cálculos teóricos, pode trazer significativas alterações na população de fônons em tais materiais, que já não poderá mais ser completamente descrita pela distribuição de Bose-Einstein. Este fenômeno pode levar a alterações no uso da espectroscopia Raman para determinação de temperaturas locais. Parra-Murillo et al. [13] obtiveram teoricamente o comportamento da razão  $I_S/I_{aS}$ , que ajusta aos dados experimentais obtidos por Jorio et al. [10] e Kasperczyk et al. [11], apenas considerando o mecanismo de geração de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados, explicando a dependência quadrática de  $I_{aS}$  com a potência do laser.

Além das implicações diretas no uso da espectroscopia Raman, os pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados são de interesse nas áreas de ótica e informação quântica sendo utilizados em protocolos de transmissão de informação [14]. Tais fótons Stokes



e anti-Stokes oriundos do processo *SaS* podem ser correlacionados tanto classicamente quanto quanticamente como foi colocado por Klyshko [12], e um indicador do caráter da sua correlação é obtido por meio da medida da função correlação de segunda ordem dos campos Stokes e anti-Stokes normalizada,  $g^2(0)$ .

Neste trabalho desenvolvemos um estudo sobre o espalhamento Raman correlacionado do modo de vibração de deformação angular da molécula de água, com frequência em torno de  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Notamos que a água pode se apresentar como uma fonte simples de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados, até então observados em osciladores mecânicos [15] e em gases [16] requerendo, em alguns experimentos, uma complexa montagem experimental. Verificamos que tais fótons correlacionados se apresentam como um importante componente do espalhamento Raman da água, o que pode contribuir para a explicação de alguns comportamentos anômalos dessa [17]. Por fim, o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes correlacionado observado na água, pode colocar esta como uma possível fonte de pares de fótons correlacionados para uso em ótica quântica.



---

## Capítulo 2

# Espalhamento Raman

Neste capítulo consta uma breve descrição sobre o espalhamento Raman. Em seguida, apresentaremos a abordagem teórica para o processo de espalhamento Raman, proposta por Parra-Murillo et al. [13], que leva em conta os processos de correlação entre os fótons Stokes e anti-Stokes.

### 2.1 Introdução

A interação da luz com a matéria engloba uma grande variedade de fenômenos. A luz, ao atingir um dado material, pode ser espalhada, absorvida ou refletida. Diversos mecanismos de interação podem estar envolvidos, como o espalhamento por excitons, polaritons, fônons etc.. Cada processo depende das características dos materiais e também da energia da radiação incidente [1].

Dentre a vasta gama de mecanismos de interação da luz com a matéria, abordaremos aqui o fenômeno de espalhamento inelástico da luz, observado por Raman [18], que estudando a luz espalhada por benzeno líquido, verificou o surgimento de duas bandas laterais simetricamente espaçadas em frequência em relação à banda principal incidente (Figura 2.1). A banda principal corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico) da luz, ao espalhamento inelástico deu-se o nome de *Espalhamento Raman*.

No espalhamento Raman, uma luz monocromática de frequência  $\omega$  e vetor de onda  $\vec{k}$ , ao incidir em um dado material, é espalhada em pares de bandas laterais de energias,

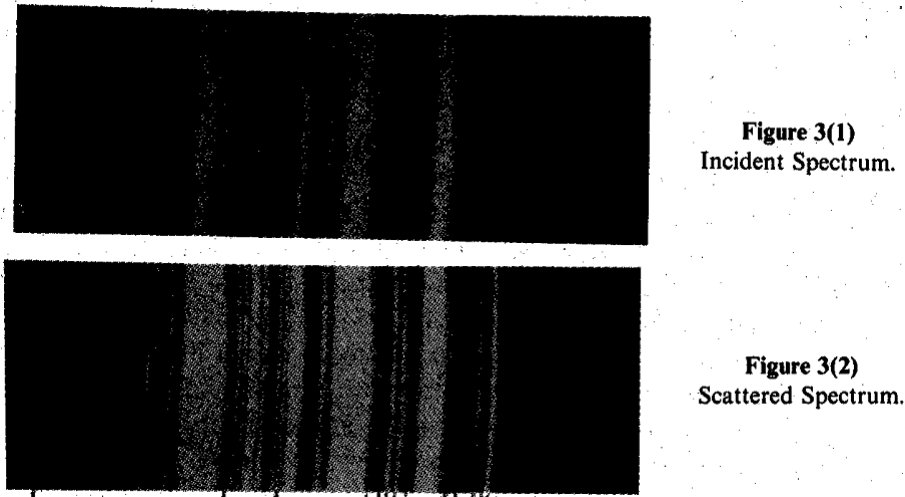


Figura 2.1: Imagem retirada da referência [18] contendo fotografias dos espectros obtidos de benzeno líquido, ilustrando o surgimento das bandas laterais do espalhamento Raman.

simétricas em relação à  $\omega$ , com frequências  $\omega_S$  e  $\omega_{aS}$ , as quais denominamos Stokes e anti-Stokes. Tal espalhamento inelástico da luz ocorre via vários processos óticos, porém o mais frequente é o espalhamento Raman devido à fônons, que são *quantuns* de vibrações da matéria. Cada fônon corresponde a um *quantum* de energia de um modo normal de vibração  $u(\vec{r},t)$  dos átomos de uma molécula ou da rede cristalina de um dado material, com energia  $\hbar\omega_{\vec{q}}$  e vetor de onda  $\vec{q}$ .

Em um modelo fenomenológico, o espalhamento Raman via fônons pode ser explicado por meio da variação da polarizabilidade atômica ou molecular  $\overleftrightarrow{\alpha}$ , ou da susceptibilidade elétrica do material  $\overleftrightarrow{\chi}$ , com as diferentes posições atômicas dentro de cada modo vibracional. A polarização induzida no meio material devido à aplicação de um campo  $\vec{E}(\vec{r},t)$ , modelada por um modo normal de vibração  $u(\vec{r},t)$ , explica qualitativamente o processos de surgimento das bandas anti-Stokes e Stokes [4]. No entanto, noções quantitativas do espalhamento são obtidas através do tratamento quântico, geralmente usando dos conceitos de fótons, elétrons e fônons, e por meio da teoria de perturbação. Com esse tratamento são obtidas as seções de choque dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, que conectam a teoria com o que é medido experimentalmente. Enquanto a seção de choque para o espalhamento anti-Stokes é proporcional a distribuição de Bose-Einstein  $n_0(T)$  a do Stokes é proporcional a  $n_0(T) + 1$ , pois no processo Stokes o sistema vai de  $n_0(T) \rightarrow n_0(T) + 1$  fônons, enquanto no anti-Stokes temos o contrário  $n_0(T) + 1 \rightarrow n_0(T)$ .

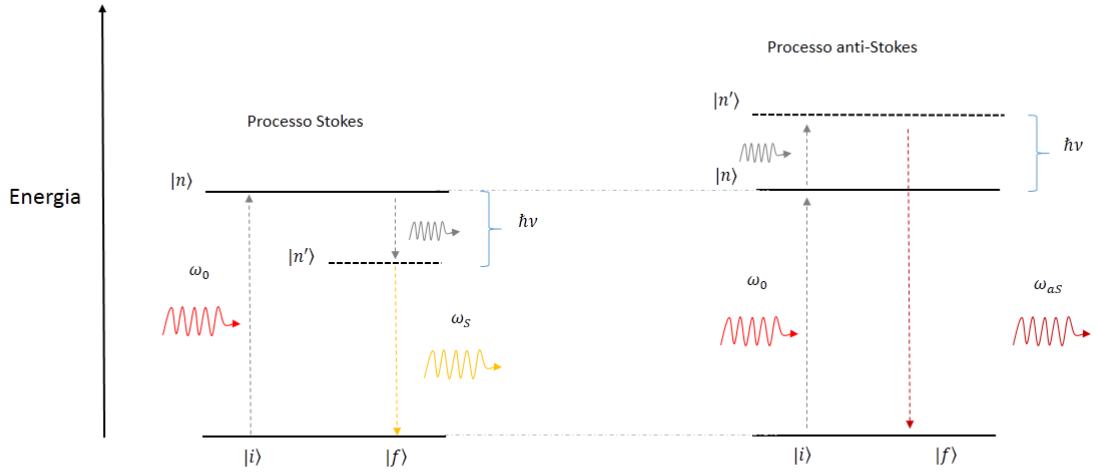


Figura 2.2: Diagramas mostrando os processos Stokes e anti-Stokes. No processo Stokes o sistema vai de um estado inicial  $|i\rangle$  para um estado final  $|f\rangle$  mediante absorção de um fóton de energia  $\hbar\omega_0$  do laser, criando um fóton Stokes de energia  $\hbar\omega_s$  e um fônon de energia  $\hbar\nu$ . Enquanto no processo anti-Stokes o sistema vai do estado  $|i\rangle$  para o estado final  $|f\rangle$  absorvendo um fóton do laser ( $\hbar\omega_0$ ) e um fônon da rede ( $\hbar\nu$ ) emitindo um fóton anti-Stokes ( $\hbar\omega_{aS}$ ). Os Diagramas mostram as energias envolvidas e os estados intermediários  $|n\rangle$  e  $|n'\rangle$ .

Conseqüentemente, a razão entre as intensidades do sinal Stokes  $I_S$  pelo sinal anti-Stokes  $I_{aS}$  depende da temperatura  $T$ , sendo proporcional ao termo de Boltzmann [4]:

$$\frac{I_S}{I_{aS}} \propto \frac{n_0(T) + 1}{n_0(T)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde,

$$n_0 = n_0(T) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.2)$$

Embora tais modelos já estejam bem consolidados e descrevam muito bem o espalhamento Raman convencional, a Equação 2.1 mostra-se inválida em alguns casos, como por exemplo em grafeno [10], diamante [11] e resultados com SERS [8]. Em grafeno e diamante, os desvios em relação à Equação 2.1 foram explicados considerando o processo de geração correlacionada dos fótons Stokes e anti-Stokes, geralmente negligenciado nas abordagens teóricas para o espalhamento inelástico da luz. Neste capítulo, apresentaremos

o formalismo teórico para o espalhamento Raman proposto por Parra-Murillo et al. [13] que leva em conta, explicitamente, a correlação entre as componentes Stokes e anti-Stokes, nos permitindo estudar tal fenômeno de correlação.

## 2.2 Uma abordagem para correlação temporal quântica

Baseada na teoria quântica de propagação da luz em um meio amplificador, apresentada por Von Foerster [19], o espalhamento Raman é tratado como um processo de amplificação paramétrica onde os modos do laser de excitação servem como modo bombeio (modo *pump*), os fônons óticos servem como modo *idler* e os sinais Stokes ou anti-Stokes ocupam modo *signal*. Parra-Murillo et al. [13] propuseram um Hamiltoniano efetivo (Equação 2.3) para o espalhamento Raman, voltado para o tratamento em ótica quântica, que leva explicitamente em consideração a correlação dos campos Stokes e anti-Stokes.

O Hamiltoniano é dada por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hbar\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\nu\hat{c}^\dagger\hat{c} + \hbar\omega_S\hat{b}_S^\dagger\hat{b}_S + \hbar\omega_{aS}\hat{b}_{aS}^\dagger\hat{b}_{aS} + \\ & + \lambda_S(\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger + h.c.) + \lambda_{aS}(\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger + h.c.) \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^\dagger$ ,  $\hat{b}_{aS}$ ,  $\hat{b}_{S,aS}^\dagger$  e  $\hat{c}$ ,  $\hat{c}^\dagger$  representam, respectivamente, os operadores aniquilação e criação ( $^\dagger$ ) de fótons incidentes ( $a$ ), Stokes ( $s$ ), anti-Stokes ( $a_s$ ) e de fônons ( $c$ ). As constantes  $\lambda_S$  e  $\lambda_{aS}$  estão associadas aos termos que descrevem respectivamente a criação dos fótons Stokes e anti-Stokes. Os termos  $\hbar\omega_{aS}$ ,  $\hbar\omega_S$ ,  $\hbar\omega_0$  e  $\hbar\nu$  são as energias do fóton anti-Stokes, do fóton Stokes, do fóton incidente e dos fônons envolvidos no processo, respectivamente, onde  $\hbar\omega_{S,aS} = \hbar\omega_0 \pm \hbar\nu$ .

O primeiro termo do Hamiltoniano na equação 2.3,  $\hbar\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a}$ , corresponde à energia do modo *pump*. O termo  $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ , identificado como operador número  $\hat{N}$  em mecânica quântica, fornece o número de fótons em tal modo. No entanto, em espectroscopia Raman são usados tipicamente fontes de luz coerentes (lasers) com potências suficientemente altas, podendo assim considerar que há um número muito grande de fótons incidentes na amostra, o que

nos permite tratar tais intensidades classicamente, onde desprezamos as flutuações do número de fótons do modo *pump*. Podemos então substituir  $(\hat{a}^\dagger \hat{a})$  pelo número médio de fótons incidentes  $|\alpha|^2$ . A potência do laser é escrita em termos de  $|\alpha|$  como  $P_L = \mathcal{A}|\alpha|^2$ , sendo  $\mathcal{A}$  uma constante com unidades de potência e que depende da frequência do laser.

O segundo termo do Hamiltoniano da equação 2.3 refere-se à energia do modo vibracional de frequência  $\nu$  envolvido no espalhamento Raman. O número de fônons em tal modo é definido em termos dos operadores criação e destruição de fônons:  $n_c = \hat{c}^\dagger \hat{c}$ . Da mesma forma, os termos  $\hbar\omega_S \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S$  e  $\hbar\omega_{aS} \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS}$  correspondem, respectivamente, às energias dos modos Stokes e anti-Stokes, com o operador número de fótons para cada um desses respectivos modos sendo, dados por  $n_S = \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S$  e  $n_{aS} = \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS}$ .

Os dois últimos termos da Equação 2.3 descrevem a interação entre os modos envolvidos.  $\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger + h.c.$  descreve a criação de um fóton Stokes mediante à criação de uma excitação no modo vibracional (fônon) e à aniquilação de um fóton do laser, enquanto  $\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger + h.c.$  corresponde à criação de um fóton anti-Stokes com a aniquilação de um fóton do laser e de um fônon.  $h.c.$  corresponde a parte hermitiano conjugada dos respectivos termos que os acompanham.

O Hamiltoniano proposto por Parra-Murillo et al. [13] leva em conta as interações da luz com o material, mas não considera as influências externas como a criação e destruição de excitações devido à presença de reservatórios de fótons e de fônons. Tais efeitos externos fazem desse um sistema aberto e sua dinâmica não pode mais ser completamente descrita pelo Hamiltoniano da Equação 2.3. A dinâmica de um sistema aberto é descrita pela Equação *Markoviana Mestra* [20], para o operador densidade  $\hat{\rho}_{total}$  referente aos estados do sistema ( $\rho_S$ ) mais os estado dos reservatórios ( $\rho_R$ ), isto é,  $\hat{\rho}_{total} = \hat{\rho}_R \otimes \hat{\rho}_S$ , onde  $\otimes$  denota o produto tensorial.

Para o sistema representado pela Hamiltoniana da Equação 2.3, a evolução temporal dos estados é dada pela Equação *Markoviana Master* da Eq. 2.4, para o operador densidade de estados,  $\hat{\rho}$ , do sistema.

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}] + \mathfrak{L}(\hat{\rho}) \quad (2.4)$$

onde  $\mathfrak{L}$  é o operador Lindbladiano.  $\rho$  é obtido tomando-se o traço parcial do operador densidade total,  $\hat{\rho}_{total}$ , sobre os graus de liberdade dos reservatórios, isto é,  $\hat{\rho} = Tr_R(\hat{\rho}_{total})$ . Considerando o sistema representado pela Hamiltoniana da Equação 2.3,  $\mathfrak{L}$  é dado por:

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_b + \mathfrak{L}_c \quad (2.5)$$

onde  $\mathfrak{L}_c$  e  $\mathfrak{L}_b$  são dados respectivamente em termos dos operadores aniquilação e destruição de fônons e dos fótons espalhados  $S$  e  $aS$ , isto é

$$\mathfrak{L}_b(\hat{\rho}) = - \sum_{x=S,aS} \gamma_x (\hat{b}_x^\dagger \hat{b}_x \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{b}_x^\dagger \hat{b}_x - 2\hat{b}_x \hat{\rho} \hat{b}_x^\dagger) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}_c(\hat{\rho}) = & - \gamma_c (n_0 + 1) (\hat{c}^\dagger \hat{c} \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{c}^\dagger \hat{c} - 2\hat{c} \hat{\rho} \hat{c}^\dagger) \\ & - \gamma_c n_0 (\hat{c} \hat{c}^\dagger \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{c} \hat{c}^\dagger - 2\hat{c}^\dagger \hat{\rho} \hat{c}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

As constantes  $\gamma_c$ ,  $\gamma_S$  e  $\gamma_{aS}$ , cujas dimensões são de inverso de tempo e assumem valores positivos, são respectivamente as taxas de decaimento dos fônons, dos modos Stokes e anti-Stokes e  $n_0$  é a população térmica de fônons.

Com esse formalismo, podemos calcular os valores esperados do número de fótons nos modos Stokes e anti-Stokes  $\langle n_S \rangle$  e  $\langle n_{aS} \rangle$ , que estão relacionados às intensidades de tais bandas de energia, levando em conta os processos de correlação de fótons. Tais médias podem ser computadas via equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_{S,aS} \rangle = i \langle [\hat{H}, \hat{n}_{S,aS}] \rangle + Tr(\hat{n}_{S,aS} \mathfrak{L} \hat{\rho}) \quad (2.8)$$

bem como qualquer outro observável de interesse  $\hat{O}$  correspondente ao sistema, isto é:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = i \langle [\hat{H}, \hat{O}] \rangle + Tr(\hat{O} \mathfrak{L} \hat{\rho}) \quad (2.9)$$

Os resultados obtidos por Parra-Murillo et al. [13] utilizando o tratamento apresentado até aqui, serão abordados no capítulo 3. A seguir apresentamos o tratamento clássico que originou o Hamiltoniano da Equação 2.3.



### 2.2.1 Hamiltoniano clássico para espalhamento Raman

Para entendermos o Hamiltoniano que descreve o processo de correlação Stokes-anti-Stokes, proposta por Parra-Murillo et al. [13] apresentado na Seção anterior, abordamos aqui o tratamento do espalhamento Raman introduzida por Von Foerster [19], que trata o espalhamento Raman como um processo de amplificação paramétrica dos campos espalhados Stokes e anti-Stokes. Todo desenvolvimento foi feito com base na referência [19].

Um processo de amplificação paramétrica da radiação pode ser pensado como um conversor de frequências. Ele envolve usualmente três modos dos campos, ou mistura de três ondas. Uma excitação do modo *pump*, correspondente aos fótons do laser de excitação, ou de bombeio, é convertida em duas excitações correspondentes ao modo *idler* e ao modo *signal*, respeitando no processo a conservação de energia e de momento. Considerando o caso particular do espalhamento Raman, o laser de excitação comporta-se como modo de bombeio, as vibrações da matéria ocupam o modo *idler* e os campos espalhados correspondem ao modo *signal* que é o sinal a ser amplificado.

Partindo do tratamento clássico para o espalhamento Raman, a polarizabilidade atômica ou molecular é em geral representada por um tensor  $\overleftrightarrow{\alpha}$ , que é considerado como uma função das posições dos átomos dentro da célula cristalina unitária ou das moléculas. Considerando aqui uma única linha Raman, ou seja um único modo vibracional, podemos escrever a polarizabilidade como uma função da coordenada normal desse modo designada por  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ . A dependência  $\alpha_{ij}(\vec{u}(\vec{r}, t))$  implica que a susceptibilidade elétrica  $\chi_{ij}$  e a permissividade  $\epsilon_{ij}$  do meio material também dependem do modo  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ .

Podemos definir a permissividade elétrica em termos da susceptibilidade, no sistema de unidades de Lorentz-Heaviside, como:

$$\epsilon_{ij} = 1 + \chi_{ij}^{(1)} \quad (2.10)$$

Assumindo que o tensor susceptibilidade de primeira ordem é uma função das coordenadas normais dos átomos, e que tal quantidade varia pouco dos seus valores de equilíbrio, podemos expandi-lo até o termo de primeira ordem em  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ , reescrevendo a

permissividade elétrica, abandonando o sobrescrito (1), como:

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) = 1 + \chi_{ij}^0 + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 u_k(\vec{r}, t) + O^{(2)}(\vec{u}(\vec{r}, t)) \quad (2.11)$$

Fazendo  $1 + \chi_{ij}^0 = \epsilon_{ij}^0$  e desprezando os termos não lineares em  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ , podemos reescrever  $\epsilon_{ij}(\vec{r}, t)$ :

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) = \epsilon_{ij}^0 + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 u_k(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

Assumindo que o termo constante  $\epsilon_{ij}^0$  seja também independente do campo aplicado, ou seja, independente da frequência da radiação, podemos então considerá-lo como uma constante dielétrica linear escalar, isto é:  $\epsilon_{ij}^0 = \epsilon \delta_{ij}$ .

Vamos agora obter a densidade de energia eletromagnética dentro de um cristal. Para tanto, consideremos a  $i$ -ésima componente do vetor deslocamento elétrico,  $D_i(\vec{r}, t)$ , modelada pela vibração da rede cristalina.

$$D_i(\vec{r}, t) = \epsilon_{ij} E_j(\vec{r}, t) = \left[ \epsilon \delta_{ij} + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 u_k(\vec{r}, t) \right] E_j(\vec{r}, t) \quad (2.13)$$

Lembrando que estamos usando a convenção de soma para índices repetidos, aplicado na expressão 2.13 para o índice  $j$

$$D_i(\vec{r}, t) = \epsilon E_j(\vec{r}, t) + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 u_k(\vec{r}, t) E_j(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

A densidade de energia armazenada nos campos eletromagnéticos em um meio material, considerando a ausência de fenômenos magnéticos, isto é,  $\mu = 1$ , é dada por:

$$\mathcal{H}_{EM}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[ \vec{D}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \quad (2.15)$$

Substituindo a Equação 2.14 em 2.15:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{EM}(\vec{r}, t) = & \frac{1}{2} \epsilon E_i(\vec{r}, t) E_i(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} B_i(\vec{r}, t) B_i(\vec{r}, t) + \\ & \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_i(\vec{r}, t) E_j(\vec{r}, t) u_k(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Podemos dividir essa Hamiltoniana, que representa a densidade de energia eletromagnética em um meio material, em 2 partes: a primeira, onde há somente os campos eletromagnéticos, denominaremos  $\mathcal{H}_f$ ; a segunda parte, onde aparecem as componentes da coordenada normal de vibração dos átomos, chamaremos de densidade Hamiltoniana de interação e denominaremos de  $\mathcal{H}_I$ .  $\mathcal{H}_I$  representa a interação dos campos eletromagnéticos com a matéria.

$$\mathcal{H}_f(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \epsilon E_i(\vec{r}, t) E_i(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} B_i(\vec{r}, t) B_i(\vec{r}, t) \quad (2.17)$$

$$\mathcal{H}_I(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_i(\vec{r}, t) E_j(\vec{r}, t) u_k(\vec{r}, t) \quad (2.18)$$

Chegamos à duas densidades Hamiltonianas que dependem do campo resultante no cristal. Considerando apenas um modo de vibração, o espalhamento Raman apresenta três campos: o campo referente ao laser de excitação da amostra e os campos correspondentes às componentes Stokes e anti-Stokes do espalhamento inelástico da luz.

O laser de excitação possui altas intensidades, podendo ser tratado classicamente. No entanto, os sinais Stokes e anti-Stokes são geralmente fracamente excitados. É conveniente então separar os campos eletromagnéticos em duas partes:  $\vec{E}_L(\vec{r}, t)$  e  $\vec{B}_L(\vec{r}, t)$ , que podem ser tratados com intensidades clássicas (radiação incidente) e  $\vec{E}'(\vec{r}, t)$  e  $\vec{B}'(\vec{r}, t)$ , que se referem à luz espalhada inelasticamente (componentes Stokes e anti-Stokes).

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_L(\vec{r}, t) + \vec{E}'(\vec{r}, t) \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \vec{B}_L(\vec{r}, t) + \vec{B}'(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

A Hamiltoniana do processo de espalhamento Raman é dada pela soma das densidades

de energia sobre todo volume do material. Definimos assim as Hamiltonianas de interação e do espaço livre como  $H_I$  e  $H_f$  respectivamente, dadas pela integrais das Equações 2.20 e 2.21

$$H_I(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \int_{cristal} \left[ \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_i(\vec{r},t) E_j(\vec{r},t) u_k(\vec{r},t) \right] d^3\vec{r} \quad (2.20)$$

$$H_f(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \int_{cristal} [\epsilon E_i(\vec{r},t) E_i(\vec{r},t) + B_i(\vec{r},t) B_i(\vec{r},t)] d^3\vec{r} \quad (2.21)$$

Substituindo as Equações 2.19 em  $H_f(\vec{r},t)$ , e considerando o fato de que os modos dos campos eletromagnéticos são ortogonais a quaisquer outros modos do sistema, obtemos:

$$H_f(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \int_{cristal} \left\{ \epsilon \left[ \vec{E}'(\vec{r},t) \right]^2 + \left[ \vec{B}'(\vec{r},t) \right]^2 \right\} d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int_{cristal} \left\{ \epsilon \left[ \vec{E}_L(\vec{r},t) \right]^2 + \left[ \vec{B}_L(\vec{r},t) \right]^2 \right\} d^3\vec{r} \quad (2.22)$$

Quando separamos os campos do laser de excitação dos campos espalhados, a densidade Hamiltoniana de interação,  $\mathcal{H}_I(\vec{r},t)$ , fica com três termos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I(\vec{r},t) = & \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}(\vec{r},t) E_{Lj}(\vec{r},t) u_k(\vec{r},t) + \\ & \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}(\vec{r},t) E'_j(\vec{r},t) u_k(\vec{r},t) + \\ & \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E'_i(\vec{r},t) E'_j(\vec{r},t) u_k(\vec{r},t) + \end{aligned} \quad (2.23)$$

O primeiro termo da Equação 2.23 corresponde à geração de fônons na rede com frequência igual ao dobro da frequência do laser de excitação,  $\omega_{\vec{q}} = 2\omega_L$ . No entanto, tal termo só é relevante na condição de ressonância, isto é,  $\omega_L = \omega_{\vec{q}}/2$ , longe dessa condição podemos negligenciá-lo. O terceiro termo envolve a interação de dois campos espalhados além da interação com a rede cristalina. Tal termo descreve a geração de altas-ordens das componentes Stokes e anti-Stokes. No entanto, devido as altas intensidades do laser de excitação, comparada com as intensidades dos campos espalhados, podemos desprezar o

terceiro termo comparado com o segundo [19]. Com essas considerações a Hamiltoniana de interação fica, portanto, igual a:

$$\begin{aligned} H_I &= \int_{\text{cristal}} \mathcal{H}_I d^3\vec{r} \\ &= \int_{\text{cristal}} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}(\vec{r}, t) E'_j(\vec{r}, t) u_k(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Tal Hamiltoniana de interação contém termos que oscilam rapidamente com o tempo, considerando que os campos envolvidos são tratados como ondas planas monocromáticas. Tais termos tendem a contribuir pouco para resultados físicos. Para eliminar esses termos é conveniente escrevermos os campos envolvidos como uma soma de componentes de frequência positiva (+) e negativa (-) relacionados, respectivamente, à criação e destruição de excitações nos campos:

$$\begin{aligned} \vec{E}_L(\vec{r}, t) &= \vec{E}_L^{(+)}(\vec{r}, t) + \vec{E}_L^{(-)}(\vec{r}, t) \\ \vec{E}'(\vec{r}, t) &= \vec{E}'^{(+)}(\vec{r}, t) + \vec{E}'^{(-)}(\vec{r}, t) \\ \vec{u}(\vec{r}, t) &= \vec{u}^{(+)}(\vec{r}, t) + \vec{u}^{(-)}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

As frequências positivas e negativas são definidas em termos da transformada de Fourier:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\omega, t) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.26)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(+)}(\vec{r}, t) &= \int_0^{\infty} \vec{E}(\omega, t) e^{-i\omega t} d\omega \\ \vec{E}^{(-)}(\vec{r}, t) &= \int_{-\infty}^0 \vec{E}(\omega, t) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (2.27)$$

A partir da Equações acima, podemos verificar as relações abaixo:

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_L^{(+)}(\vec{r}, t) &\sim e^{-i\omega_0 t}, & \vec{E}_L^{(-)}(\vec{r}, t) &\sim e^{i\omega_0 t} \\
 \vec{u}^{(+)}(\vec{r}, t) &\sim e^{-i\omega_{\vec{q}} t}, & \vec{u}^{(-)}(\vec{r}, t) &\sim e^{i\omega_{\vec{q}} t} \\
 \vec{E}'^{(+)}(\vec{r}, t) &\sim e^{-i\omega_{aS, st} t}, & \vec{E}'^{(-)}(\vec{r}, t) &\sim e^{i\omega_{aS, st} t}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Quando substituimos na Hamiltoniana de interação os campos separados em frequências, como mostrado nas Equações 2.27 e 2.28, os termos onde aparecem somente frequências negativas ou positivas, bem como aqueles onde o sinal da frequência do campo incidente é o mesmo do campo espalhado, representam os termos oscilantes que na condição de ressonância (onde a energia do laser incidente coincidem exatamente com a energia dos campos Stokes e anti-Stokes espalhados, mais ou menos a energia do fônon) representam processos pouco prováveis de ocorrer [19]. Desprezando esses termos ficamos com a seguinte Hamiltoniana de interação:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_I(\vec{r}, t) = &\sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r}, t) E_j'^{(-)}(\vec{r}, t) u_k^{(-)}(\vec{r}, t) + h.c. + \\
 &\sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r}, t) E_j'^{(-)}(\vec{r}, t) u_k^{(+)}(\vec{r}, t) + h.c.
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

O primeiro e o segundo termo de  $\mathcal{H}_I(\vec{r}, t)$  descrevem, respectivamente, o processo de criação da radiação Stokes e anti-Stokes a partir da interferência entre a onda monocromática incidente e os modos de vibração da rede. Os termos *h.c.* referem-se às componentes hermitiano conjugadas. Podemos reescrever a Equação 2.29 de forma mais clara como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_I(\vec{r}, t) = &\sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r}, t) E_j'^{s(-)}(\vec{r}, t) u_k^{(-)}(\vec{r}, t) + h.c. + \\
 &\sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r}, t) E_j'^{aS(-)}(\vec{r}, t) u_k^{(+)}(\vec{r}, t) + h.c.
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

enfatizando aqui o fato de que, pela conservação de energia, a frequência do campo espalhado no primeiro termo da Equação 2.30 equivale à componente Stokes, isto é,

$\omega_S = \omega_0 - \omega_{\vec{q}}$ , enquanto o segundo refere-se à componente anti-Stokes, onde  $\omega_{aS} = \omega_0 + \omega_{\vec{q}}$ .

Até agora, consideramos somente a densidade de energia presente nos campos eletromagnéticos. No entanto, devemos obter também a Hamiltoniana para as vibrações moleculares. Se negligenciarmos as interações intermoleculares, podemos descrever a energia de vibração da rede cristalina como sendo a soma das energias de vibração de cada célula unitária, que é representada como a energia de um oscilador harmônico (Equação 2.31), lembrando que estamos considerando até aqui um único modo de vibração [19], podemos escrever a densidade Hamiltoniana da matéria como:

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2}\rho \left( \left| \frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} \right|^2 + \omega_{\vec{q}}^2 |u(\vec{r}, t)|^2 \right) \quad (2.31)$$

sendo  $m$  a massa reduzida referente ao respectivo modo normal de vibração que consideramos. Definimos  $\rho$  com sendo  $m$  dividido pelo volume da célula unitária.

Podemos assim, descrever a Hamiltoniana total para o processo Raman, somente em função dos campos envolvidos, como sendo:

$$H = \int_{cristal} \mathcal{H} d^3\vec{r} = \int_{cristal} [\mathcal{H}_I(\vec{r}, t) + \mathcal{H}_f(\vec{r}, t) + \mathcal{H}_m(\vec{r}, t)] d^3\vec{r} \quad (2.32)$$

A densidade Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  apresenta cinco termos quando separamos os campos Stokes dos campos anti-Stokes de acordo com a Equação 2.33. O primeiro termo da expressão 2.33 corresponde à energia presente nos modos do laser de bombeio. O segundo termo é a energia correspondente ao modo de vibração do material. O terceiro e quarto termos representam as energias presentes nos modos dos campos espalhados Stokes e anti-Stokes, enquanto os dois últimos termos correspondem à interação entre os campos dos três modos: de bombeio (modo *pump*), o modo *idler* e os modos *signal*.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \frac{1}{2}\epsilon E_i(\vec{r},t)E_i(\vec{r},t) + \frac{1}{2}B_i(\vec{r},t)B_i(\vec{r},t) + \\
 & \frac{1}{2}\rho \left( \left| \frac{\partial u(\vec{r},t)}{\partial t} \right|^2 + \omega_q^2 |u(\vec{r},t)|^2 \right) + \\
 & \frac{1}{2}\epsilon E_i'^{aS}(\vec{r},t)E_i'^{aS}(\vec{r},t) + \frac{1}{2}B_i'^{aS}(\vec{r},t)B_i'^{aS}(\vec{r},t) + \\
 & \frac{1}{2}\epsilon E_i'^{S}(\vec{r},t)E_i'^{S}(\vec{r},t) + \frac{1}{2}B_i'^{S}(\vec{r},t)B_i'^{S}(\vec{r},t) + \\
 & \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r},t)E_j'^{S(-)}(\vec{r},t)u_k^{(-)}(\vec{r},t) + h.c. + \\
 & \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\vec{r},t)E_j'^{aS(-)}(\vec{r},t)u_k^{(+)}(\vec{r},t) + h.c.
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Vemos que tal Hamiltoniana possui os 5 termos equivalentes à Hamiltoniana da Equação 2.3, proposta por Parra-Murillo et al. [13], que pode ser obtida pela quantização dos campos.

### 2.2.2 Quantização dos campos

Na seção anterior, obtivemos a forma básica para a Hamiltoniana da Equação 2.33 para o processo de espalhamento Raman. Quando quantizamos os campos eletromagnéticos envolvidos, a Hamiltoniana da Equação 2.33 se torna idêntica à Hamiltoniana proposta por Parra-Murillo et al. [13].

Os campos eletromagnéticos, quando quantizados, em analogia com a quantização das energias e dos modos de vibração do oscilador harmônico, podem ser escritos em função dos operadores bosônicos de criação e destruição de fótons,  $\hat{a}^\dagger$  e  $\hat{a}$  [21], como nas Equações 2.34 e 2.35 para os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  do laser de excitação, onde  $\mathbf{e}$  e  $\mathbf{e}_{\mathbf{s},\mathbf{aS}}$  são vetores unitários na direção do campo:

$$\vec{E}_L(\vec{r},t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2\epsilon}} \left( \hat{a}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_0t)}\mathbf{e} - \hat{a}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_0t)}\mathbf{e}^\dagger \right) \tag{2.34}$$

$$\vec{B}_L(\vec{r},t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2}} \left( \hat{a}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_0t)}\mathbf{e} + \hat{a}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_0t)}\mathbf{e}^\dagger \right) \tag{2.35}$$

Devemos lembrar que os campos espalhados carregam componentes Stokes e anti-



Stokes, ou seja,  $\vec{E}' = \vec{E}'^{aS} + \vec{E}'^{S}$  e  $\vec{B}' = \vec{B}'^{aS} + \vec{B}'^{S}$ , e devem ser escritos cada um em termo dos seus respectivos operadores bosônicos.

$$\vec{E}'^{aS,S}(\vec{r},t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2\epsilon}} \left( \hat{b}_{S,aS} e^{i(\vec{k}_{S,aS}\cdot\vec{r}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{\mathbf{a}\mathbf{S},\mathbf{S}} - \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\vec{k}_{S,aS}\cdot\vec{r}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{\mathbf{a}\mathbf{S},\mathbf{S}}^\dagger \right) \quad (2.36)$$

$$\vec{B}'^{aS,S}(\vec{r},t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2}} \left( \hat{b}_{S,aS} e^{i(\vec{k}_{S,aS}\cdot\vec{r}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{\mathbf{a}\mathbf{S},\mathbf{S}} + \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\vec{k}_{S,aS}\cdot\vec{r}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{\mathbf{a}\mathbf{S},\mathbf{S}}^\dagger \right) \quad (2.37)$$

A quantização dos campos apresenta dois termos que podem ser identificados claramente como frequências positivas e negativas do campo, respectivamente, quando comparados com as Equações 2.25 e 2.28. Observamos que os termos de frequência positiva estão ligados à  $\hat{a}$  e os de frequência negativa à  $\hat{a}^\dagger$ . Ou seja:

$$\begin{aligned} \vec{E}_L^{(+)}(\vec{r},t) &\sim \hat{a} \\ \vec{E}_L^{(-)}(\vec{r},t) &\sim \hat{a}^\dagger \end{aligned} \quad (2.38)$$

Olhando para a Hamiltoniana da matéria, vemos que ela é idêntica à Hamiltoniana do oscilador harmônico, cuja quantização dos modos normais de vibração resulta na conhecida Hamiltoniana para o oscilador harmônico da Equação 2.39. Escrita em termos dos operadores  $\hat{c}^\dagger$  e  $\hat{c}$ , desprezando a energia de ponto zero:

$$\mathcal{H}_m = \hbar\nu\hat{c}^\dagger\hat{c} \quad (2.39)$$

Com uma breve análise, quando substituimos tais campos quantizados nas Hamiltonianas  $\mathcal{H}_I(\vec{r},t)$ ,  $\mathcal{H}_f(\vec{r},t)$  e  $\mathcal{H}_m(\vec{r},t)$ , obtemos a Hamiltoniana proposta por Parra-Murillo et al. [13].

Onde  $\lambda_{S,aS}$  pode ser escrita em termos da derivada parcial das componentes do tensor susceptibilidade elétrica  $\chi_{ij}$  como:

$$\lambda_{S,aS} = \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial\chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0 \sqrt{\frac{\hbar^3\omega_0\omega_{S,aS}}{8\epsilon\rho\omega_{\vec{q}}}} \quad (2.40)$$

Vale ressaltar que para obtermos resultado quantitativamente válidos, em tal quantização dos campos falta o volume de quantização, além disso a fizemos no vácuo quando deveríamos ter realizado a quantização dos campos na matéria. No entanto, tal tratamento qualitativo nos foi útil para obtermos a Hamiltoniana proposta por Parra-Murillo et al. [13]. Verificamos ainda que as constantes  $\lambda_{aS}$  e  $\lambda_{aS}$  dependem basicamente do tensor Raman além das energias do laser de bombeio, dos fônons envolvidos no processo e dos fótons espalhados.

---

## Capítulo 3

# Correlação temporal Stokes-anti-Stokes (SaS)

Neste capítulo, faremos uma breve descrição do efeito SaS, introduzindo a função de correlação de campos. Traremos os principais resultados da abordagem teórica feita de tal fenômeno por Parra-Murillo et al. [13], bem como evidências da ocorrência da correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em materiais. Nós reportaremos alguns valores obtidos na literatura para a função correlação  $g^2(0)$ .

### 3.1 Uma breve descrição do efeito SaS

No atual tratamento do espalhamento Raman, consideramos a existência de três processos independentes, correspondentes à geração dos fótons Stokes (S) e anti-Stokes (aS) (Figura 3.1). No evento S, um fóton do laser de bombeio é aniquilado e um fônon é criado na rede, enquanto no espalhamento anti-Stokes, um fônon e um fóton são aniquilados para geração do fóton aS. O evento aS depende da existência prévia de fônons na rede cristalina. Os fônons envolvidos em cada um dos processos S e aS são independentes. Aqui neste trabalho estudamos um processo de espalhamento Raman, proposto por Klyshko [12], e denominado efeito SaS, onde os fótons Stokes e anti-Stokes produzidos simultaneamente podem ser correlacionados, sendo que o caráter dessa correlação pode variar de puramente quântico à puramente clássico [12].

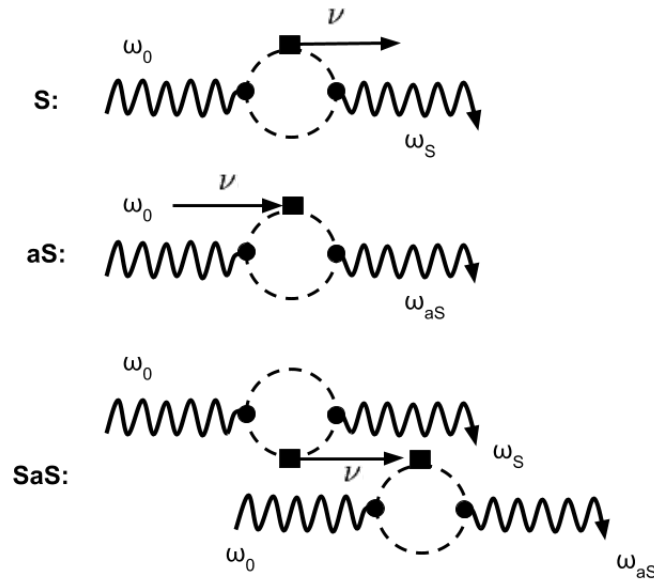


Figura 3.1: Diagramas de Feynman para os processos de espalhamento Raman Stokes (S), anti-Stokes (aS) e Stokes-anti-Stokes (SaS). Os círculos pontilhados representam a interação elétron-buraco, os quadrados pretos a interação elétron-fóton e o círculos pretos a interação elétron-fônon. Diagrama retirado da referência [10].

O efeito SaS descrito pelo terceiro diagrama de Feynman da Figura 3.1, corresponde a um processo não linear de geração de fótons Stokes e anti-Stokes. No processo SaS, um fóton de energia  $\hbar\omega_0$ , proveniente do laser de excitação da amostra é aniquilado, gerando um fônon de energia  $\hbar\nu$  na rede cristalina e um fóton Stokes de energia  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 - \hbar\nu$ . Em seguida via interação elétron-fônon, o mesmo fônon gerado pelo processo S é aniquilado, juntamente com outro fóton proveniente do laser, gerando assim o fóton aS com energia  $\hbar\omega_{aS} = \hbar\omega_0 + \hbar\nu$ .

O efeito SaS pode, especulativamente, corresponder a uma importante fonte de geração de pares de fótons emaranhados, amplamente utilizados em ótica e informação quântica [22, 23].

Levando em consideração o efeito SaS no espalhamento Raman, Parra-Murillo et al. [13] obtiveram, teoricamente, via formulação apresentada no Capítulo 2, as intensidades dos sinais Stokes e anti-Stokes por meio do cálculo das quantidades  $\langle n_S \rangle$  e  $\langle n_{aS} \rangle$ . Eles obtiveram analiticamente a população de fótons nos modos Stokes e anti-Stokes dadas

pelas Equações 3.1 e 3.2:

$$\langle n_S \rangle = \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon(r+1)} \left[ \frac{n_0 + 1 + \frac{C_{SaS} P_L (2r+1)}{2(r+1) + (\epsilon-1) \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon}}}{1 + (\epsilon-1) \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon}} \right] \quad (3.1)$$

$$\langle n_{aS} \rangle = \frac{C_{SaS} P_L}{(r+1)} \left[ \frac{n_0 + \frac{C_{SaS} P_L (2r+1)}{2(r+1) + (\epsilon-1) \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon}}}{1 + (\epsilon-1) \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon}} \right] \quad (3.2)$$

onde  $r = \frac{\gamma}{\gamma_c}$ ,  $C_{SaS} = \frac{|\lambda_{aS}|^2}{\gamma \gamma_c \mathcal{A}}$ . Para tal cálculo foi considerado  $\lambda_S^2 = \epsilon \lambda_{aS}^2$  e as taxas de decaimento dos campos Stokes e anti-Stokes sendo iguais, isto é,  $\gamma_{aS} = \gamma_S = \gamma$ . A constante  $\epsilon$  é um parâmetro que depende do material, sendo determinada pelos dados experimentais.

Via simulações numéricas, apresentadas na Figura 3.2a, Parra-Murillo et al. [13] mostraram que no espalhamento Raman, quando considerado o processo SaS, a intensidade da banda Stokes se mantém proporcional à potência do laser de excitação, ou seja, a população de fótons  $\langle n_S \rangle$  é diretamente proporcional à  $P_L$ , enquanto a intensidade da banda anti-Stokes exibe dois regimes. Para baixas potência do laser de excitação,  $\langle n_{aS} \rangle$  é diretamente proporcional à  $P_L$ , indicando que o espalhamento Raman espontâneo domina os processos de emissão de fótons Stokes e anti-Stokes. No entanto, para altas potências, a intensidade  $I_{aS}$  se torna proporcional ao quadrado da potência do laser,  $\langle n_{aS} \rangle \propto P_L^2$ , indicando uma contribuição extra para a intensidade de tal banda, oriunda do efeito SaS, até então não considerado no tratamento quântico do espalhamento Raman. Em tal regime de altas potências, temos a ocorrência do espalhamento correlacionado, onde o bombeio vibracional induzido na amostra pelo laser, é significativo e o espalhamento S e aS passam a compartilhar o mesmo fônon. Estes regimes são claramente distintos se não há aquecimento da amostra, isto é,  $n_0 = cte$ .

Os dois regimes de  $\langle n_{aS} \rangle$  são refletidos diretamente na razão entre as intensidades  $I_{aS}/I_S$ , como mostrado pelas simulações numéricas na Figura 3.2b. Por meio das equações 3.1 e 3.2, pode-se obter o valor analítico da razão entre as intensidades anti-Stokes e Stokes, dadas por:

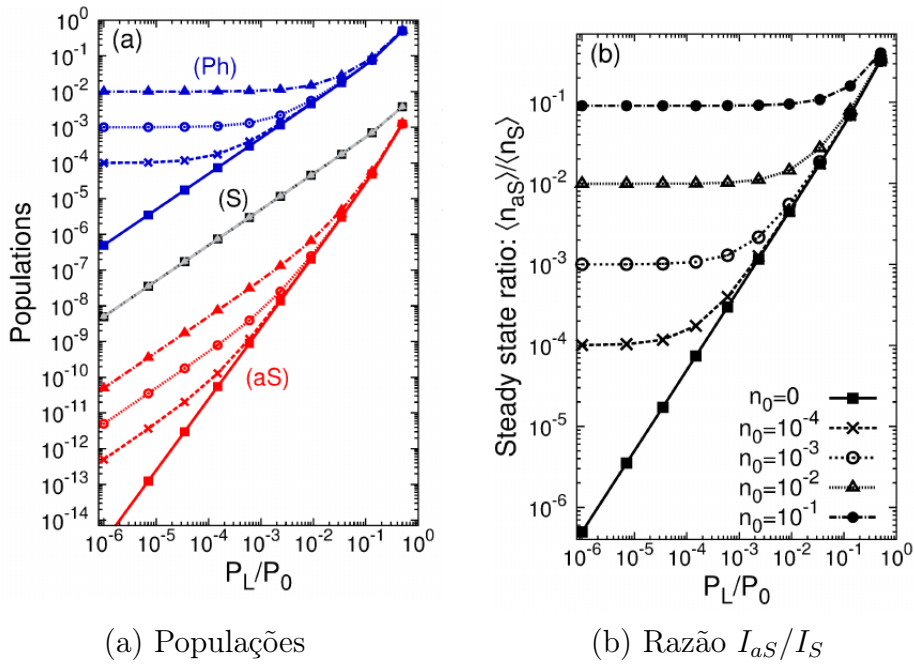


Figura 3.2: Simulações numéricas feitas por Parra-Murillo et al. [13] (a) das populações dos modos Stokes, anti-Stokes e da população de fônons e (b) da razão  $I_{aS}/I_S$ , usando os parâmetros  $\lambda_{aS} = \lambda_S = \lambda$ ,  $\gamma_{aS} = \gamma_S = \gamma$ .  $P_L$  é dado em unidades de  $P_0 \approx \mathcal{A}\gamma\gamma_c/2\lambda^2$  para  $\gamma/\gamma_c \gg n_0$ . Diferentes cores correspondem a diferentes temperaturas, isto é, diferentes valores de  $n_0$ .

$$I_{aS}/I_S \propto \frac{\langle n_{aS} \rangle}{\langle n_S \rangle} = \epsilon \left[ \frac{n_0 + \frac{C_{SaS} P_L (2r+1)}{\epsilon}}{2(r+1) + (\epsilon-1) \frac{C_{SaS} P_L}{\epsilon}} \right] \quad (3.3)$$

Tomando as larguras das bandas Stokes e anti-Stokes, associadas com as taxas de decaimento de tais campos, como sendo iguais, e considerando  $r \gg n_0$ , a expressão 3.3 pode ser simplificada e reescrita como:

$$I_{aS}/I_S \propto \frac{\langle n_{aS} \rangle}{\langle n_S \rangle} = \epsilon \frac{n_0}{1+n_0} + C_{SaS} P_L \left[ \frac{1}{1+n_0} - \epsilon \frac{n_0}{(n_0+1)^2} \right] \frac{2r+1}{2r+2} \quad (3.4)$$

A expressão acima é a generalização da Equação 2.1, quando consideramos o efeito SaS. Tal expressão ajusta muito bem aos dados experimentais obtidos em amostras de grafeno [10] e diamante [11], cujas intensidades das bandas anti-Stokes apresentam o mesmo comportamento previsto teoricamente por Parra-Murillo et al. [13], sendo uma grande evidência da ocorrência do efeito SaS em tais materiais.

## 3.2 A função correlação

A natureza quântica do processo SaS, bem como a ocorrência de tal efeito, pode ser obtida via medidas da função correlação de segunda ordem normalizada,  $g^2(0)$ , dos campos Stokes e anti-Stokes.

As funções de correlação dos campos são utilizadas para caracterização dos estados da radiação [24]. A função correlação de ordem  $n$  é definida em termos das componentes de frequências positivas e negativas dos campos elétricos como na equação 3.5 [25]. Aqui,  $x_1 \dots x_{n+1}$  representam coordenadas espaço-temporais, isto é  $(\vec{x}, t)$ .

$$G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n}) = \langle E^{(-)}(x_1) \dots E^{(-)}(x_n) E^{(+)}(x_{n+1}) \dots E^{(+)}(x_{2n}) \rangle \quad (3.5)$$

Tais funções de correlação possuem certas propriedades matemáticas úteis [25].

- $G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n})$  é invariante sob a permutação entre as variáveis  $(x_1 \dots x_n)$  ou entre as variáveis  $(x_{n+1} \dots x_{2n})$ , tal propriedade vem das relações de comutação entre os operadores criação e destruição presentes nos campos.
- $G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n}) = G^{(n)}(x_{2n} \dots x_{n+1}, x_n \dots x_1)^*$  vem do fato que  $[E^{(-)}(x_1) E^{(+)}(x_2)] = [E^{(+)}(x_1) E^{(-)}(x_2)]^\dagger$
- $G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_n \dots x_1) \geq 0$ , tal propriedade da função correlação vem do valor não negativo de  $Tr(\rho A^\dagger A) \geq 0$ .  $\rho$  representa os estados do campo e  $A$  um operador.
- $G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_n \dots x_1) G^{(n)}(x_{n+1} \dots x_{2n}, x_{2n} \dots x_{n+1}) \leq |G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n})|^2$ . Vem da desigualdade de Cauchy-Schwarz.

Como veremos mais adiante no Capítulo 4, onde trataremos uma abordagem teórica da fotodetecção, a taxa de detecção de fótons em um tempo  $t$  para um detector na posição  $\vec{x}$ , é diretamente proporcional à função correlação de primeira ordem da Equação 3.6. Enquanto a função de correlação de segunda ordem  $G^{(2)}(x_1, x_2, x_1, x_2)$  da Equação 3.7, está diretamente relacionada à probabilidade de dois detectores, posicionados em  $\vec{x}_1$  e  $\vec{x}_2$ , detectarem um fóton cada um no tempo  $t_1$  e  $t_2$ .

$$G^{(1)}(x,x) = \langle E^{(-)}(\vec{x},t)E^{(+)}(\vec{x},t) \rangle \quad (3.6)$$

$$G^{(2)}(x_1,x_2,x_1,x_2) = \langle E^{(-)}(\vec{x}_1,t_1)E^{(-)}(\vec{x}_2,t_2)E^{(+)}(\vec{x}_1,t_1)E^{(+)}(\vec{x}_2,t_2) \rangle \quad (3.7)$$

A função correlação de primeira ordem,  $G^{(1)}(x,x)$ , está diretamente relacionada a fenômenos de interferência, representando a intensidade dessas figuras, além de conter propriedades de coerência da luz [24].

Apesar de medirmos diretamente em experimentos de fotodetecção as funções correlação de campos  $G^{(n)}$ , as propriedades da luz são comumente descritas em termos da função de correlação normalizada,  $g^{(n)}$ , definidas como:

$$g^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n}) = \frac{G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n})}{\prod_{k=1}^{2n} G^{(1)}(x_k, x_k)} \quad (3.8)$$

Aqui estamos interessados nas correlações temporais de segunda ordem dos fótons, pois uma característica do efeito SaS é a emissão “simultânea” dos fótons Stokes e anti-Stokes, visto que o tempo de vida dos fônons na rede cristalina são muito pequenos, da ordem de 3,6 picossegundos (ps) para o diamante [26] e de  $\approx 0,8$  ps na água [17]. A função de correlação temporal de segunda ordem,  $g^{(2)}$ , é dada por

$$g^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t) = g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t)}{G^{(1)}(t, t)G^{(1)}(t + \tau, t + \tau)} \quad (3.9)$$

Essa função fornece uma medida da probabilidade de detecção de um fóton em um tempo  $t + \tau$ , depois de detectado um primeiro fóton no tempo  $t$ , normalizado pelas taxas de contagens individuais.

Tal função de correlação apresenta três regimes [25]: Se  $g^{(2)}(\tau) > 1$  para pequenos valores de  $\tau$ , então os fótons têm a tendência de chegarem juntos, efeito conhecido como *agrupamento*, observado para a radiação térmica que apresenta grandes flutuações em sua intensidade, sendo  $g^2(0) = 2$  para luz térmica [24]. Se  $g^{(2)}(\tau) < 1$  para pequenos valores de  $\tau$ , os fótons tendem a chegar separados uns dos outros e tal fenômeno é denominado *anti-agrupamento*.



Podemos escrever  $g^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t)$  em termos dos campos Stokes e anti-Stokes, considerando que o fóton Stokes é detectado primeiro, seguido pela detecção do fóton anti-Stokes, como:

$$g_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t) = \frac{G_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t)}{G_{S,S}^{(1)}(t, t)G_{aS,aS}^{(1)}(t + \tau, t + \tau)} \quad (3.10)$$

onde

$$G_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t + \tau, t) = \langle E_S^{(-)}(t)E_{aS}^{(-)}(t + \tau)E_{aS}^{(+)}(t + \tau)E_S^{(+)}(t) \rangle \quad (3.11)$$

No entanto, da quarta propriedade que apresentamos para a função correlação, associada com a desigualdade de Cauchy-Schwarz, podemos escrever a seguinte desigualdade para as funções de correlação de segunda ordem dos campos Stokes e anti-Stokes, para  $\tau = 0$ :

$$G_{S,aS}^{(2)}(0) \leq \sqrt{G_{S,S}^{(2)}(0)G_{aS,aS}^{(2)}(0)} \quad (3.12)$$

logo

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) \leq \sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)} \quad (3.13)$$

As autocorrelações dos campos Stokes e anti-Stokes aparecem do lado direito da Equação 3.13. Considerando que os campos Raman espalhados são térmicos e, desde que o evento  $SaS$  não esteja presente, e como já vimos, a radiação térmica possui  $g_{termico}^2(0) = 2$ , então  $g_{S,S}^{(2)}(0) = g_{aS,aS}^{(2)}(0) = 2$ , logo  $g_{S,aS}^{(2)}(0) \geq 2$  é um indicativo de alguma correlação quântica entre os fótons Stokes e anti-Stokes [26].

Usando o modelo teórico apresentado no Capítulo 2, a função correlação  $g_{S,aS}^{(2)}(0)$  é definida como:

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_S \hat{b}_{aS} \rangle}{\langle \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S \rangle \langle \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS} \rangle} \quad (3.14)$$

### 3.3 Correlação de fótons em materiais

Devido ao grande interesse da ótica e informação quântica, a criação de pares de fótons correlacionados já vêm sendo extensivamente estudado em materiais. Embora a principal fonte de tais ainda seja a conversão paramétrica descendente, ligada a materiais não

lineares [27], a geração de pares de fótons correlacionados utilizando o espalhamento Raman já são usados em protocolos de transmissão de informação quântica [28, 14] e na implementação de memórias quânticas [26, 29], onde o fóton Stokes representa um pulso de escrita e o fóton anti-Stokes representa o pulso de leitura.

A seguir, reportamos alguns materiais em que são gerados pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados e alguns valores das funções de correlação de segunda ordem, obtidos na literatura.

### 3.3.1 Correlação de fótons Stokes e anti-Stokes em gases

O estudo e produção de pares de fótons correlacionados já vêm sendo extensivamente feito em gases. Motomura et al. [30], incidindo dois feixes de laser contra-propagantes, sobre uma célula cilíndrica contendo vapor de Sódio, reportaram a produção, via mecanismos de mistura de seis ondas, de pares de fótons anti-Stokes correlacionados classicamente,  $g^2(0) \sim 1,6$ , propagando em direções opostas. Pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados quanticamente, propagando em direções contrárias, foram observadas por Balić et al. [16] em átomos de Rubídio  $^{87}\text{Rb}$ , usando dois lasers contínuos. Eles obtiveram  $g^2(0) \sim 20$ , violando a desigualdade de Cauchy-Schwarz.

Reim et al. [31] demonstraram a criação de pares Stokes e anti-Stokes correlacionados em vapor de Césio, e o uso desses para implementação da memória quântica funcionando à temperatura ambiente, onde a informação é armazenada nos estados da estrutura hiperfina (ondas de Spin) dos átomos. Kuzmich et al. [14] reportaram correlações não clássicas dos fótons Stokes e anti-Stokes também em átomos de Césio, obtendo  $g^2(0) \sim 2,3$ . Bashkansky et al. [32] também demonstraram a possibilidade de implementação da memória quântica por meio de vapor quente de Rubídio, usando feixes de escrita e leitura co-propagantes, sendo pares S e aS co-propagantes correlacionados quanticamente, como mostra o valor de 4 obtido para a função correlação normalizada de segunda ordem para os campos Stokes e anti-Stokes, violando a desigualdade de Cauchy-Schwarz.

Vale salientar que em gases observa-se o espalhamento Raman eletrônico com *flip* de spin, envolvendo assim os estados da estruturas hiperfina dos átomos. Todos os pares de

fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados produzidos em gases e mencionados acima, não envolvem fônons, mas somente estados de spin dos átomos.

### 3.3.2 Correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em diamante

A correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em diamante, envolvendo fônons com frequência de  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , foi observada por Lee et al. [26], que demonstraram o processamento quântico em modos vibracionais sob condições ambiente, via implementação da memória quântica. Eles obtiveram  $g^2(0) \sim 5$ , mostrando que tais fótons tem uma correlação quântica. Kasperczyk et al. [11] explorando a correlação quântica, estudaram a dependência da função correlação  $g^2(0)$  em função da potência do laser.

Estudando a dependência das intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes com a potência de excitação, Kasperczyk et al. [11] verificaram os dois regimes apresentados para  $I_{aS}$ , como mostra a Figura 3.3.

A intensidade da banda Stokes tem uma dependência linear com a potência do laser, enquanto  $I_{aS}$  é linear somente para baixas potências e quadrática para altos valores de  $P_L$ . Kasperczyk et al. [11] obtiveram valores de  $g^2(0)$  maiores que 20, estudando o comportamento da função correlação normalizada de segunda ordem em função da potência, eles mostraram que  $g^2(0)$  decai para altos valores de potência do laser, variando com  $1/P_L$  (ver Figura 3.4). Tal comportamento é explicado pelo fato de que em altas potências a criação de múltiplos fótons Stokes não é negligenciável e as taxas de coincidências acidentais crescem [13].

O comportamento observado para função  $g^2(0)$  por Kasperczyk et al. [11] é previsto por Parra-Murillo et al. [13], por meio do cálculo numérico da expressão 3.14, como mostra a Figura 3.5. Observa-se ainda que o comportamento de  $g^2(0)$  para baixas potências do laser difere do decaimento com  $1/P_L$  para altas potências, em virtude dos fônons térmicos na amostra, como mostrado nas várias curvas de  $g^2(0)$  em função da potência para diferentes valores da população de fônons térmicos  $n_0$  mostrados na Figura 3.5. Observamos que quanto maior o valor de  $n_0$  menores são os valores de  $g^2(0)$  para  $P_L \rightarrow 0$ . Quando  $n_0 \rightarrow 0$

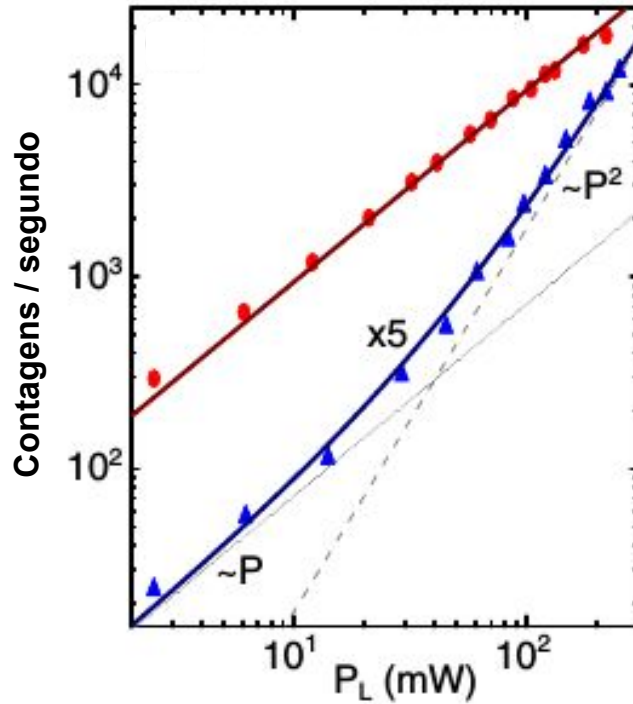


Figura 3.3: Intensidade das bandas Stokes e anti-Stokes do modo de  $1332\text{cm}^{-1}$  do diamante em função da potência do laser de excitação na amostra. Imagem retirada de [11]. Os círculos vermelhos são referentes a  $I_S$ , enquanto os triângulos azuis representam o resultado para  $I_{aS}$ . O eixo y representa contagens de fótons por segundo.

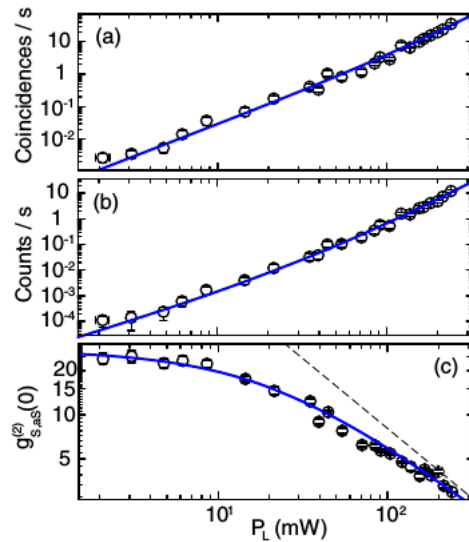


Figura 3.4: (a) Taxas de coincidências para  $\Delta\tau = 0\text{ ns}$ , em (b) das contagens médias para  $\Delta\tau \neq 0\text{ ns}$  e em (c)  $g^2(0)$  em função da potência do laser. Imagem retirada de [11].

a função correlação atinge valores altos para pequenos valores de  $P_L$  como previsto pelo decaimento com  $1/P_L$ .

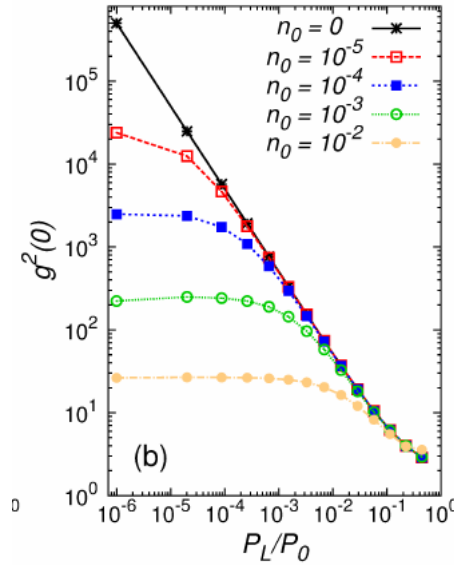


Figura 3.5: Comportamento de  $g^2(0)$  em função da potência do laser  $P_L$  para diferentes valores da população de fônons térmicos  $n_0$ . Para definição de  $P_0$  ver Figura 3.2. Imagem retirada de [13].

### 3.3.3 Correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em grafeno

Evidências da correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes também foram encontradas por Jorio et al. [10] em amostras especiais de grafeno. Eles estudaram a dependência das intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes com a potência do laser de excitação em duas amostras compostas de duas camadas de grafeno, denominadas AB-BLG e tBLG.

A amostra tBLG (*twisted bilayer graphene*) é formada por duas folhas de grafeno depositadas uma sobre a outra rodadas de uma ângulo  $\theta = (11 \pm 1)^\circ$ . O ângulo foi selecionado especificamente para que o espalhamento Raman ressonante fosse explorado. A amostra AB-BLG é apenas uma amostra referência composta por duas camadas de grafeno com  $\theta = 0^\circ$ .

Verificou-se que quando a linha de laser usada para excitar a amostra era escolhida de tal forma que o fóton anti-Stokes da banda G estivesse em ressonância com a singularidade de van Hove na densidade de estados eletrônicos da tBLG, a intensidade de tal sinal da amostra tBLG se equiparava ao sinal Stokes, enquanto na amostra AB-BLG  $I_S \gg I_{aS}$ . Esse aumento foi atribuído à ocorrência do evento SaS, que se manifestou sob dada

condição de ressonância conseguida com a dupla camada de grafeno rodado.

Estudando a dependência das intensidades dos sinais Stokes e anti-Stokes da amostra tBLG com a potência de excitação do laser  $P_L$ , Jorio et al. [10] mostraram que a intensidade do sinal Stokes é proporcional  $P_L$ , enquanto  $I_{aS}$  ganha uma componente proporcional ao quadrado de  $P_L$ , apresentando os dois regimes previstos por Parra-Murillo et al. [13]

Tal experimento mostrou que a manifestação do efeito SaS pode ocorrer sob determinadas condições de ressonância, tornando-se possível o desenvolvimento de amostras próprias para explorar o efeito de correlação de fótons Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman, e colocou a tBLG como possível fonte de fótons correlacionados. No entanto, devido a alta luminescência da amostra, medidas da função correlação  $g^2(0)$  não foram possíveis.

---

## Capítulo 4

# Método experimental para o estudo da correlação entre os fótons Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman

Neste capítulo apresentamos a montagem experimental utilizada para o estudo da correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman. Vamos explicar a utilidade de cada equipamento da aparelhagem experimental. Por último discutiremos um pouco sobre as técnicas fotodeteccção e da contagem em coincidência dos fótons.

### 4.1 Montagem experimental para estudo da correlação temporal dos fótons Stokes anti-Stokes

O aparato experimental utilizado para o estudo dos processos de correlação de fótons Stokes e anti-Stokes provenientes do espalhamento Raman é apresentado na Figura 4.1. Dividiremos sua explicação em três partes: fonte de excitação, iluminação da amostra, e deteccção do sinal.

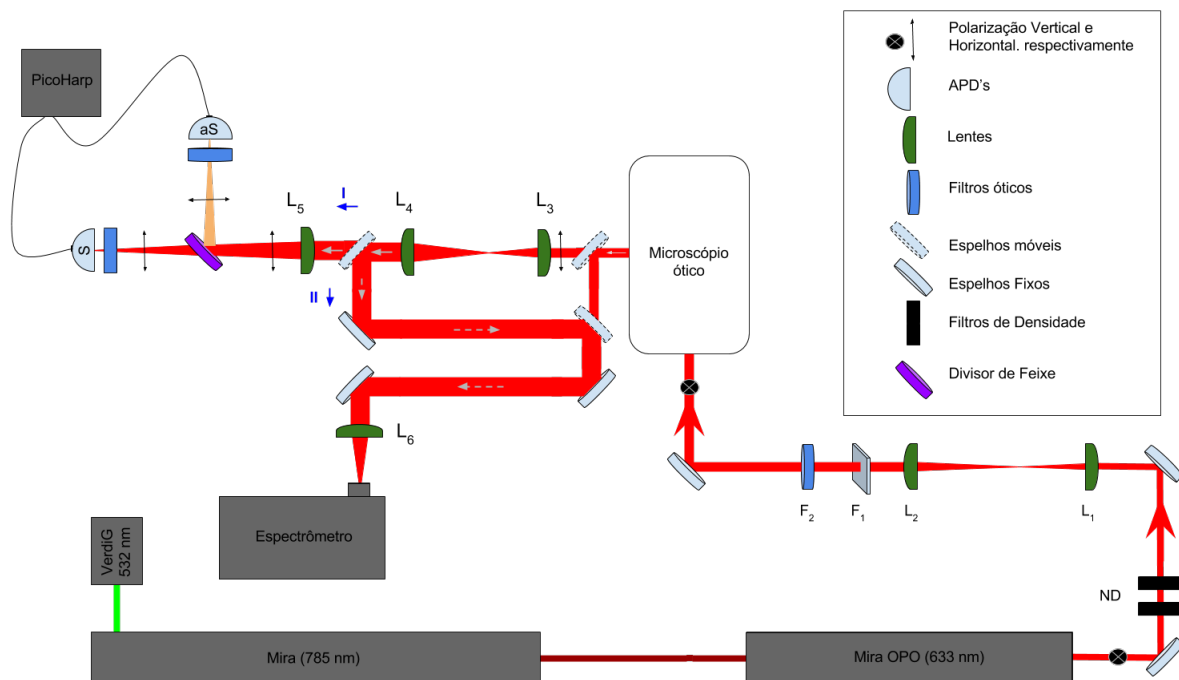


Figura 4.1: Esquema mostrando o aparato experimental utilizado. Ilustramos os caminhos óticos percorridos pelo sinal coletado da amostra. Este pode ser enviado ao espectrômetro via o caminho ótico II, para analisarmos o espalhamento Raman da água. As medidas de contagens em coincidência dos fótons S e aS são feitas enviando o sinal espalhado pelo caminho ótico I.

### 4.1.1 Fonte de excitação

O laser de excitação da amostra passa por um processo de geração que envolve três lasers. O laser Verdi G10, gera um feixe contínuo com comprimento de onda em  $532 \text{ nm}$ , modo gaussiano ( $TEM_{00}$ ) e com  $10 \text{ W}$  de potência. Este laser serve para bombear o laser de Titânio-Safira (*mode-locked* Mira-Optima 900-F da COHERENT) que usa o cristal de Titânio:Safira como meio de ganho, para geração de um feixe pulsado com uma distância temporal entre os pulsos de  $13,2 \text{ ns}$ , o que equivale a uma taxa de repetição de  $76 \text{ MHz}$  e uma largura temporal de  $180 \text{ femtossegundos (fs)}$ . No entanto, o pulso pode sofrer alargamento devido à processos óticos ao longo do caminho ótico até chegar ao microscópio. O comprimento de onda de emissão do laser de Ti:Sa pode ser variado entre  $700 \text{ nm}$  a  $1000 \text{ nm}$ . Com comprimento de onda ajustado para  $785 \text{ nm}$ , uma potência em torno de  $1,7 \text{ watts}$  do laser de Ti:Sa é usada para bombear o laser OPO, (Oscilador Paramétrico Ótico), cujo princípio de funcionamento é baseado na interação de quase casamento de



fase em um cristal não linear. Por processos de conversão paramétrica, o laser de bombeio, no caso 785 nm do laser de TiSa, é transformado numa faixa para o modo de operação no visível, de 505 nm a 750 nm. O feixe gerado pelo laser OPO um formato gaussiano, com um diâmetro em torno de 2 mm, e possui a mesma taxa de repetição do laser de bombeio, isto é 76 MHz (distância temporal entre pulsos de 13,2 ns) e aproximadamente a mesma autocorrelação (180 fs).

A utilização do laser pulsado nos permite atingir altos valores de potência sem aquecer muito a amostra. Em um laser pulsado, toda a energia é comprimida em um único pulso do laser com uma pequena duração temporal ( $\sim 180$  fs). Ao incidir na amostra aumentamos a probabilidade de ocorrência do evento SaS, uma vez que teremos uma enorme quantidade de fótons chegando na amostra ao mesmo tempo (dentro da largura temporal do pulso).

Utilizamos o laser OPO no comprimento de onda de 633 nm. O feixe sai do laser com modo gaussiano e com aproximadamente 2 mm de diâmetro, como já foi dito, além de sua polarização ser vertical, como indicado na Figura 4.1 pelo símbolo  $\otimes$ . Após o alinhamento do OPO, obtemos uma intensidade máxima por volta de 110 mW. Tal laser não possui um ajuste de potência e para controle desta utilizamos carretéis de filtros de absorção de densidade neutra (ND), que nos permite mudar a potência que incide na amostra.

Na saída do OPO, o feixe de laser passa por um conjunto de duas lentes acromáticas plano convexas com intuito de expandi-lo para evitar certos danos aos filtros óticos utilizados, bem como para aproveitar ao máximo a abertura numérica da objetiva utilizada no microscópio para focalizar o laser na amostra. As lentes usadas têm distâncias focais de 150 mm e 300 mm, resultando em uma ampliação de 2x do diâmetro do laser.

O processo de casamento de fase no OPO não possui 100 % de eficiência, o que faz com que outras frequências presentes dentro da sua cavidade escapem deste, junto com o feixe de 633 nm. Tais sinais podem gerar artefatos nas nossas medidas, sendo necessária a utilização de dois filtros passa-banda que transmitem somente a banda de energia correspondente ao comprimento de onda de 633 nm. O primeiro filtro utilizado,  $F_1$  possui uma banda de transmissão centrada em 632 nm com um largura de 22 nm, enquanto o filtro  $F_2$  possui largura de banda de 13 nm, cujo centro varia com o ângulo de

incidência do laser. Este último foi posicionado com um ângulo de aproximadamente 51 graus para garantir uma maior filtragem do sinal 633 nm.

### 4.1.2 A iluminação da amostra

O feixe do laser, desde a sua saída do OPO, é direcionado ao microscópio por meio de um conjunto de espelhos de prata que possuem uma alta reflectância para todo o espectro visível, colaborando para uma perda mínima de potência ao longo do caminho ótico.

Na montagem experimental, o laser é direcionado para a parte superior do microscópio (Figura 4.2), onde uma objetiva de abertura numérica (NA) não muito grande (0,6) focaliza o feixe na amostra. Utilizamos a objetiva Plan Fluor ELWD com uma ampliação 40x, NA = 0,6 e distância de trabalho (WD) varia entre 2,7 mm e 3,7 mm. Essa objetiva fica posicionada em um estágio micrométrico com possibilidade de movimento em x, y e z (aqui consideramos movimento em x, y correspondente ao plano perpendicular ao feixe do laser, e o movimento em z corresponde ao movimento ao longo do feixe).

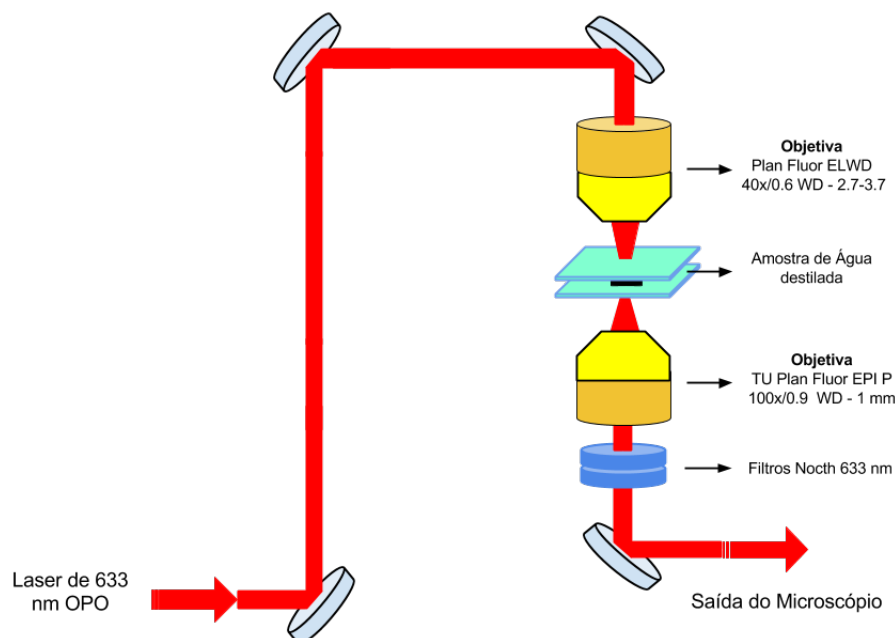


Figura 4.2: Montagem experimental da parte ótica de iluminação da amostra.

O sinal transmitido pela amostra é coletado com uma objetiva posicionada na parte inferior. Para coletar o máximo do sinal espalhado, usamos uma objetiva com uma grande abertura numérica. Utilizamos a objetiva Plan Fluor EPI P de NA = 0,9, WD = 1 mm,

e uma ampliação de 100x, com possibilidade de movimento na direção z para ajuste do foco.

A banda de energia correspondente ao espalhamento Rayleigh é muito mais intensa do que as bandas Raman Stokes e anti-Stokes. Como estamos interessados somente no espalhamento inelástico da luz, utilizamos dois filtros de corte (da Semrock e da Edmund optics) com densidade ótica (OD) de 6 e 4 respectivamente, ambos com uma transmissão acima de 90% fora da sua banda de corte. Juntos eles bloqueiam uma banda de energia entre, aproximadamente,  $-400 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , relativo à energia do laser. No entanto, devido à alta intensidade do laser de bombeio, uma pequena intensidade desse ainda é transmitida. Os filtros de corte são posicionados logo abaixo da objetiva que coleta o sinal Raman, com o objetivo de evitar que a alta intensidade do sinal do laser transmitido possa interagir com algum outro elemento ótico da montagem, gerando qualquer outro espalhamento que não seja o coletado da amostra.

### 4.1.3 Detecção - espectro Raman e contagens em coincidência

Como ilustrado na Figura 4.1, depois de coletado, o sinal Raman espalhado passa por um filtro espacial composto pelas lentes acromáticas plano convexas  $L_3$  de distância focal 60 mm,  $L_4$  de distância focal de 200 mm e por um *pinhole* (orifício) de 150 micrômetros. A lente  $L_3$  focaliza o sinal espalhado no centro do *pinhole* que bloqueia as frequências espaciais que não estejam no plano focal de  $L_3$ . A lente  $L_4$  é utilizada para colimar o feixe, além de expandir seu diâmetro, o que será importante para obtenção do menor foco possível nos fotodetectores. Baseado em princípios da ótica de Fourier [33], o filtro espacial tem como função realizar uma filtragem das frequências espaciais indesejadas, eliminando outros picos de energia que não correspondem ao perfil gaussiano do laser, além de garantir que apenas a luz proveniente do ponto focal da objetiva de coleção se propague até os detectores. Com a utilização do filtro espacial diminuimos consideravelmente os ruídos das nossas medidas, colaborando para uma grande redução das contagens em coincidências acidentais.

Após a expansão e filtragem do sinal que deixa o microscópio, podemos selecionar

dois possíveis caminhos óticos (indicados pelas setas em azul I e II na Figura 4.1) por meio de um espelho montado sobre um suporte que nos permite colocá-lo ou removê-lo do caminho ótico.

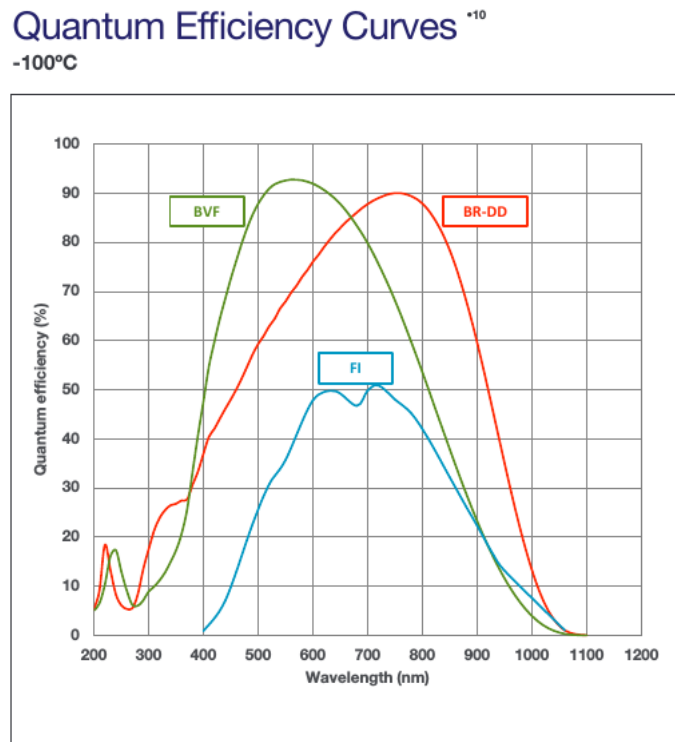


Figura 4.3: Curvas de eficiência quântica de outros dois modelos de CCD, a BVF e FI. Estamos interessados aqui somente na curva em vermelho, correspondente à CCD DU401-BR-DD. Referência: <http://www.andor.com/scientific-cameras/idus-spectroscopy-cameras/idus-401-series>

Selecionando o caminho ótico II, podemos obter o espectro da luz espalhada, direcionando o sinal coletado da amostra para o espectrômetro ANDOR, modelo Shamrock 303i, equipado com uma CCD modelo DU401-BR-DD, cuja eficiência quântica é dada pela linha vermelha do gráfico da Figura 4.3. O Shamrock 303i possui uma fenda com abertura variável e três grades de difração com diferentes densidades de linhas 600 (1/mm), 1200 (1/mm) e 2400 (1/mm), cada uma com determinada eficiência, adequada para trabalhar com determinada faixa espectral (Figura 4.4). Em nosso experimento utilizamos, predominantemente a grade de 600 (1/mm) otimizada para o visível (*blaze* 500 nm). A abertura da fenda foi ajustada por volta de 50 micrômetros. Para focalizar o feixe na fenda de entrada do espectrômetro, utilizamos uma lente acromática  $L_6$  com distância focal de 75 mm.

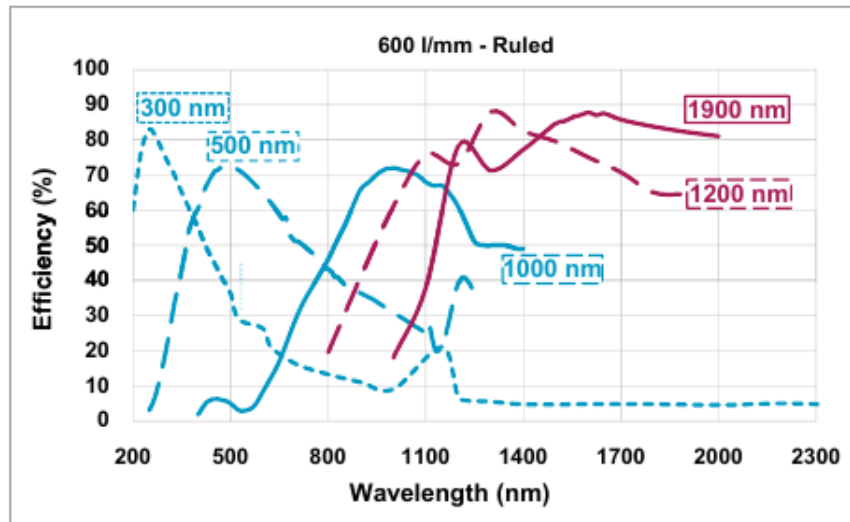


Figura 4.4: Curvas de eficiência quântica das grades de difração, com o comprimento de onda ideal indicado para cada uma delas (*Blaze*). Utilizamos nos experimento a grade cuja curva de eficiência é a tracejada em azul, especificada por 500 nm. Referência: <http://www.andor.com/spectrograph/shamrock-spectrograph-series/shamrock-303i>

É por meio do espectrômetro que verificamos o sinal que chega aos nossos fotodetectores, que são utilizados para a contagens de coincidência. Antes de qualquer experimento de contagem em coincidência (caminho ótico I) todos os filtros óticos utilizados nas APD's são colocados no caminho ótico do espectrômetro (II) a fim de analisarmos quais as bandas de energias dos fótons que chegam em cada detector.

Para o experimento de contagem em coincidência de fótons, retiramos o espelho colocado depois do filtro espacial (caminho ótico I) e direcionamos o sinal Raman para um divisor de feixe posicionado depois de uma lente de distância focal de 100 mm, responsável por focalizar o sinal em ambos os fotodetectores.

O feixe que sai focalizado da lente  $L_5$ , passa pelo divisor de feixe que transmite o sinal com comprimento de onda acima de 613 nm e reflete sinal abaixo desse comprimento de onda. Nos experimentos utilizamos o laser de excitação em 633 nm, e as energias dos fótons envolvidos no processo de espalhamento Raman da água são relativamente altas ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondendo à bandas de energia Stokes acima de 690 nm e anti-Stokes abaixo de 600 nm. Portanto, o sinal Stokes é transmitido para a APD que denominamos APD-S e o espalhamento anti-Stokes é refletido para a APD denominada APD-aS. Antes de chegar aos detectores, o sinal Raman passa pelos filtros óticos passa-banda colocados

em frente aos mesmos, para filtragem apenas do sinal de interesse.



Figura 4.5: APD-MPD-050-CTE.

As ADP's utilizadas, modelo MPD-050-CTE, são dispositivos de estado sólido que exploram o efeito fotoelétrico para converter luz em sinal elétrico. O modelo utilizado tem uma área de detecção de  $50 \mu m$ , um tempo de cegueira  $83.7 ns$ , correspondente ao tempo mínimo entre duas subseqüentes detecções, e uma taxa de contagem no escuro de 17 contagens por segundo ( $c/s$ ), equivalente ao ruído das detecções. Ela pode atingir uma taxa máxima de contagem de  $11.4 \times 10^6 c/s$  sem sofrer dano.

As APD's têm uma eficiência quântica máxima em torno de 50 % para fótons com comprimento de onda de 550 nm (gráfico da Figura 4.6). Observamos que, para o laser de excitação em 633 nm, a eficiência quântica na detecção dos fótons anti-Stokes é maior do que para os fótons Stokes, o que faz dessa uma boa APD para nosso experimento, uma vez que a intensidade do sinal anti-Stokes é muito menor que o sinal Stokes. Tal eficiência quântica está relacionada à probabilidade de detecção de um fóton com determinada energia. Ela é um parâmetro que leva em consideração possíveis falhas na fotodetecção, tais como estatística de chegada no tempo de cegueira da APD, reflexões na superfície de detecção, bem como probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico para determinada energia dos fótons [21].

Ambos os fotodetectores possuem duas opções de sinal elétrico de saída: TTL e NIM. O sinal TTL possui uma resolução temporal máxima de 250 picossegundos (ps) (Largura à meia altura do pulso), relacionado ao tempo de resposta do detector após a absorção de um fóton. No entanto, seu sinal, com uma amplitude de 3.5 V, não é aceito pelo correlacionador temporal utilizado. O PicoHarp 300 só processa pulsos negativos, indo até no máximo -1 V, requisito atendido pelo sinal NIM, que possui uma resolução temporal de 50 ps, relacionado à largura à meia altura do pulso, e pulsos negativos com amplitude

máxima de -800 mV.

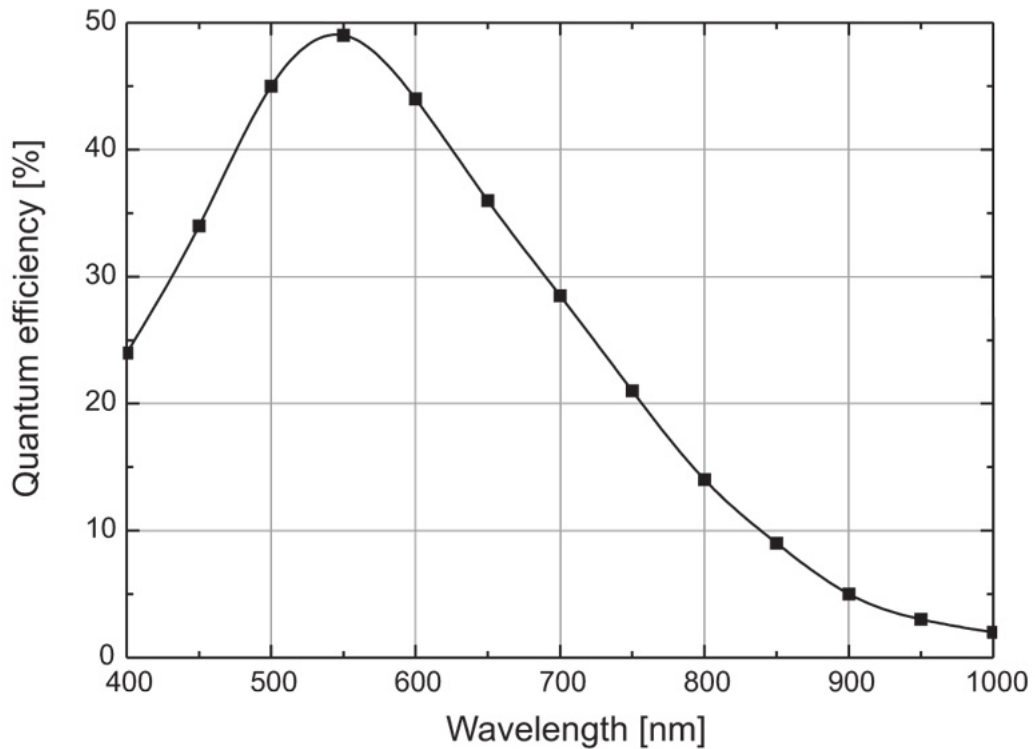


Figura 4.6: Curva de eficiência quântica em função do comprimento de onda da radiação para APD-MPD-050-CTE. Informação obtida do fornecedor: <https://www.picoquant.com/>.

As APD's são conectadas ao PicoHarp 300 via cabos coaxiais com impedância de 50 Ω. Enquanto o cabo da APD-S tem 1 m de comprimento, o cabo da APD-aS tem em torno de 20 m de comprimento, criando uma linha de atraso de aproximadamente 92 nanosegundos (ns) entre os dois sinais elétricos, para obtermos valores de tempo de detecção relativo entre os sinais Stokes e anti-Stokes, negativos, indicando que um fóton aS foi detectado antes do S. A ADP-S é conectada ao canal 0 e ao APD-aS à canal 1.

O PicoHarp 300, possui uma resolução temporal de 4 ps. O equipamento possui duas conexões para as APD's, canal 0 e canal 1, e dois modos de operação, T2 e T3, ambos designados para um tipo específico de experimento. No modo de operação T2 do PicoHarp, que é usado para medidas em coincidência, ambos os sinais das APD's são tratados funcionalmente idênticos, e os eventos registrados de cada uma das APD's são gravados separadamente e são tratados igualmente. Em cada caso, um registro de um evento que é gerado, contém informações sobre o canal (se de 1 ou 0) de onde veio e o

tempo de chegada do evento com respeito ao tempo de início de medição total.



Figura 4.7: PicoHarp 300.

Em uma típica medida de coincidência de fótons, o correlacionador determina o tempo decorrido entre duas detecções sucessivas em detectores distintos, analisando o sinal emitido pelas APD's. O PicoHarp utiliza de um circuito CDF (*Constant Fraction Discriminator*) para extrair a informação temporal precisa dos pulsos elétricos dos detectores que podem ter sua amplitude modelada. Depois de discriminados, os sinais alimentam um circuito TAC (*Time to Amplitude Converter*), gerador linear de sinal (tensão) que é iniciado por um sinal vindo da APD conectada no canal 0, e parado, subsequentemente, por um sinal da APD conectada no canal 1 do PicoHarp. A voltagem resultante é proporcional à diferença temporal entre os dois sinais. A tensão obtida a partir do TAC é então usada para alimentar um Conversor Analógico Digital, do Inglês *Analog-to-Digital Converter* (ADC), que fornece o valor digital da diferença temporal entre os dois eventos, utilizado para produzir o histograma. No PicoHarp 300, tais circuito TAC e ADC são substituídos por um único circuito (*Time to Digital Converter*) TDC, em cada uma das entradas (Figura 4.8), o que fornece uma resolução temporal de 4 ps. Eles trabalham de forma independente em cada canal de entrada e fornecem os tempos de chegada dos fótons em picossegundos que podem ser tratados posteriormente, via subtração, fornecendo um



histograma das diferenças entre os tempos de chegada dos fótons Stokes e anti-Stokes.

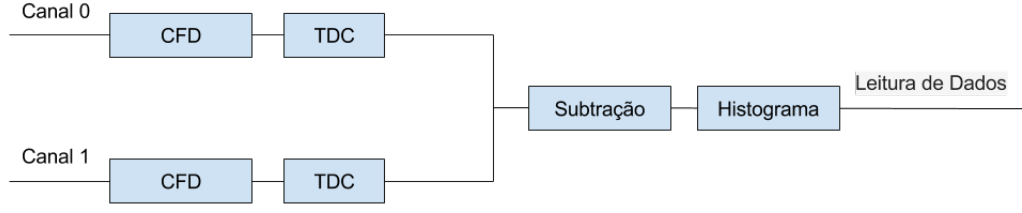


Figura 4.8: Esquema do circuito digital do PicoHarp 300.

## 4.2 Teoria da fotodeteção e contagem em coincidência

Nas seções anteriores falamos sobre todo o aparato experimental da contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes, no entanto, não explicamos ainda como tal experimento está ligado à função de correlação. Para entender a conexão entre experimento e teoria, nessa seção abordaremos a teoria da fotodeteção em coincidência. Este tratamento será feito como descrito na referência [25].

Para entender o princípio de funcionamento de um fotodetector, comecemos por considerá-lo composto somente por um átomo, que pode ser ionizado via absorção de um fóton.

A Hamiltoniana do sistema composto pelo átomo e pela radiação eletromagnética é dada por:

$$H = H_0 + V, \quad (4.1)$$

Onde  $H_0 = H_{\text{atomo}} + H_{\text{em}}$ , e a interação entre o átomos e a radiação é dada pela aproximação dipolar:

$$V = -\vec{D} \cdot \vec{E}, \quad (4.2)$$

onde  $\vec{D}$  é o operador momento de dipolo do átomo e  $\vec{E}$  é o operador campo elétrico, que é dado em termos de suas duas componentes de frequências positivas e negativas:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}^{(+)} + \vec{E}^{(-)} \\ \vec{E}^{(+)}(t) &\sim e^{-i\omega t}; \quad \vec{E}^{(-)}(t) \sim e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Usando o formalismo de interação da representação de Heisenberg onde os operadores são dependentes do tempo, sendo  $|\psi(t)\rangle$  um estado de  $H$ , no formalismo de interação ficamos com:

$$\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle \\ V_I(t) &= -\vec{D}_I(t)\vec{E}_I(t) \\ V_I(t)|\psi_I(t)\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

Sejam  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  auto-estados do átomo,  $H_{at}$ , com energias  $\varepsilon_a$  e  $\varepsilon_b$ . Segue da teoria de perturbação dependente do tempo que o estado do sistema em um tempo  $t$ ,  $|\psi_I(t)\rangle$ , em uma aproximação de primeira ordem, onde  $|\psi_I(0)\rangle$  são auto-estados de  $H_0$ , é dado por:

$$|\psi_I(t)\rangle \approx |\psi_I(0)\rangle + (i\hbar)^{-1} \int_0^t V_I(t') dt' |\psi_I(0)\rangle \quad (4.5)$$

Assumindo que em  $t = 0$  o átomo do detector é preparado em um estado não correlacionado com o campo, isto é:  $|\psi_I(0)\rangle = |a\rangle \otimes |\varphi_i\rangle = |a; \varphi_i\rangle$ , onde  $|\varphi_i\rangle$  é um estado arbitrário do campo, podemos calcular a probabilidade de transição do sistema do estado inicial  $|a; \varphi_i\rangle$  para um estado final  $|b; \varphi_f\rangle$ , que é proporcional a:

$$\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle = (i\hbar)^{-1} \int_0^t \langle b; \varphi_f | V_I(t') | a; \varphi_i \rangle dt' \quad (4.6)$$

Os elementos da matriz de dipolo do átomo são dados por :

$$\langle a | \vec{D}_I(t) | b \rangle = e^{i\omega_{ab}t} \langle a | \vec{D} | b \rangle \quad (4.7)$$

onde  $\omega_{ab} = \omega_b - \omega_a$ . Podemos reescrever a Equação 4.6 como:

$$\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle = (i\hbar)^{-1} \langle a | \vec{D} | b \rangle \int_0^t \langle \varphi_f | \vec{E}(t') | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{ab}t} dt' \quad (4.8)$$

Separando o campo em termos de frequências positiva e negativa, como fizemos no capítulo 2, quando substituimos na Equação 4.8,  $\vec{E}^{(-)}(t)$  gera um termo oscilante,  $e^{i(\omega_{ab}+\omega)t}$ , cuja

contribuição para a taxa de transição pode ser desprezada. A maior contribuição para a taxa de transição vem dos termos de frequência positiva associados aos operadores criação de fótons. Portanto, é uma boa aproximação substituir  $\vec{E}(t)$  por  $\vec{E}^{(+)}(t)$ . É importante notar que, se o átomo tem somente dois estados, ele deverá funcionar bem como detector de radiação apenas na frequência  $\omega_{ab}$ .

Portanto, o elemento de matriz  $\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle$  pode ser escrito como:

$$\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle = (i\hbar)^{-1} \sum_{\nu=1}^3 \langle a | D_{\nu} | b \rangle \int_0^t \langle \varphi_f | E_{\nu}^{(+)}(t') | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{ab}t'} dt' \quad (4.9)$$

A probabilidade de transição do estado  $|a; \varphi_i\rangle$  para um estado final  $|b; \varphi_f\rangle$  é dada por  $|\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle|^2$ . Como não detectamos o estado do campo, mas somente da matéria, então devemos somar sobre todos os estados do campo possíveis para obtermos a probabilidade de ocorrer tal transição. Além da propriedade de ocorrência do evento relacionada à transição eletrônica, para o cálculo da probabilidade de detecção dos fótons devemos levar também em consideração a probabilidade dos fotodetectores detectarem o elétron excitado para o estado  $|b\rangle$ , a qual denominamos  $M(b)$ .  $M(b)$  está relacionada aos circuitos eletrônicos dos contadores de fótons. Portanto, a probabilidade de ocorrência de uma transição de um elétron no estado  $|a\rangle$  para um estado  $|b\rangle$  em um tempo  $t$ , mediante a absorção de um fóton, e a detecção desse evento ser feita pelo nosso aparato experimental, é dada por:

$$P_b(t) = M(b) \sum_f |\langle b; \varphi_f | \psi_I(t) \rangle|^2 \quad (4.10)$$

Generalizando tal formalismo para detectores de banda larga, devemos somar sob todos os estados possíveis  $|b\rangle$ , sendo a probabilidade dada por:

$$\begin{aligned} P(t) &= \int P_b(t) n(\varepsilon_b) d\varepsilon_b \\ &= \int_0^t \int_0^t \sum_{\nu} \sum_{\mu} \left[ \int M(b) \hbar^{-2} \langle b | D_{\nu} | a \rangle \langle b | D_{\mu} | a \rangle^* e^{i\omega_{ab}(t'-t'')} n(\varepsilon_b) d\varepsilon_b \right] \\ &\quad \times \langle E_{\mu}^{(-)}(t'') E_{\nu}^{(+)}(t') \rangle dt' dt'' \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde  $n(\varepsilon_b)$  é a densidade de estado com energia  $\varepsilon_b = \varepsilon_a + \hbar\omega_{ab}$ . A função entre colchetes é chamada de *função sensibilidade* do detector, e é denominada  $S_{\mu\nu}(t' - t'')$ , sendo ela que determina sua eficiência. É importante notar que a probabilidade de detecção de um único fóton é relacionada à função correlação de primeira ordem  $G^{(1)}(t', t'')$ .

$$P(t) = \int_0^t \int_0^t \sum_{\nu} \sum_{\mu} S_{\mu\nu}(t' - t'') G_{\mu\nu}^{(1)}(t', t'') dt' dt'' \quad (4.12)$$

Quando lidamos com a contagem em coincidência, todo formalismo acima é generalizado para dois detectores [21]. A probabilidade de detecção de dois fótons nas posições  $(\vec{x}_1, t_1)$  e em  $(\vec{x}_2, t_2)$ , dentro do intervalo de tempo  $t_i \pm T/2$ , é diretamente proporcional à função correlação de segunda ordem dos campos [34], isto é,

$$P(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2) = \eta_1 \eta_2 \int_{-T/2}^{+T/2} \int_{-T/2}^{+T/2} G^2(t_1 + t', t_2 + t'') dt' dt'' \quad (4.13)$$

onde

$$G^2 = \langle E^{(-)}(\vec{x}_1, t_1 + t') E^{(-)}(\vec{x}_2, t_2 + t'') E^{(+)}(\vec{x}_1, t_1 + t') E^{(+)}(\vec{x}_2, t_2 + t'') \rangle. \quad (4.14)$$

As constantes  $\eta_1$  e  $\eta_2$  na Equação 4.13 estão relacionadas às eficiências dos detectores 1 e 2, respectivamente. Portanto, a medida de contagem em coincidência de fótons é uma maneira de obtermos informações sobre a correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes, visto que a taxa de detecção  $dP(t)/dt$  é diretamente proporcional à função de correlação  $G^{(2)}$ .

Transportando esse formalismo para nosso experimento, podemos escrever a probabilidade de detecção dos fótons Stokes em um certo tempo  $t$ , dentro do intervalo  $\Delta t$ , como [34]:

$$P_s(t)\Delta t = \eta_s G_{S,S}^{(1)}(t)\Delta t = \eta_s \langle I_S(t) \rangle \Delta t \quad (4.15)$$

A probabilidade de detecção de um fóton anti-Stokes em um certo tempo  $t + \tau$  dentro

do intervalo  $\Delta(t + \tau)$  pode ser escrita de foma semelhante como

$$\begin{aligned} P_{aS}(t + \tau)\Delta(t + \tau) &= \eta_{aS} G_{aS,aS}^{(1)}(t + \tau)\Delta(t + \tau) \\ &= \eta_{aS} \langle I_{aS}(t + \tau) \rangle \Delta(t + \tau) \end{aligned} \quad (4.16)$$

As duas constantes,  $\eta_S$  e  $\eta_{aS}$ , caracterizam as eficiências das APD's para a deteccção dos respectivos fótons Stokes e anti-Stokes.

A probabilidade conjunta de deteccção de um fóton Stokes em  $t$  dentro do intervalo de tempo  $\Delta(t)$  e de um fóton anti-Stokes em  $t + \tau$  dentro de  $\Delta(t + \tau)$ , é dada por:

$$\begin{aligned} P_{S,aS}(t, t + \tau)\Delta(t + \tau)\Delta(t) &= \eta_{aS} \eta_S G_{aS,S}^{(2)}(t, t + \tau)\Delta(t + \tau)\Delta(t) \\ &= \eta_{aS} \eta_S \langle I_{aS}(t + \tau)I_S(t) \rangle \Delta(t + \tau)\Delta(t) \\ &= P(aS, t + \tau, S, t) \end{aligned} \quad (4.17)$$

No entanto, para processos onde a emissão de um fóton anti-Stokes não é condicionada à emissão de um fóton Stokes, a probabilidade conjunta de deteccção de um fóton Stokes em  $t$ , dentro do intervalo de tempo  $\Delta(t)$ , e de um fótons anti-Stokes em  $t + \tau$ , dentro de  $\Delta(t + \tau)$ , é dada pelo produto individual das probabilidades, isto é:

$$\begin{aligned} P_S(t)P_{aS}(t, t + \tau)\Delta(t + \tau)\Delta(t) &= \eta_{aS} \eta_S G_{S,S}^{(1)}(t)G_{aS,aS}^{(1)}(t - \tau)\Delta(t + \tau)\Delta(t) \\ &= \eta_{aS} \eta_S \langle I_{aS}(t + \tau) \rangle \langle I_S(t) \rangle \Delta(t + \tau)\Delta(t) \end{aligned} \quad (4.18)$$

A partir das Equações 4.15, 4.16 e 4.17, e da definição de  $g^2(\tau)$ , podemos escrever a função de correlação de segunda ordem normalizada, em termos das probabilidades de deteccção dos fótons Stokes e anti-Stokes como:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(aS, t + \tau, S, t)}{P_{aS}(t + \tau)P_S(t)} \quad (4.19)$$

A Equação 4.19 foi obtida dividindo a Equação 4.17 pelo produto da Equações 4.15 e 4.16.

Um típico histograma obtido de medidas em coincidência, utilizando laser pulsado,

é apresentado na Figura 4.9 [11]. Tal histograma é dado pelo número de contagens em função da diferença de tempo entre a chegada de um fóton na APD-S e de um fóton na ADP-aS.

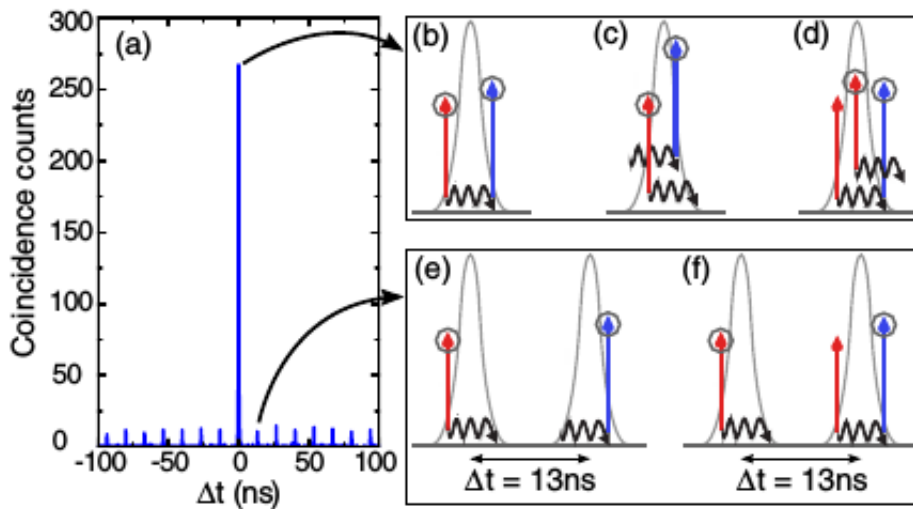


Figura 4.9: Imagem retirada de [11], mostrando em (a) um típico histograma produzido pelo PicoHarp 300 em experimentos de contagem em coincidência de fótons com laser pulsado de 76 MHz e em (b-f) processos responsáveis pelos picos no histograma. As setas vermelhas indicam a criação de fótons Stokes enquanto as azuis indicam fótons anti-Stokes. Os círculos representam os fótons que são detectados nas APD's. As linhas onduladas pretas correspondem à fônons.

O pico em  $\Delta t = 0$  indica que os fótons Stokes e anti-Stokes foram detectados simultaneamente nas APD's Stokes e anti-Stokes, ele pode estar relacionado à processos SaS, sendo que os fótons do laser que são aniquilados para a geração dos sinais Stokes e anti-Stokes pertencem ao mesmo pulso de laser (Figuras (b) (c) e (d) de 4.9). Lembrando que nos experimentos da referência [11] foi usado um laser pulsado com uma taxa de 76 MHz correspondente a 13 ns de diferença entre os pulsos, mesmos parâmetros do laser que utilizamos.

Além da contribuição do SaS para altas contagens em  $\Delta t = 0$ , podemos ter também outras contribuições relacionadas a coincidências acidentais, com ilustradas em (c), onde temos dois fótons oriundos do espalhamento Raman espontâneo, e em (d) onde múltiplos fótons Stokes gerados dentro de um único pulso de laser corroboram para coincidências acidentais de fótons Stokes e anti-Stokes que não compartilham o mesmo fônons.

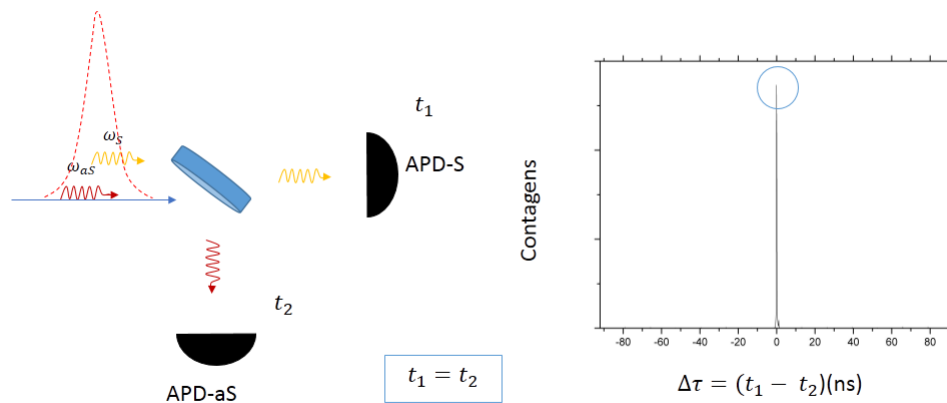


Figura 4.10: Quando ambos os fótons Stokes e anti-Stokes são detectados simultaneamente nas APD's S e aS, isto é,  $t_1 = t_2$ , é contabilizada uma contagem em  $\Delta t = (t_1 - t_2) = 0$ . Tais fótons são gerados em por meio de um único pulso do laser de excitação.  $\omega_{S,aS}$  são as frequências dos fótons Stokes e anti-Stokes.  $t_{1,2}$  são os tempos de detecção dos fótons.

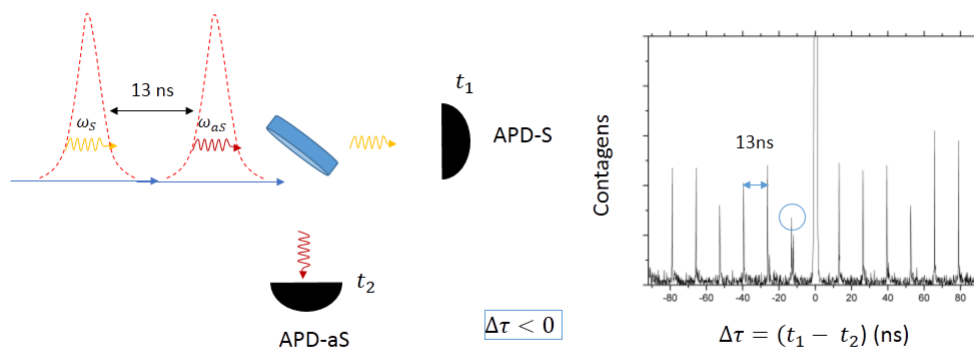


Figura 4.11: Quando o fóton Stokes é detectado em um tempo  $t_1$  posterior a detecção do fóton anti-Stokes na APD-aS, isto é,  $t_1 > t_2$ , é contabilizada uma contagem em  $\Delta t = (t_1 - t_2) > 0$ . Quando esses fótons pertencem a dois pulsos subsequentes esse pico fica distante do pico central de 13 ns.

Os demais picos para  $\Delta t \neq 0$  ns, construídos conforme as Figuras 4.12 e 4.11, indicam que ocorreu um certo atraso relativo na detecção dos fótons, por exemplo, o primeiro pico para  $\Delta t = 13$  ns indica que 13 ns depois de detectado um fóton Stokes na APD-S foi detectado um fóton anti-Stokes na APD-aS (Figura 4.11). Colaboram para coincidências acidentais em  $\Delta t = 13$  ns, os processos indicados em (e) e (f) da Figura 4.9, onde os fótons Stokes e anti-Stokes são gerados em dois pulsos subsequentes, assim como para os demais picos. Em nosso experimento, obtemos a taxa de contagem em coincidência dividindo o valor absoluto das contagens em  $\Delta t \neq 0$  ns, pelo tempo de acumulação dos dados.

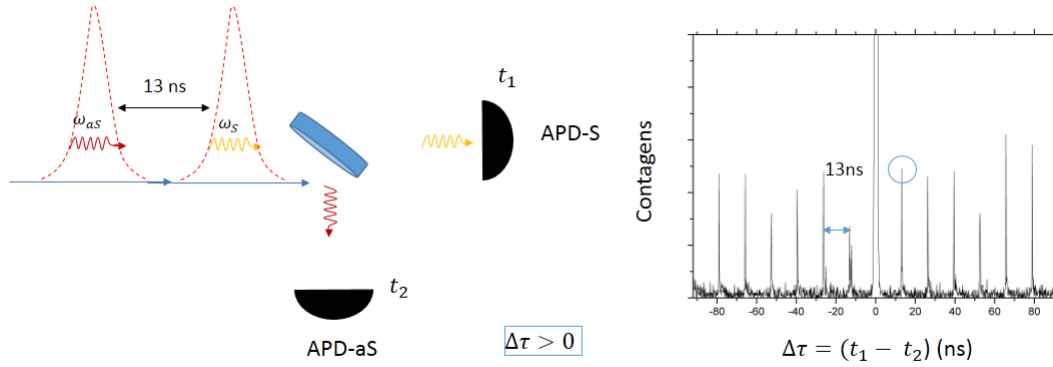


Figura 4.12: Quando o fóton Stokes é detectado em um tempo  $t_1$  anterior a detecção do fóton anti-Stokes na APD-aS, isto é,  $t_1 < t_2$ , é contabilizada uma contagem em  $\Delta t = (t_1 - t_2) < 0$ . Quando esses fótons pertencem a dois pulsos subsequentes esse pico fica distante do pico central  $\Delta t < 0$  de 13 ns. Os demais picos surgem de detecções de fótons pertencentes a variados pulsos do laser.

Fazemos uma estimativa da função de correlação  $g_{S,aS}^2(0)$ , dada pela Equação 4.19, por meio dos histogramas obtidos, dividindo a taxa de contagem em  $\Delta t = 0$  ns pela média das taxas de contagens em  $\Delta t \neq 0$  ns.

Obtemos o valor  $P(aS,S)$  pelo valor das taxas de contagens em  $\Delta t = 0$  ns. Os demais picos  $\Delta t \neq 0$  ns, como foi explicado, correspondem à detecções conjuntas das APD's Stokes e anti-Stokes de eventos independentes, coincidências acidentais, assim tais contagens correspondem à probabilidade de detecção conjunta não condicionais. Portanto, a média sobre todas as taxas de detecção para  $\Delta t \neq 0$  ns nos fornece o valor de  $P(aS)P(S)$ . Com esses dois valores obtemos o valor de  $g_{S,aS}^2(0)$ :

$$g_{S,aS}^2(0) = \frac{P(aS,S)}{P(aS)P(S)} \tag{4.20}$$

### 4.3 Amostra de água

Desenvolvemos, até o momento, o estudo da correlação temporal de fótons Stokes e anti-Stokes em amostras de água líquida destilada e deionizada. A água destilada é obtida por meio do processo de destilação sendo, a princípio, uma água pura. Enquanto a água deionizada (DI) é uma água que passa por um processo de remoção de íons.



Uma alíquota de aproximadamente 200 microlitros ( $\mu l$ ) de água é depositada em um porta amostra montado com duas lamínulas de vidro de 0.1 mm de espessura e um anel de borracha, como mostrado na Figura 4.13. Antes da preparação, tanto o anel quanto as lamínulas são limpos com o uso de metanol, para evitar contaminantes na amostra. Depois de preparada, a amostra é levada para o microscópio para os experimentos de espectroscopia Raman e de contagens em coincidência de fótons.

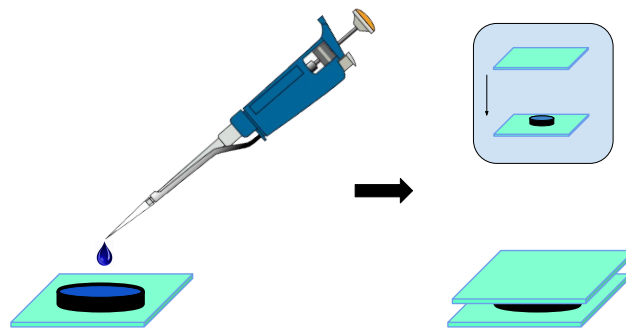


Figura 4.13: Ilustração mostrando a preparação da amostra de água. Um pequeno poço é formado com um anel de borracha colocado sobre uma lamínula de vidro de aproximadamente 0.1 mm de espessura. Em torno de 200 microlitros de água são depositados. Uma segunda lamínula é utilizada para tampar a amostra. A tensão superficial da água mantém o conjunto unido, impedindo que a água evapore durante o experimento.



---

## Capítulo 5

# Correlação Stokes e anti-Stokes na água

Neste trabalho estudamos experimentalmente a correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes no espalhamento Raman da água. Nesse capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos.

Inicialmente discutiremos, de uma maneira geral, as características relevantes da molécula de água, seus modos normais de vibração e seu espectro Raman. Em seguida, apresentamos os resultados das medidas de correlação no espalhamento Raman, incluindo a dependência das intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes e da função  $g^2(0)$  com a potência do laser de excitação da amostra e a polarização da luz espalhada. Por último, apresentamos alguns resultados que apontam que a função correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes da água é sensível à presença de contaminantes, indicando que o valor  $g^2(0)$  pode ser utilizado como critério de pureza da água.

## 5.1 Espectroscopia Raman na Água

### 5.1.1 Aspectos gerais da molécula de água

A molécula de água é composta por dois átomos de hidrogênio (H) ligados covalentemente a um átomo de oxigênio (O), formando um triângulo isósceles [35] (Figura 5.1a). A ligação covalente entre os átomos O-H faz com que ocorra uma concentração de cargas negativas em torno do átomo de O, e de cargas positivas em torno dos átomos de

H, gerando um momento de dipolo permanente que aponta da direção do átomo de oxigênio para o centro de massa dos átomos de hidrogênio (Figura 5.1b). Muitas investigações a respeito do momento de dipolo da água atribuem a ele um valor na faixa de  $1,84(\pm 0,02) \times 10^{18} e.s.u. \cdot cm$ <sup>b</sup> [35].

O ângulo formado pelos átomos de H-O-H e o comprimento da ligação O-H depende geralmente do estado físico da água. Para o estado gasoso, o ângulo foi encontrado por volta de  $104,5^\circ$  e a distância O-H por volta de  $0,96 \text{ \AA}$  [36]. Em líquido, o ângulo H-O-H é medido por volta de  $105,5^\circ$  e a distância O-H de  $0,99 \text{ \AA}$  [37].

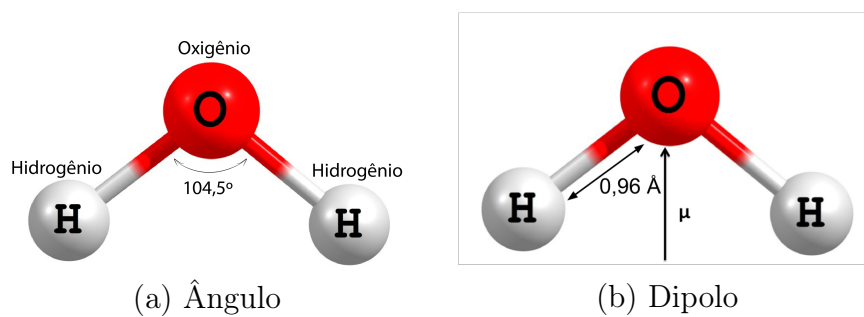


Figura 5.1: Imagem da molécula de água. (a) Ângulo formado pelos átomos da molécula de água. (b) Direção do vetor momento de dipolo da molécula. Valores medidos para água na fase de vapor.

### 5.1.2 Modos normais de vibração da molécula de água

A molécula de água possui três modos normais de vibração [38]. Dois destes estão relacionados ao movimento simétrico e antissimétrico de estiramento dos átomos de hidrogênio em relação ao átomo de oxigênio (Figuras 5.2a e 5.2b, respectivamente). O terceiro modo de vibração corresponde a deformação angular dos átomos de H como indicado na Figura 5.2c. Atribuímos as frequências  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , respectivamente, para cada um dos modos de estiramento simétrico, deformação angular, e para estiramento assimétrico.

O espectro Raman da água, em seu estado líquido, possui a contribuição dos três modos normais de vibração intramolecular mostrados na Figura 5.2, além de contribuições que envolvem as interações intermoleculares entre aglomerado de moléculas [35]. Vibrações intermoleculares, (correspondente ao estiramento das ligações de pontes de hidrogênio

<sup>b</sup>1Deybe =  $10^{-18} e.s.u. \cdot cm$

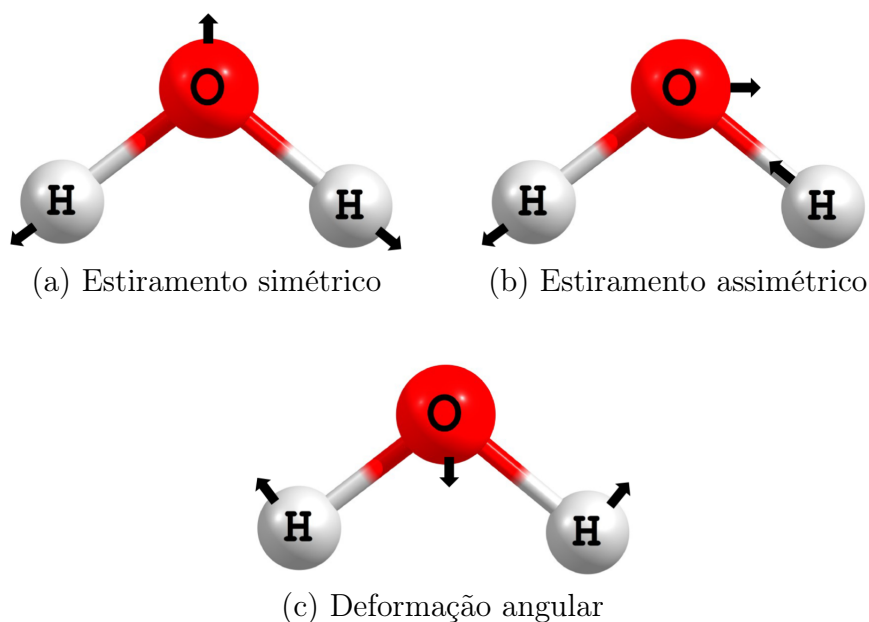


Figura 5.2: Imagem ilustrativa da molécula de água com as setas indicando os movimentos dos átomos em cada um dos seus modos normais de vibração. **a)** Estiramento simétrico  $\nu_1$  **b)** Estiramento assimétrico  $\nu_3$  **c)** Deformação angular  $\nu_2$ .

entre átomos O-H de moléculas distintas) bem como restritas rotações de moléculas individuais são responsáveis pelo surgimento de bandas Raman em frequências abaixo de  $900\text{ cm}^{-1}$  [35, 39].

O espalhamento Raman da água apresenta dois picos principais (Figura 5.3), um de menor intensidade, localizado em torno  $1645\text{ cm}^{-1}$  e uma larga banda de energia que começa aproximadamente em  $2700\text{ cm}^{-1}$  e termina em  $3800\text{ cm}^{-1}$ , como mostra o espectro da Figura 5.3.

O primeiro pico corresponde a um processo Raman de primeira ordem gerado por fônons com frequências em torno  $\nu_2 = 1645\text{ cm}^{-1}$ , associados ao modo de vibração de deformação angular da molécula (Figura 5.2c). A banda larga, localizada entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  e  $3800\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a uma superposição de três picos Raman. O primeiro é localizado em aproximadamente  $3290\text{ cm}^{-1}$ , e surge devido ao processo de espalhamento Raman de segunda ordem, envolvendo dois fônons de frequência em torno de  $\nu_2 = 1645\text{ cm}^{-1}$ . O segundo pico, envolve o espalhamento inelástico por fônons com frequência em torno de  $\nu_1 = 3490\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo de estiramento simétrico da molécula de água. Por último, temos um terceiro pico Raman devido à fônons com frequência em torno de

$\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao modo de vibração anti-simétrico dos átomos de hidrogênio. [35].

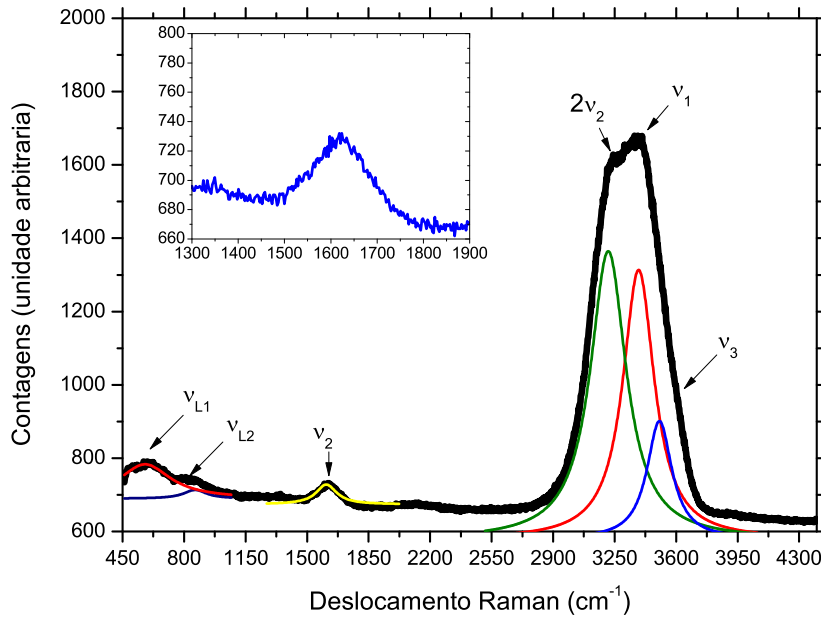


Figura 5.3: Espectro Raman da água mostrando as principais bandas de espalhamento. Esse espectro foi obtido de uma amostra de água destilada, incidindo 23 mW do laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm. Devido à superposição dos modos Raman o pico em torno  $\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$  não fica tão evidente. Ele fica mais claro quando usamos outras linhas de laser, favorecendo certas condições de ressonância [40]. Os picos nas frequências  $\nu_{L1}$  e  $\nu_{L2}$  são contribuições das rotações das moléculas de água [39]. Os picos foram ajustados com curvas Lorentzianas.

As frequências dos modos vibracionais do espectro Raman da água variam com seu estado físico e com as condições de temperatura e pressão [41]. O eixo denominado *Deslocamento Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ ) corresponde à diferença de energia entre o laser e a radiação espalhada,  $E_{laser} - E_{espalhado}$ , desse modo, o sinal Stokes está sempre no eixo positivo enquanto o anti-Stokes do lado negativo. O pico em  $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$  para a água líquida assume um valor intermediário entre seu estado de vapor  $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$  e gelo  $\nu_2 = 1650 \text{ cm}^{-1}$  [35]. Além disso, as concentrações de íons na água também apresentam grande efeitos sobre espalhamento inelástico na água, principalmente na banda correspondente aos modos de estiramento dos átomos O-H [42, 43].

### 5.1.3 Espectro Raman da água

No espectro da Figura 5.3 especificamos os principais picos Raman da água líquida. No entanto, sabemos que quando a luz interage com determinado material, é muito grande a variedade de processos óticos que podem ocorrer [1], gerando fótons espalhados que podem cobrir grande faixa do espectro. Até mesmo os lasers contêm linhas espectrais indesejadas. Tudo isso corrobora, em um experimento rotineiro, para o aparecimento de picos nos espectros da água que não estão relacionados ao seu espalhamento Raman. Na Figura 5.4 apresentamos o espectro da amostra de água destilada, desde  $-4400\text{ cm}^{-1}$  a  $4400\text{ cm}^{-1}$ .

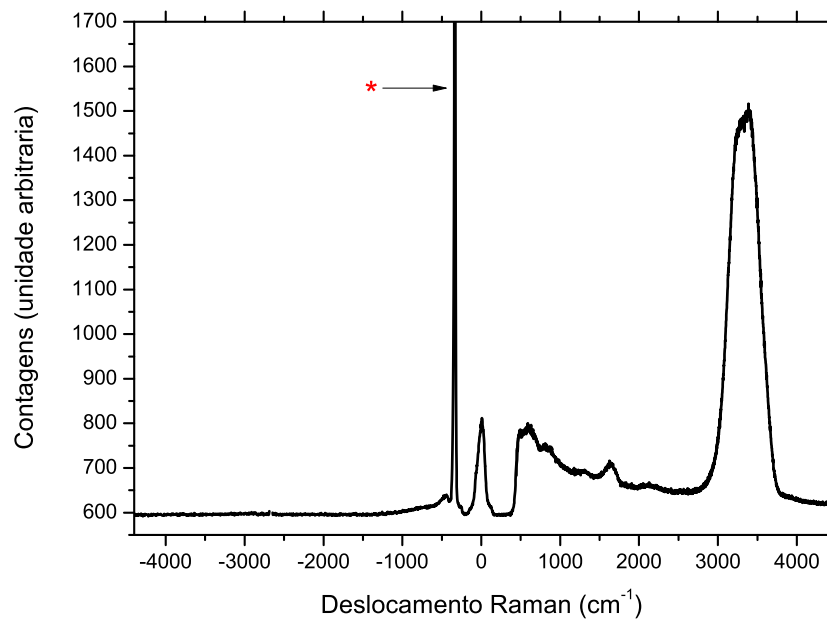


Figura 5.4: Espectro Raman da água varrendo a faixa de frequência de  $-4400\text{ cm}^{-1}$  a  $4400\text{ cm}^{-1}$ . O espectro foi obtido de uma amostra de água destilada, incidindo em torno de 24 mW do laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm. O pico identificado com \* corresponde ao sinal vindo do laser OPO.

Para obtenção do espectro 5.4 utilizamos dois filtros passa-banda para o laser a fim de garantir que apenas o sinal 633 nm chegue à amostra. Contudo, dentro da faixa de transmissão desses filtros, coexiste, junto com o pico do laser em 633 nm, algumas linhas indesejadas (de intensidade muito pequena comparada à linha 633 nm) que vinham do

OPO, como o pico por volta de  $-450 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.4). Para filtrar o sinal *Rayleigh* na frequência do laser utilizamos dois filtros de corte reflexivos. Eles bloqueiam uma larga banda centrada em  $15797.79 \text{ cm}^{-1}$  ( $633 \text{ nm}$ ), onde a transmissão destes chega próximo a zero ( $0,0001 \%$ ). Entretanto, devido à alta potência do laser de bombeio, seu sinal transmitido ainda possui uma considerável intensidade, correspondente ao pico que vemos em  $0 \text{ cm}^{-1}$  (espalhamento *Rayleigh*). Observamos também, logo após a banda de corte dos filtros *Notch*, a partir de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , um padrão de luminescência, que pode ter como origem os próprios filtros de corte que utilizamos. Os picos que realmente nos interessam, e cuja origem é a amostra de água, são os mesmos especificados na Figura 5.3 que também estão presentes no espectro 5.4. Nós focaremos no estudo no modo  $\nu_2$ , em  $1644 \text{ cm}^{-1}$ .

É importante notar, também, que devido à baixa intensidade do sinal anti-Stokes e ainda ao fato de usarmos o laser de excitação que possui uma modo Raman largo, não conseguimos observar nenhum sinal anti-Stokes com a utilização do espectrômetro.

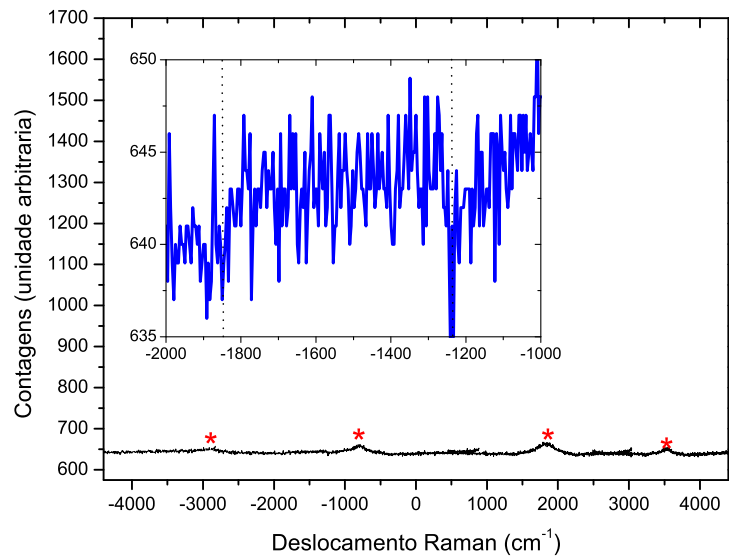
## 5.2 A correlação Stokes e anti-Stokes na água

### 5.2.1 Correlação SaS com o modo de vibração de deformação angular da molécula de água

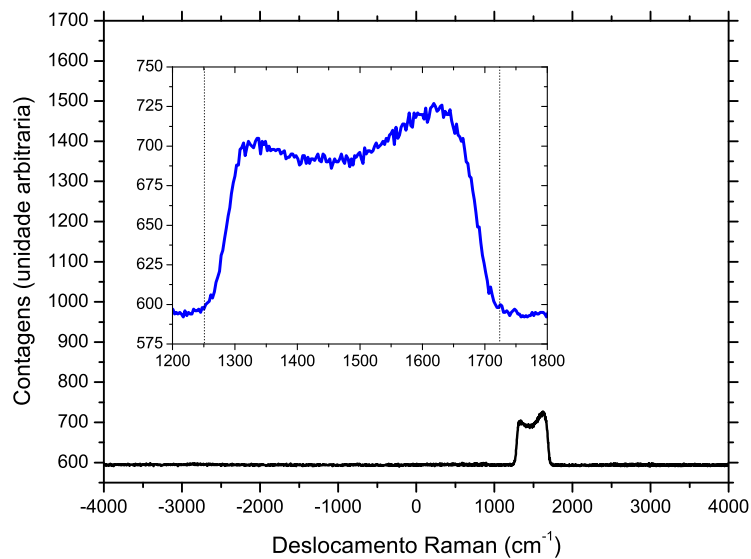
Inicialmente estudamos o processo *SaS* gerado pelos fônons da banda  $\nu_2 = 1644 \text{ cm}^{-1}$  da água líquida. Para isso, utilizamos os filtros passa-banda centrado em  $700 \text{ nm}$  e com largura de banda mínima de  $13 \text{ nm}$  para o filtrar o sinal Stokes, e um filtro para o anti-Stokes, cujo centro da banda de transmissão é  $578 \text{ nm}$ , com uma largura mínima de  $16 \text{ nm}$ . Ambos produzidos pela Semrock, tais filtros possuem uma alta transmissão (acima de  $96 \%$ ) em suas respectivas bandas, e uma transmissão próximo a zero (menor que  $0,0001 \%$ ) fora delas. O sinal Stokes e anti-Stokes que chegavam às APD's são mostrados nas Figuras 5.5b e 5.5a, respectivamente. Devido à baixa intensidade do sinal anti-Stokes, não é possível observá-lo no espectrômetro, em virtude do alto ruído da CCD.

Os gráficos da Figura 5.5 correspondem à união de quatro espectros obtidos com a grade de  $600 \text{ l/mm}$ , com *blaze* em  $500 \text{ nm}$ . Os pequenos picos que vemos na Figura 5.5a,





(a) Sinal anti-Stokes



(b) Sinal Stokes

Figura 5.5: **(a)** Espectro do sinal que chega à APD-aS obtido com a utilização do filtro passa-banda 578/16 nm e do divisor de feixe colocados no caminho óptico do espectrômetro. Tempo de aquisição de 30 segundos. \* são artefatos da CCD. **(b)** Obtido conforme o item a) para a APD-S, utilizando o filtro passa-banda 700/13. Tempo de aquisição de 10 segundos. Fenda de entrada do espectrômetro em 50  $\mu\text{m}$ . 23 mW do OPO incidem na amostra.

indicados por \* nos gráficos, são artefatos da CCD e correspondem ao centro de cada um dos quatro espectros obtidos. Verificamos que tais filtros exercem bem o papel de

filtragem de sinal, bloqueando os modos que aparecem no espectro da Figura 5.4, que não estejam dentro da faixa de transmissão desses. O filtro 578/16 nm transmite para a APD-aS apenas fótons com energia relativa ao laser ( $E_{laser} - E_{espalhado}$ ) dentro da faixa de aproximadamente  $-1900 \text{ cm}^{-1}$  a  $-1250 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto o filtro 700/13 nm permite chegar à APD-S apenas fótons espalhados dentro da faixa de aproximadamente  $-1250 \text{ cm}^{-1}$  a  $-1700 \text{ cm}^{-1}$ . O pico em torno de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao pico Raman da água.

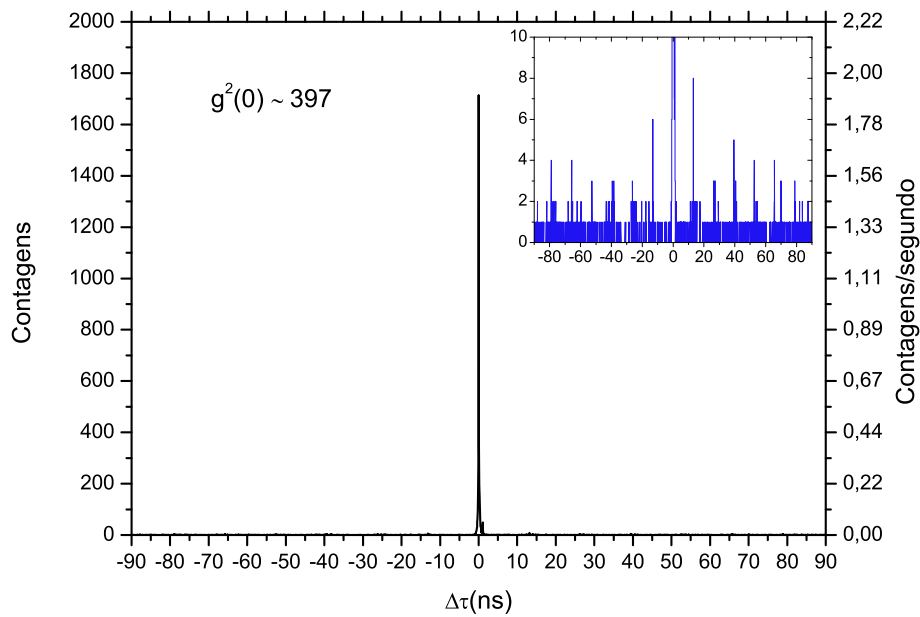


Figura 5.6: Histograma mostrando o resultado das contagens em coincidências utilizando os filtros 700/13 nm para APD-S e 578/16 nm para a APD-aS. Em tal experimento 24 mW potência do laser 633 nm OPO incidiam na amostra de água destilada. A taxa de contagem na APD-S foi de 17 kHz e na APD-aS de 0,25 kHz. O histograma foi gerado com um tempo de acumulação de 15 minutos. O gráfico é um zoom do eixo Contagens mostrando o ruído da nossa medidas

A primeira medida de contagem em coincidência gerou o histograma da Figura 5.6. Observamos uma alta taxa de contagem para  $\Delta t = 0 \text{ ns}$ , gerando 1715 coincidências e uma contagem média, para  $\Delta t \neq 0 \text{ ns}$  de 4,31, entre os fótons dentro das bandas de corte dos filtros óticos mostrados na Figura 5.5. O valor médio das coincidências para  $\Delta \tau \neq 0 \text{ ns}$  foi medido dentro do intervalo de  $-100 \text{ ns}$  a  $500 \text{ ns}$ , embora no gráfico da Figura 5.6 apresentamos somente o intervalo de  $-100 \text{ ns}$  a  $100 \text{ ns}$ . Os valores negativos para  $\Delta \tau$  são obtidos com a linha de atraso composta por uma cabo coaxial de 20 metros

ligado à APD-aS, e correspondem à detecção de fótons anti-Stokes antes da detecção do fóton Stokes, ambos oriundos do espalhamento Raman não correlacionado. A linha de atraso gera um retardo de  $92 \text{ ns}$  no sinal da APD-aS em relação à chegada do sinal da APD-S no correlacionador, portanto, uma de coincidência corresponde a um ponto no histograma para  $\Delta t = 92 \text{ ns}$ . No entanto, os histogramas são construídos com intervalos de tempo  $\Delta\tau$  relativo à  $92 \text{ ns}$ , fazendo com que as coincidência ocorram para  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$ .

Obtemos o valor para a função de correlação de segunda ordem normalizada  $g^{(2)}(0) \sim 397$ , dividindo o valor das coincidências em  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$  pelo valor obtido das médias das contagens para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ . Observamos que o resultado obtido para  $g^{(2)}(0)$  viola em mais de 198 vezes a desigualdade de Cauchy–Schwarz, Equação 3.13, (excedendo o valor de 2 para a radiação térmica) indicando que tais fótons são correlacionados e cujo caráter dessa correlação é quântica [14]. Como podemos ver tal valor obtido para função correlação é muito superior aos valores encontrados na literatura e reportados no Capítulo 3.

### 5.2.2 Testes de verificação da correlação

Verificamos que tal correlação vem de fato do sinal coletado da amostra de água (Figura 5.4), visto que, realizando o mesmo experimento sem a amostra não registramos contagens em coincidência. O histograma era composto apenas por uma pequena quantidade de ruídos.

Uma vez que os fótons correlacionados vêm da amostra, devido aos filtros óticos utilizados, próprios para a banda de energia em  $1644 \text{ cm}^{-1}$  do espalhamento Raman da água, o alto valor de  $g^{(2)}(0)$  é um indicativo de que tais fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados são provenientes do processo *SaS*, onde o fônon compartilhado corresponde ao modo de vibração de deformação angular da molécula de água.

Para comprovar que a correlação vem dos fótons Stokes e anti-Stokes da banda de espalhamento Raman da água em  $\nu_2 = 1644 \text{ cm}^{-1}$ , realizamos algumas medidas com filtros óticos para diferentes bandas de energia. Utilizamos três filtros óticos para filtragem do sinal anti-Stokes, o filtro 578/16 nm, e os filtros 560/10 nm e 600/10 nm da Thorlabs. Estes filtros possuem uma transmitância em torno de 70%, e uma largura de banda de

10 nm centradas, respectivamente, em 560 nm e 600 nm. Os sinais transmitidos para a APD-aS por cada um desses filtros são apresentado na Figura 5.7, correspondendo ao deslocamento Raman negativo. Devido à baixa intensidade do sinal, não é possível observar as bandas de transmissão dos filtros centrados em 578 nm e em 560 nm, no entanto indicamos por linhas pontilhadas os limites dessas. A Largura espectral transmitida por cada um desses filtros são apresentadas na Tabela 5.1.

| Filtro    | Banda de transmissão ( $cm^{-1}$ )              |
|-----------|---|
| 560/10 nm | $-2300\text{ }cm^{-1}$ à $-1800\text{ }cm^{-1}$ |
| 578/16 nm | $-1900\text{ }cm^{-1}$ à $-1250\text{ }cm^{-1}$ |
| 600/10 nm | $-1110\text{ }cm^{-1}$ à $-612\text{ }cm^{-1}$  |

Tabela 5.1: Filtros anti-Stokes

Para filtragem do sinal Stokes utilizamos quatro filtros óticos: o filtro da Semrock 700/13 nm já mencionado, e os filtros da Thorlabs 670/10 nm, 690/10 nm e 720/10 nm, que têm um largura de banda de 10 nm, centrados, respectivamente, em 670 nm, 690 nm e 720 nm. As bandas de energia dos fótons transmitidos para a APD-S por cada um desses filtros, dadas em  $cm^{-1}$  relativo à energia do laser de excitação da amostra (633 nm), são apresentadas na Tabela 5.2:

| Filtro    | Banda de transmissão ( $cm^{-1}$ )            |
|-----------|---|
| 700/13 nm | $1250\text{ }cm^{-1}$ a $1725\text{ }cm^{-1}$ |
| 670/10 nm | $700\text{ }cm^{-1}$ a $1100\text{ }cm^{-1}$  |
| 690/10 nm | $1175\text{ }cm^{-1}$ a $1575\text{ }cm^{-1}$ |
| 720/10 nm | $1800\text{ }cm^{-1}$ a $2100\text{ }cm^{-1}$ |

Tabela 5.2: Filtros Stokes

O sinal transmitido para a APD-S por cada um desses filtros é indicado pelos espectros com deslocamento Raman positivo na Figura 5.7.

Checamos a correlação de fótons Stokes e anti-Stokes de três outras bandas de energia, diferentes da banda centrada em  $1644\text{ }cm^{-1}$ . Utilizamos para APD's Stokes e anti-Stokes, respectivamente, os pares de filtros: 670/10 nm e 600/10 nm, 690/10 nm e 578/16 nm, 720/10 nm e 560/10 nm, representados pela mesma cor no gráfico 5.7. Cada par de filtros tem suas bandas de transmissão simétrica em relação ao pico do laser, selecionando fótons

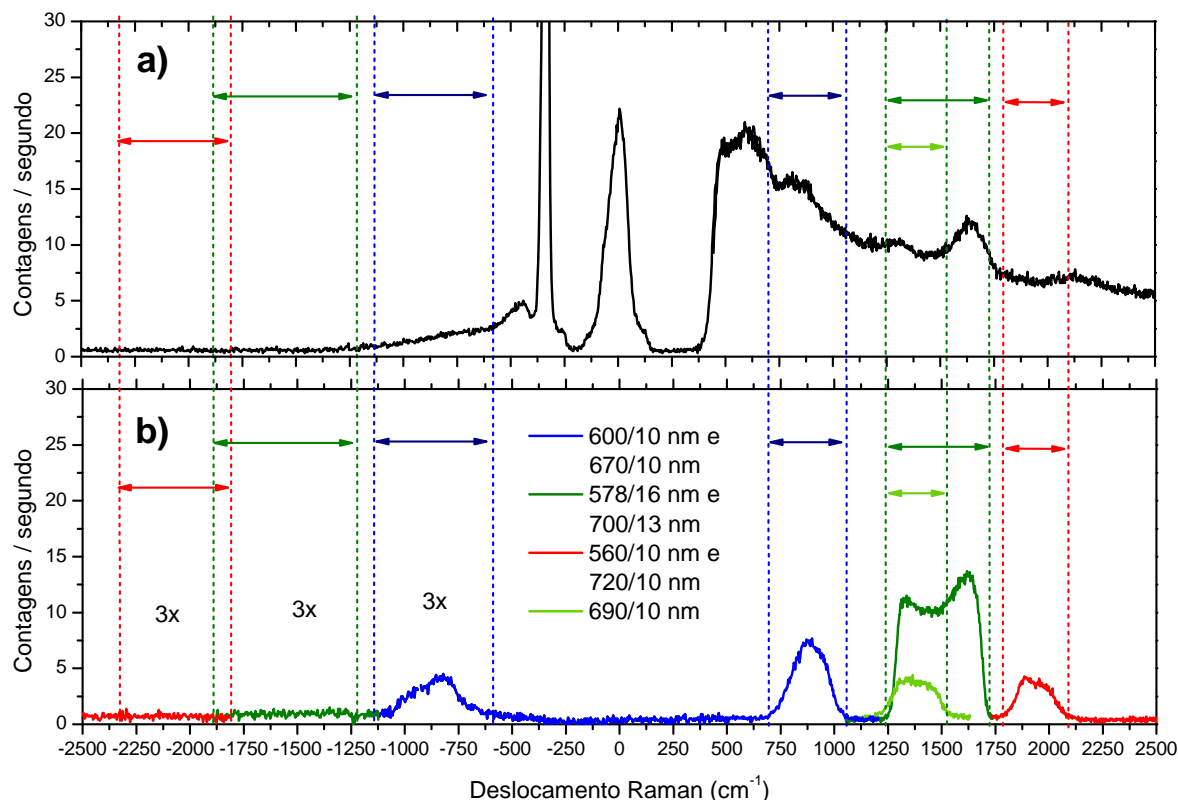


Figura 5.7: **a)** Espectro coletado da água, obtido sem a utilização dos filtros óticos ao longo do caminho até o espectrômetro. **b)** Sinal que chega à APD-aS e à APD-S obtidos com a utilização dos filtros indicados no gráfico, e do divisor de feixe, ambos colocados no caminho ótico do espectrômetro. O tempo de aquisição para o sinal anti-Stokes é de 30 segundos e seu sinal é 3 vezes menor que o mostrado no gráfico, já para o sinal Stokes, parte positiva, o tempo aquisição é de 10 s. As linhas pontilhadas mostram os limites das bandas de transmissão de cada filtro, apontando a região de corte no sinal coletado da água. Fenda de entrada do espectrômetro foi ajustada em  $50 \mu\text{m}$ . 23 mW do OPO foram incididos na amostra. Cada cor representa o espectro obtido utilizando um único filtro ótico.

Stokes e anti-Stokes que respeitam a conservação de energia no espalhamento Raman. Verificamos, ainda, por meio dos filtros 670/10 nm (S) e 578/16 nm (aS), que os fótons pertencentes às bandas de energia não simétricas não são correlacionados. O histogramas contendo os resultados das medidas em coincidência de fótons Stokes e anti-Stokes são mostrados na Figura 5.8.

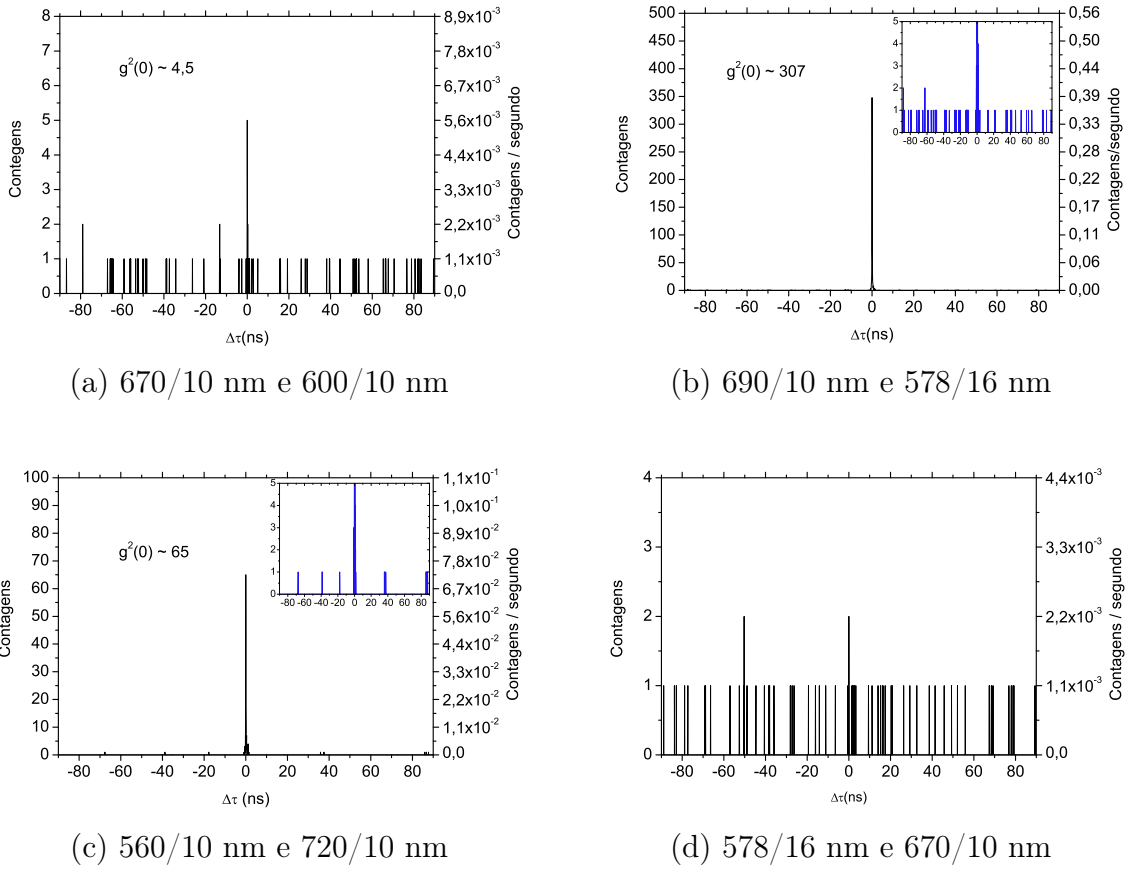


Figura 5.8: Resultados da correlação de fótons fora da banda de espalhamento Raman da água em  $1644 \text{ cm}^{-1}$ . O tempo de aquisição de cada histograma foi de 15 minutos.  $\sim 24 \text{ mW}$  de potência do laser OPO em  $633 \text{ nm}$  incidem na amostra. **(a)** Taxa de contagem na APD-S foi de  $2,5 \text{ kHz}$  e na APD-aS de  $0,18 \text{ kHz}$ . **(b)** Taxa de contagem na APD-S foi de  $2 \text{ kHz}$  e na APD-aS de  $0,25 \text{ kHz}$ . **(c)** Taxa de contagem na APD-S foi de  $1 \text{ kHz}$  e na APD-aS de  $0,1 \text{ kHz}$ . **(d)** Taxa de contagem na APD-S foi de  $2,5 \text{ kHz}$  e na APD-aS de  $0,25 \text{ kHz}$ .

Utilizando o filtro 578/16 nm para a APD-aS e 690/10 nm para a APD-S, cujos fótons transmitidos para as APD-S possuem deslocamento Raman entre  $1150 \text{ cm}^{-1}$  a  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , obtemos o histograma da Figura 5.8b, que mostra que houve uma queda no número de coincidências para  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$ , 348, e na contagem média para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ , 1,13, resultando

ainda em um alto valor de  $g^{(2)}(0) \sim 307$ . Contudo, embora o centro da banda Stokes da água com frequência  $\nu_2 = 1644 \text{ cm}^{-1}$  esteja fora da faixa de transmissão do filtro 690/10 nm devido à sua largura em torno de  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.3), parte dele (de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) é transmitido, para a APD-S, o que explica a diminuição da taxa de contagem em  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$  e também da função  $g^{(2)}(0)$ , porém mantendo altos valores devido à redução das contagens acidentais.

Quando usamos os filtros 670/10 nm e 578/16 nm, as bandas de transmissão não são simétricas em relação ao laser. Os fótons transmitidos por esses dois filtros para as APD's Stokes e anti-Stokes possuem deslocamento Raman, respectivamente, entre  $650 \text{ cm}^{-1}$  -  $1150 \text{ cm}^{-1}$  e  $-1900 \text{ cm}^{-1}$  -  $-1250 \text{ cm}^{-1}$ , onde não há conservação da energia no processo de espalhamento. Neste caso, não verificamos nenhuma contagem em coincidência, e o histograma é composto basicamente por ruídos, como mostra o histograma da Figura 5.8d, indicando que tais fótons não são correlacionados.

O resultado obtido utilizando os filtros 670/10 nm para a APD-S e 600/10 nm para a APD-aS, mostrou que os fótons com deslocamento Raman Stokes de  $650 \text{ cm}^{-1}$  a  $1150 \text{ cm}^{-1}$  e anti-Stokes de  $-1200 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , apresentam uma pequena correlação, como mostra o histograma da Figura 5.8a. Entretanto, o pequeno valor de  $g^{(2)}(0)$  obtido é muito inferior ao valor apresentado pela banda de energia em torno de  $1644 \text{ cm}^{-1}$  e pode estar associado à pequenas fugas de fótons dos filtros que utilizamos, que nem sempre bloqueiam 100 % da luz fora de suas respectivas bandas de transmissão. Tal resultado também pode estar associado à outras bandas de espalhamento Raman da água que, como vimos na Seção 5.1.2, possui alguns picos para baixas frequências, regime no qual nos aproximamos utilizando esse par de filtros.

Os experimentos de correlação entre os sinais das bandas de energia anti-Stokes de  $-1700 \text{ cm}^{-1}$  a  $-2300 \text{ cm}^{-1}$  e Stokes de  $1750 \text{ cm}^{-1}$  a  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , produziram o Histograma 5.8c. O sinal anti-Stokes correspondente basicamente a fótons provenientes da luminescência presente no experimento. Todavia, devido à largura do pico Raman da água, parte dos fótons Stokes com energia em torno de  $1644 \text{ cm}^{-1}$  chegam à APD-S, o que explica as 65 contagens em coincidência. Como podemos ver o ruído (média de

contagens para  $\Delta\tau \neq 0$ ) manteve próximo à 1, o que corresponde à  $g^{(2)}(0) \sim 65$ .

Pela análise feita de todos os histogramas da Figura 5.8, podemos concluir que a principal fonte dos fótons correlacionados, certamente, é o espalhamento Raman da água por fônons com frequência  $1644 \text{ cm}^{-1}$ . Quando consideramos outros fótons como possíveis fontes de correlação, ou o valor de  $g^2(0)$  diminui drasticamente, ou simplesmente não há contagens em coincidência. Além disso, todos os histogramas foram obtidos com o mesmo tempo de acumulação, 15 minutos, considerado pequeno quando comparamos às medidas de correlação feitas em diamante [11] por exemplo, mas aqui suficiente para notarmos uma alta correlação. Ainda não verificamos, por falta de filtros óticos adequados, se os fótons das outras bandas de energia do espalhamento Raman da água são correlacionados. Os valores obtidos para a função correlação normalizada são estimativas. Para termos uma real definição das contagens para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ , deveríamos realizar medidas com um tempo de acumulação maior.

### 5.2.3 Altos valores de $g^2(0)$ obtidos com filtro espacial de 25 micrômetros

Em todos os resultados experimentais reportados até aqui, utilizamos um filtro espacial (*pinhole*) de  $150 \mu\text{m}$ . No entanto, experimentos utilizando um orifício de  $25 \mu\text{m}$  na composição do filtro espacial se mostraram muito promissores. Tal *pinhole* se mostrou um eficiente filtro para o sinal Raman correlacionado, reduzindo consideravelmente as contagens para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ , fazendo com que alcançássemos um valor da função correlação normalizada de segunda ordem,  $g^2(0) \sim 906$ , como mostra o histograma da Figura 5.9.

Analisando os histogramas da Figura 5.9, notamos que, apesar de termos uma diminuição das contagens em coincidências de 13651 com a utilização do *pinhole* de  $150 \mu\text{m}$  para 4577 utilizando o *pinhole*  $25 \mu\text{m}$ , a redução da média das contagens para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ , foi notoriamente maior, caindo de  $\sim 43$  contagens para  $\sim 5$  utilizando o orifício de  $25 \mu\text{m}$ .

Ainda que tenhamos obtido grandes valores de  $g^2(0)$  com o *pinhole* de  $25 \mu\text{m}$ , devido às maiores dificuldades no alinhamento e do caráter, até o momento, qualitativo das medidas, mostrando a presença do evento SaS na água, utilizamos o *pinhole* de  $150 \mu\text{m}$ .



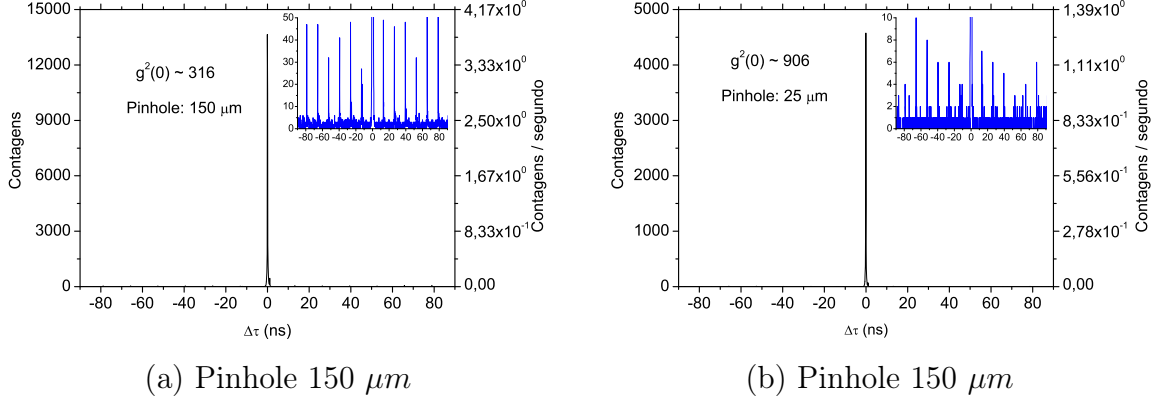


Figura 5.9: Histograma mostrando os resultados das contagens em coincidências utilizando os filtros 700/13 nm para APD-S e 578/16 nm para a APD-aS, utilizando um *pinhole* (a) de 25  $\mu\text{m}$ . Tempo de aquisição 1 hora. Contagem na APD-S 20 kHz e na APD-aS de 0.3 kHz. Potência do laser de 24 mW. (b) *Pinhole* de 25  $\mu\text{m}$ . Tempo de aquisição 1 hora. Contagem na APD-S 7 kHz e na APD-aS de 150 kHz. Potência do laser de 21 mW. Ambos utilizando os filtros 700/13 nm para a APD-S e 578/16 nm para a APD-aS.

Além disso, a qualidade do orifício nos fez optar pelo maior, visto que o de 25  $\mu\text{m}$  não apresentava um bom estado. Mas é importante notar que é possível a obtenção de maiores valores de  $g^2(0)$ , com um melhor alinhamento e com apropriado filtro espacial, filtrando bem o sinal que vêm da posição focal da objetiva.

#### 5.2.4 Dependência da intensidade do sinal Stokes e anti-Stokes com a potência de excitação

Como vimos no Capítulo 3, um indicativo da ocorrência do espalhamento Raman correlacionado é a dependência da intensidade do sinal anti-Stokes com o quadrado da potência do laser, isto é,  $I_{aS} \propto P_L^2$ , para altas potências de excitação. Tal comportamento foi previsto teoricamente por Parra-Murillo et al. [13] e observado em grafeno [10] usando o espectrômetro. No entanto como não conseguimos visualizar o sinal anti-Stokes referente ao banda  $\nu_2$  da água no espectrômetro, utilizamos a própria taxa de contagem da APD-aS em função da potência do laser para estudar o comportamento de  $I_{aS}(P_L)$ . Como resultado obtemos o gráfico da Figura 5.10. Os pontos representam os dados experimentais enquanto as linhas representam os ajustes dos dados, utilizando uma dependência linear para  $I_s$  e quadrática para  $I_{aS}$ .

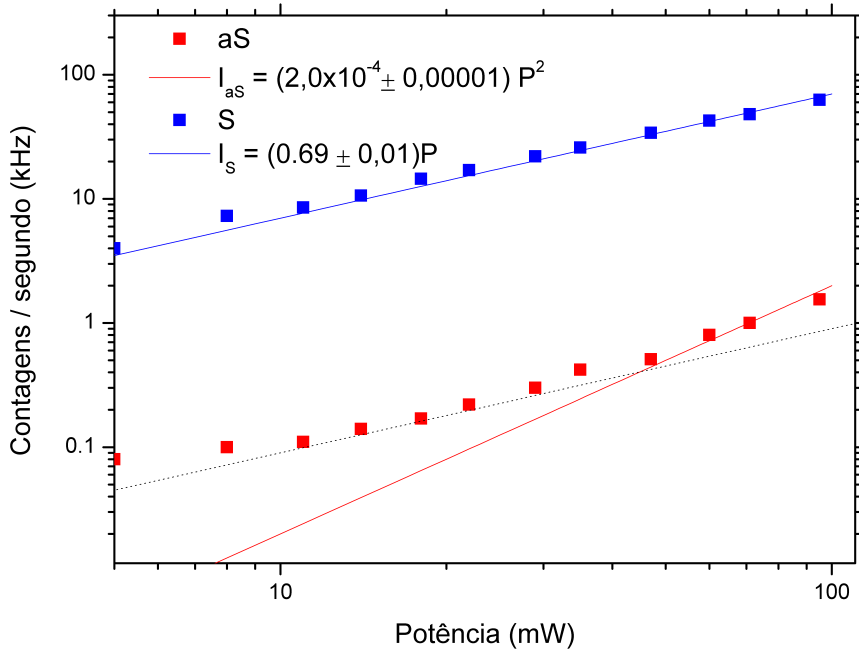


Figura 5.10: Dependência com a potência do laser das intensidades dos sinais Stokes (S) e anti-Stokes (aS) da banda  $\nu_2$  da água. O gráfico foi obtido por meio das taxas de contagens das APD's. Para os dados da APD-aS, foi subtraída a contagem de 0.02 kHz, referente às contagens no escuro. A linha pontilhada representa o comportamento linear  $I_{aS}$  com a potência.

Observamos para a banda Raman  $\nu_2$  da água o comportamento esperado para o espalhamento SaS [13]. Enquanto a taxa de contagem da APD-S apresenta um comportamento linear com a potência do laser, o sinal anti-Stokes, dados em vermelho, tem uma dependência quadrática com a potência  $I_{aS} \propto 2,0 \times 10^{-4} P_L^2$ .

No experimento variamos a potência do laser de 5 mW a 95 mW, que foi o valor máximo da potência conseguida com o laser OPO, operando no comprimento de onda de 633 nm. As taxas de contagens da APD-aS, para potências inferiores a 5 mW, começavam a se aproximar das contagens no escuro, em torno de 80 Hz, dificultando a leitura dos dados.

Tal experimento, em conjunto com os experimentos de correlação, é mais uma evidência da ocorrência do evento *SaS* em água, e corrobora a teoria desenvolvida por Parra-Murillo et al. [13].

### 5.2.5 Dependência da função correlação segunda ordem normalizada com a potência de excitação

Em paralelo ao experimento anterior, onde obtemos a dependência das intensidades dos sinais Stokes e anti-Stokes com a potência do laser. Analisamos também a dependência da função  $g^2(0)$  com a potência do laser. Para cada um dos pontos do gráfico 5.10, fizemos um experimento de correlação de fótons, gerando um histograma. Verificamos qualitativamente que as contagens em coincidência para  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$ ,  $C_0$ , crescem com a potência do laser  $P_L$ , sendo bem ajustadas por um polinômio de segunda ordem em  $P_L$ , dado por  $C_0 = (1,67 \pm 0,05)P_L^2$ , para altos valores da potência do laser de excitação. Entretanto, as contagens para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$ ,  $C$ , ligadas à correlação de fótons Stokes e anti-Stokes de diferentes pulsos do laser, e que estão associadas com o espalhamento Raman espontâneo, têm uma variação mais rápida no regime de altas potências, crescendo com um polinômio de terceira ordem em  $P_L$ , dado por  $C = (1,80 \pm 0,04)10^{-4}P_L^3$ .

Para baixas potências, o crescimento de ambas as contagens é aproximadamente igual. Contudo, para altas potências as contagens médias para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$  crescem mais rapidamente que as coincidências, fazendo com que a função  $g^2(0)$ , obtida pela divisão dos valores das contagens em coincidências em  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$  (gráfico da Figura 5.11) pelos valores das contagens em coincidência para  $\Delta\tau \neq 0 \text{ ns}$  (gráfico da Figura 5.12), tenha o comportamento apresentado no gráfico da Figura 5.13. A função de correlação de segunda ordem se mantém aproximadamente constante para baixas potências. No regime de altas potências, devido ao comportamento de  $C_0$  e de  $C$ , o valor da função correlação passa a decair com o inverso da potência do laser, isto é,  $g^2(0) = C_0/C \propto 1/P_L$ , comportamento previsto na referência [13]. Parra-Murillo et al. [13] explicam que o comportamento aproximadamente constante para a função correlação à baixas potências de excitação se dá devido à presença de fônons térmicos na amostra. Se a população de fônons térmicos fosse nula ( $T \rightarrow 0$ ), atingiríamos maiores valores para a função correlação à baixas potências. O decaimento da função correlação para altos valores de potência pode ser explicado pelo aumento da probabilidade de detecção de fótons Stokes e anti-Stokes de diferentes pulsos de laser.

Notamos que o valor máximo obtido para a função correlação no gráfico 5.13 foi inferior aos valores obtidos anteriormente, mas isso está relacionado a um alinhamento diferente dos experimentos reportados na seção anterior. As posições das objetivas e do *pinhole* do filtro espacial, são críticas, e afetam diretamente a medida de  $g^2(0)$ .

Infelizmente, em tais experimentos não conseguimos obter mais pontos, devido às nossas limitações na variação da potência do laser. A potência máxima que conseguimos do laser OPO ajustado para o comprimento de onda em 633 nm foi em torno 95 mW, o que nos impede de verificar melhor o comportamento tanto da função de correlação quanto das intensidade das bandas Stokes e anti-Stokes para maiores potências do laser de excitação. Além disso, o comportamento para baixas frequências deve ser verificado com um tempo de acumulação maior para os nosso histogramas. Assim, obtemos uma melhor definição das contagens para  $\Delta\tau \neq 0$  ns. No entanto, podemos ver qualitativamente que tais comportamentos se assemelham muito ao comportamento observado por Kasperczyk et al. [11] em membranas de diamante, onde ele atingiu valores de potência superiores a 100 mW.

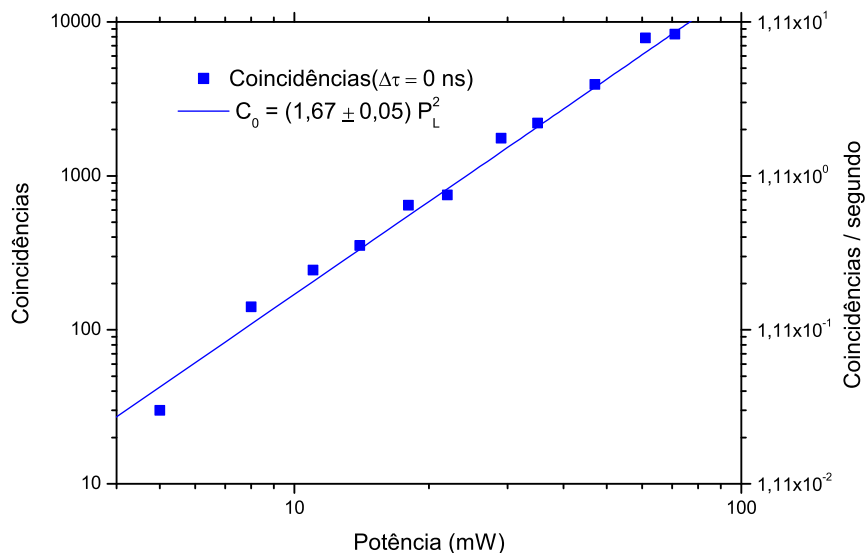


Figura 5.11: Comportamento das coincidências em função da potência do laser obtido via histogramas, com tempo de acumulação de 15 minutos. O pontos são os dados experimentais, enquanto a curva é o ajuste dos dados para altas potências do laser de excitação da amostra.

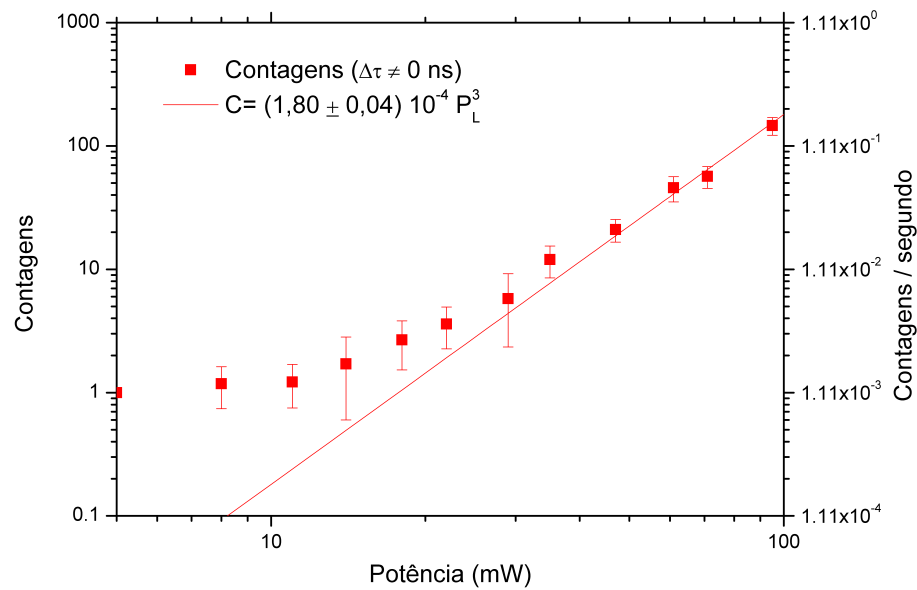


Figura 5.12: Comportamento das contagens para  $\Delta\tau \neq 0$  ns em função da potência do laser obtido via histogramas, com tempo de acumulação de 15 minutos. Os pontos são os dados experimentais, enquanto a curva é o ajuste dos dados para altas potências do laser de excitação da amostra.

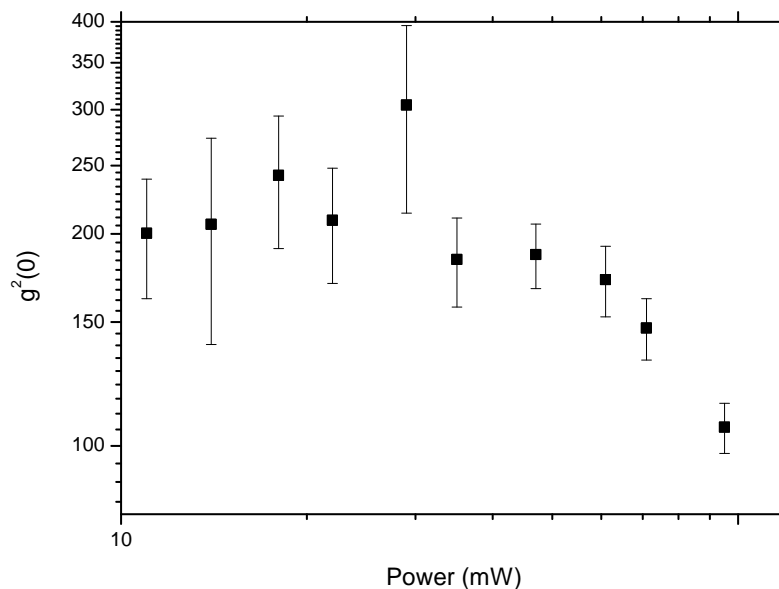


Figura 5.13: Gráfico mostrando o comportamento de  $g^2(0)$  em função da potência do laser obtido por meio dos gráficos 5.11 e 5.12. Observamos os dois regimes da função correlação previstos por Parra-Murillo et al. [13]. Aqui, desprezamos os pontos cujas potências são menores que 10 mW, devido às contagens na APD-S serem da ordem das contagens no escuro.

### 5.2.6 Dependência com a polarização do espalhamento *SaS*

Nessa subseção apresentamos os resultados obtidos quando analisamos a dependência com a polarização da correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes da banda Raman em  $\nu_2 = 1644 \text{ cm}^{-1}$ .

Como mostramos no capítulo 4, a amostra de água destilada é iluminada com o laser OPO 633 nm, que deixa a sua cavidade com uma polarização vertical, e quando sai do microscópio, devido à reflexões, apresenta uma polarização horizontal. Para analisarmos a dependência da correlação com a polarização dos fótons, utilizamos dois polarizadores lineares da Thorlabs, além dos filtros 700/13 nm e 578/16 nm para a APD-S e APD-aS, respectivamente. Tais polarizadores possuem uma transmissão em torno de 75 % para o sinal anti-Stokes e em torno de 83 % para o sinal Stokes, como mostra o gráfico da Figura 5.14. O gráfico da Figura 5.15 mostra a transmissão do polarizador quando incidimos 34 mW de potência do laser OPO no comprimento de onda de 633 nm, em função do ângulo que o eixo de transmissão deste faz com a vertical. Cada um dos polarizadores foi colocado na frente das APD's, em um suporte que nos permite girar seu eixo de transmissão, selecionando as polarizações dos fótons que serão detectados.

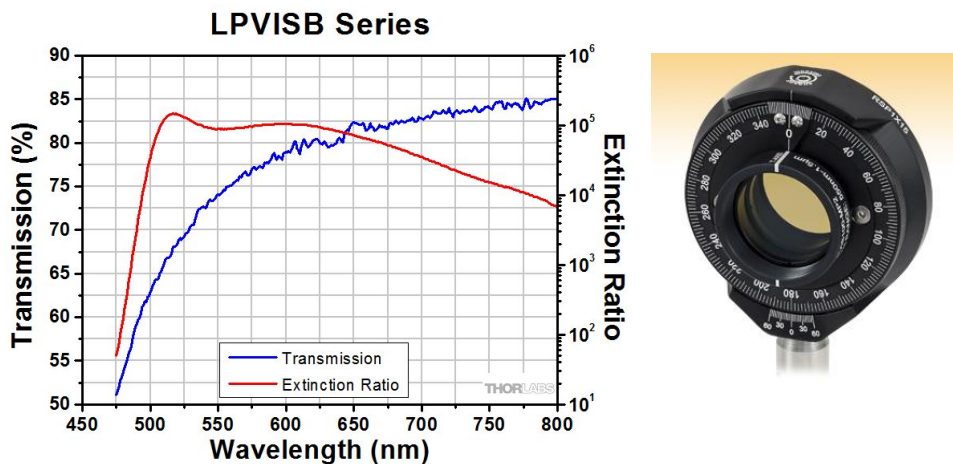


Figura 5.14: Transmissão do polarizador LPVISB100-MP, e ao lado temos uma imagem do polarizador, montado em um suporte que nos permite selecionar a polarização dos fótons. (<https://www.thorlabs.com/>)

Para estudar a dependência da função  $g^2(0)$  com a polarização, primeiro fizemos uma medida da função correlação sem polarizadores, para tomarmos como referência. Incidindo

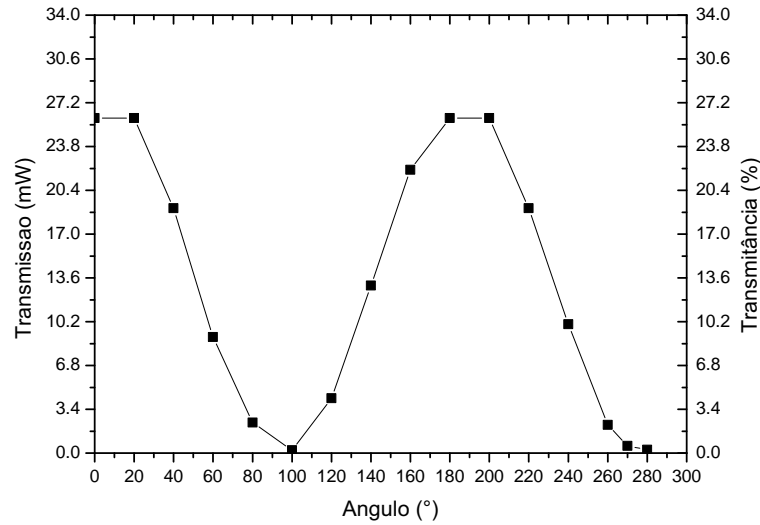


Figura 5.15: Transmitância do polarizador utilizado nos experimentos, obtido incidindo 34 mW sobre o polarizador

uma potência de 31 mW na amostra por 15 minutos, obtemos 3689 coincidências ( $\Delta\tau = 0$  ns), como mostra o histograma da Figura 5.16, e uma média de 10.62 contagens para  $\Delta\tau \neq 0$  ns, resultando em  $g^2(0) \sim 352$ .

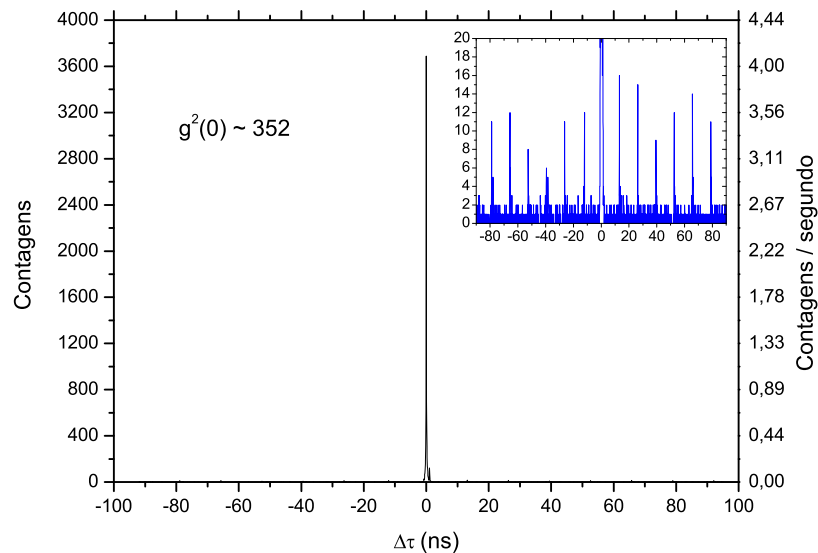


Figura 5.16: Histograma obtido utilizando os filtros 700/13 nm para a APD-S e 578/16 nm para a APD-aS.  $P_L = 31$  mW. O tempo de aquisição foi de 15 minutos. Taxa de contagem na APD-S em torno de 23 kHz e na APD-aS em torno de 0,520 kHz.

Sob as mesmas condições (posição do foco da objetiva, posição do filtro espacial,

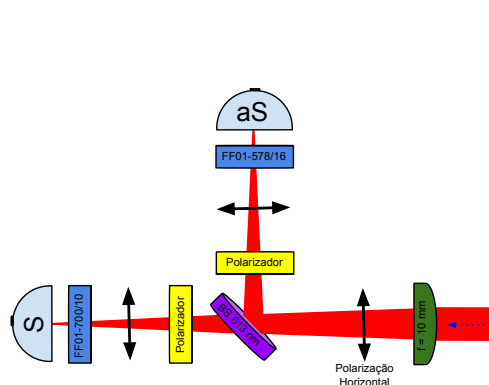
potência do laser etc.), posicionamos os dois polarizadores na frente das APD's, com os eixos de transmissão na horizontal, permitindo chegar às mesmas apenas fótons com a polarização paralela à polarização do laser, como mostra a Figura 5.17a. Obtivemos o histograma da Figura 5.17b, onde notamos uma redução do número de coincidências para o valor de 1943. No entanto, a redução na taxa de contagem média para  $\Delta\tau \neq 0$  ns foi ainda maior, 3,76, o que resulta em um valor de  $g^2(0) \sim 517$  maior que os valores obtidos sem polarizadores.

Com o eixo de transmissão dos polarizadores na vertical (Figura 5.17c), selecionando somente fótons com polarização perpendicular à polarização do laser, tivemos 166 coincidências em  $\Delta\tau = 0$  ns e uma média de 1,20 coincidências para  $\Delta\tau \neq 0$  ns. O valor da função  $g^2(0)$  foi da ordem 138. Verificamos também fótons correlacionados com polarizações perpendiculares entre si, selecionando fótons Stokes com polarização vertical e fótons anti-Stokes com polarização horizontal (Figura 5.17e). Obtemos o histograma da Figura 5.17f, que mostra um número muito pequeno de coincidências para  $\Delta\tau = 0$  ns, apenas 13, e uma média de 2,09 contagens para  $\Delta\tau \neq 0$  ns, que resulta em um valor de  $g^2(0) \sim 6$ .

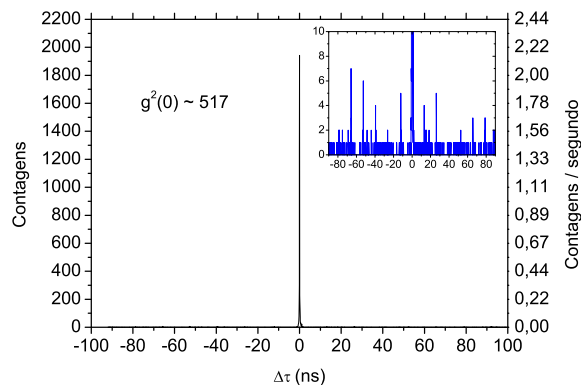
As setas nas imagens de 5.17 indicam a direção horizontal da polarização dos fótons enquanto  $\otimes$  indica polarização vertical. Os histogramas foram obtidos utilizando os filtros 700/13 nm para a APD-S e 578/16 nm para a APD-aS.  $P_L = 31mW$ . O tempo de aquisição foi de 15 minutos. As taxas de contagens nas APD's foram: **(b)** APD-S em torno de 12 kHz e na APD-aS em torno de 0,320 kHz. **(d)** APD-S em torno de 6 kHz e na APD-aS em torno de 0,120 kHz. **(f)** APD-S em torno de 6 kHz e na APD-aS em torno de 0,320 kHz

Podemos ver que os fótons correlacionados do efeito *SaS* possuem, predominantemente, a mesma polarização do laser de excitação da amostra. Quando utilizamos os polarizadores na posição horizontal, filtramos os sinais Stokes e anti-Stokes provenientes do *SaS*, o que gerou uma grande redução na probabilidades de detecção de fótons oriundos do espalhamento Raman espontâneo, resultando num alto valor de  $g^2(0)$ . Notamos uma correlação relevante de fótons com polarização perpendicular ao laser. Contudo, ve-

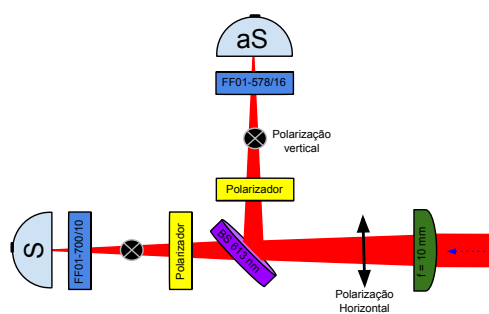




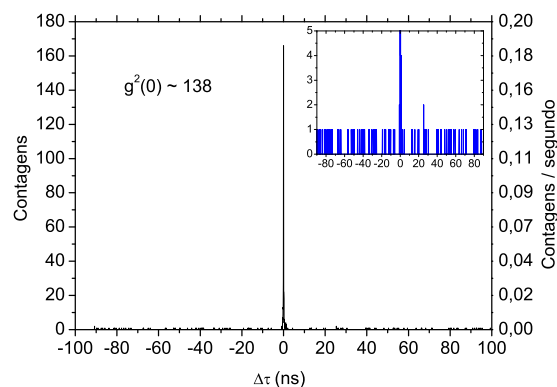
(a) Montagem pol. paralela



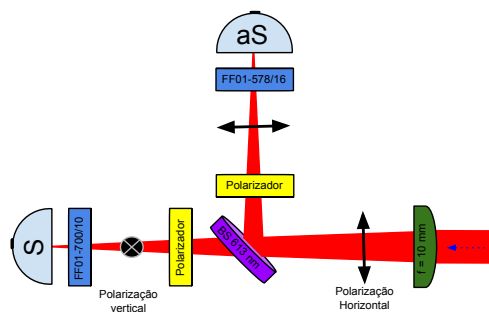
(b) Polarização Paralela



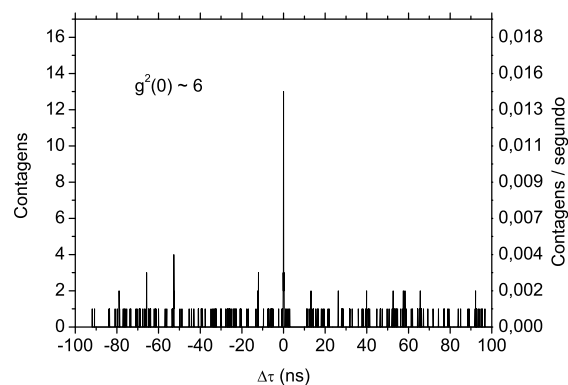
(c) Montagem pol. perpendicular



(d) Polarização Perpendicular



(e) Montagem pol. cruzada



(f) Polarização Cruzada

Figura 5.17: Montagens para estudo da correlação de fótons com a polarização e ao lado, os respectivos histogramas. Polarização em (a-b) perpendicular ao laser, (c-d) paralela ao laser, (e-f) cruzada, fótons Stokes com polarização perpendicular ao laser e fótons anti-Stokes com polarização paralela ao laser.

rificamos quase nenhuma correlação para fótons com polarizações cruzadas. O valor das contagens obtidas é muito inferior aos valores apresentados nos histogramas das Figuras 5.17b e 5.17d, e pode ser associado à fugas de fótons com outras polarizações, visto que uma pequena diferença de ângulo no posicionamento do eixo de transmissão dos polarizadores pode gerar transmissão de fótons com outras polarizações para as APD's.

### 5.2.7 A função $g^2(0)$ como critério de pureza

As bandas do espalhamento Raman da água, correspondente aos modos de estiramento simétrico e anti-simétrico dos átomos de hidrogênio, já são comumente usadas para estudo da concentração de íons na água, devido à influência desses em tais modos de vibração [42, 43]. Aqui neste trabalho notamos que a função correlação de segunda ordem normalizada dos fótons Stokes e anti-Stokes referente ao modo de deformação angular da molécula de água, apresenta relação com a pureza da amostra de água utilizada. Medindo o valor de  $g^2(0)$  para a diferentes amostras de água, notamos que ele dependia do tipo de água que utilizávamos (se destilada ou deionizada) e também da presença ou não dos surfactantes DOC (*Sodium Deoxycholate*) e SDS (*Dodecyl Sulfate Sodium*), bem como da concentração desses.

Fizemos algumas medidas de correlação de fótons Stokes e anti-Stokes da banda Raman da água  $\nu_2$  para soluções de DOC preparadas nas concentrações de 10%, 1% e a 0.1 % da massa molar, utilizando água deionizada. Utilizamos os filtros óticos 700/13 nm e 578/16 nm para as APD's Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Os resultados são apresentados nos histogramas da Figura 5.18.

| Histograma      | tempo de aquisição | Potência |
|-----------------|--------------------|----------|
| (a) - DOC 10 %  | 30 minutos         | 21 mW    |
| (b) - DOC 1 %   | 5 minutos          | 23 mW    |
| (c) - DOC 0,1 % | 2 horas            | 23 mW    |
| (d) - DOC 0 %   | 1320 segundos      | 23 mW    |

Tabela 5.3: Dados complementares dos Histogramas 5.18

Observamos que o valor de  $g^2(0)$  cresce com a redução da concentração de DOC assim como as contagens em coincidência como mostrados nos gráficos 5.19. Verificamos que

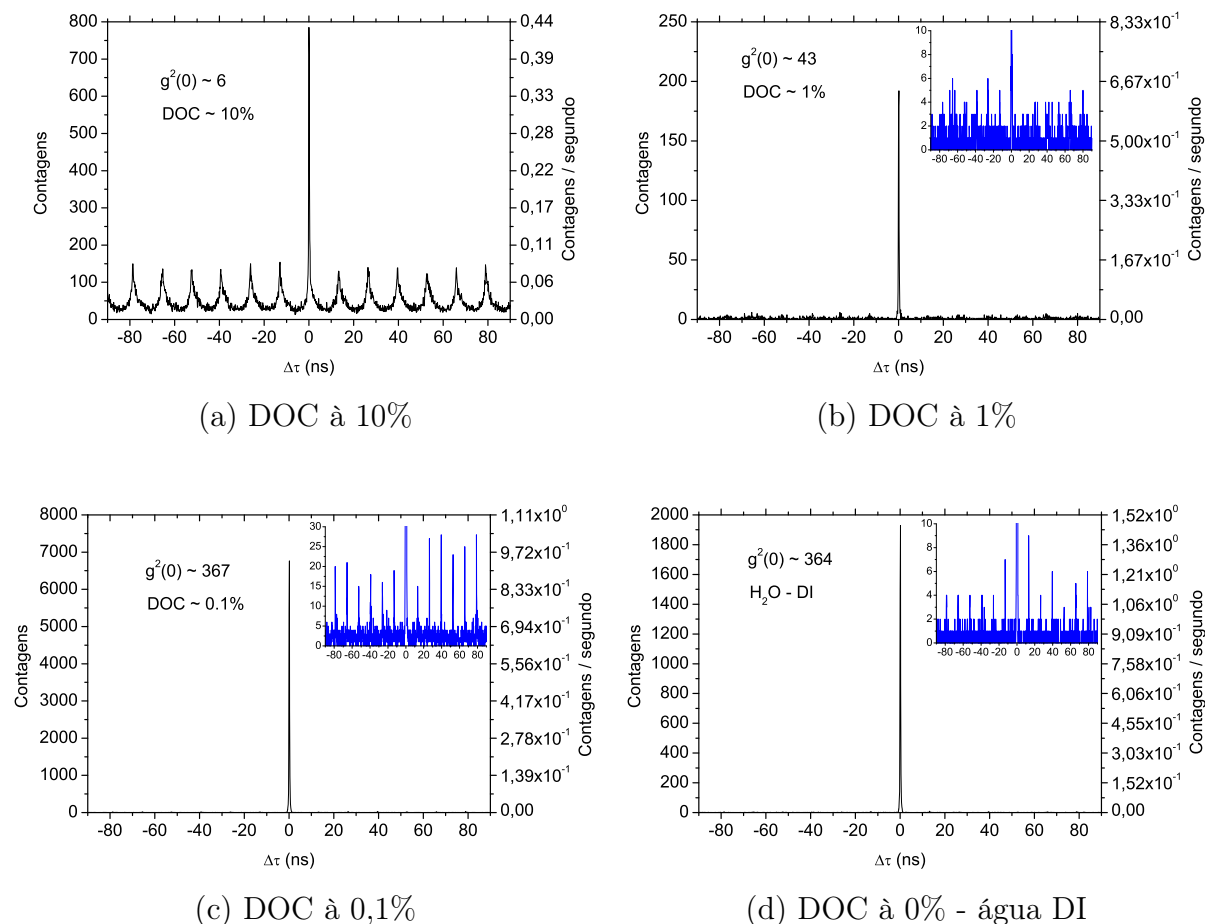


Figura 5.18: Histogramas mostrando os resultados para correlação de fótons para diferentes concentrações de DOC. **(a)** Solução de DOC à 10%. **(b)** Solução de DOC à 1%. **(c)** Solução de DOC à 0,1%. **(d)** Solução de água DI. Nestes experimentos foi usada a saída TTL das APD's por meio de um inversor de pulso e laser OPO de 633 nm.

$g^2(0)$  cai aproximadamente com o inverso da concentração, enquanto que as contagens em coincidência cai com a lei:  $Coin = 0,641 * C^{-0,163}$ . Para 0,1%,  $g^2(0)$  se aproxima do mesmo valor obtido para água DI, sem a presença dos surfactantes. Notamos ainda que o valor obtido para a água DI é muito parecido aos valores encontrados para a água destilada. Logo, nota-se, apesar do caráter qualitativo de tais medidas, que a função correlação de segunda ordem dos fótons Stokes e anti-Stokes, da banda  $\nu_2$  da água, pode ser sensível à presença de contaminantes da água, assim como é para o DOC, podendo ser empregada em experimentos para testar a pureza da amostra. No entanto, tal confirmação requer mais medidas utilizando diferentes contaminantes. Chegamos a fazer alguns experimentos com o SDS, que em alguns casos suprimiu completamente a correlação *SaS* da água, e em

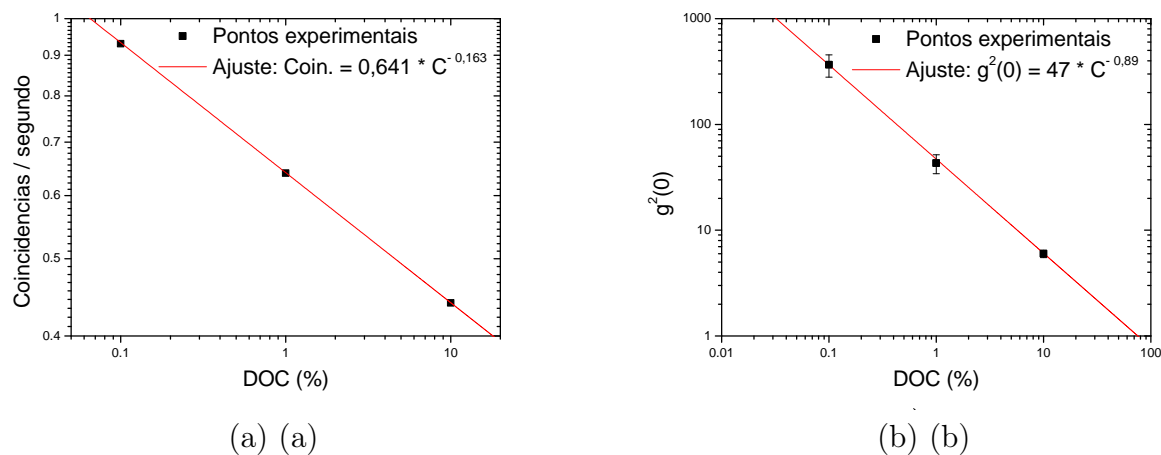


Figura 5.19: **(a)** Contagens em coincidência para  $\Delta\tau = 0 \text{ ns}$  em função da concentração de DOC. **(b)**  $g^2(0)$  em função da concentração de DOC. Foi utilizado 23 mW do laser OPO 633 nm nos experimentos

outros, simplesmente a reduziu consideravelmente. Este trabalho continuará com maior empenho em uma análise quantitativa.

---

# Capítulo 6

## Conclusões

Apresentamos aqui, resultados que corroboram com a abordagem teórica para o espalhamento Raman proposta por Parra-Murillo et al. [13], que leva em consideração, explicitamente, a emissão de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados. Estudando o espalhamento Raman correspondente ao modo de deformação angular da molécula de água, mostramos, via medidas de contagem em coincidência, que o evento *SaS* pode estar presente, resultando na emissão de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados. O caráter quântico dessa correlação fica claro pelos altos valores obtidos para  $g^2(0)$ , da ordem de 517, muito superiores aos valores observados na literatura. Mostramos ainda ser possível obter maiores valores  $g^2(0)$ , com um melhor alinhamento e um bom filtro espacial. Verificamos que as intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes correspondentes a fônons com frequência em torno de  $1644\text{ cm}^{-1}$  possuem o mesmo comportamento previsto por Parra-Murillo et al. [13], com  $I_{aS}$  tendo uma dependência quadrática com a potência do laser de excitação para altos valores de  $P_L$ , sendo mais um indício da ocorrência do evento *SaS*.

Verificamos, também, que o comportamento da função  $g^2(0)$  com a potência de excitação do laser decai com o inverso de  $P_L$  para altas intensidades do laser, comportamento também previsto por Parra-Murillo et al. [13]. Observamos que o efeito de aquecimento da amostra ainda que presente na água, aparece com menor relevância do que em outros materiais como grafeno e diamante, resultando em altos valores de  $g^2(0)$  para baixos valores de  $P_L$ .

Notamos ainda que o valor de  $g^2(0)$  pode ser muito sensível à presença de certos contaminantes na água. Obtivemos maiores valores de  $g^2(0)$  para a água mais pura, o que pode fazer da função de correlação de segunda ordem um indicador de pureza da água.

Os altos valores medidos de  $g^2(0)$  e o comportamento  $I_{aS}$  para a água, são indicativos de que na utilização da espectroscopia Raman para a obtenção de certas propriedades da água, devemos considerar a presença do efeito SaS. Além disso, a água pode se apresentar como um fonte de pares de fótons correlacionados utilizados em ótica e informação quântica.

---

# Apêndice A

## Filtros e componentes óticos utilizados

Apresentamos aqui neste apêndice os filtros e demais componentes óticos que utilizamos para o estudo da correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes na água.

| Comprimento de onda | Código       | Marca    |
|---------------------|--------------|----------|
| 560/10 nm           | FB560-10     | Thorlabs |
| 578/16 nm           | FF01-578/16  | Semrock  |
| 600/10 nm           | FB600-10     | Thorlabs |
| 670/10 nm           | FB670-10     | Thorlabs |
| 690/10 nm           | FB690-10     | Thorlabs |
| 700/13 nm           | FF01-700/13  | Semrock  |
| 720/10 nm           | FB720-10     | Thorlabs |
| 632/22 nm           | FF02-632/22  | Semrock  |
| 700/13 nm           | TBP01-700/13 | Semrock  |

Tabela A.1: Filtros passa-banda

| Distância focal | Código      | Marca    |
|-----------------|-------------|----------|
| 60 mm           | AC254-060-A | Thorlabs |
| 75 mm           | AC254-075-A | Thorlabs |
| 100 mm          | AC254-100-A | Thorlabs |
| 150 mm          | AC254-150-A | Thorlabs |
| 200 mm          | AC254-200-A | Thorlabs |
| 300 mm          | AC254-300-A | Thorlabs |

Tabela A.2: Lentes

| Elemento          | Código          | Marca         |
|-------------------|-----------------|---------------|
| Polarizador       | LPVISB100-MP    | Thorlabs      |
| Dicroico 613 nm   | eo 86-394       | Edmund Optics |
| Filtro Notch      | OD4 632.8 67120 | Edmund Optics |
| Filtro Notch      | NF03-633E-25    | Semrock       |
| Espelhos de Prata | PF10-03-P01     | Thorlabs      |

Tabela A.3: Demais componentes óticos



---

# Referências Bibliográficas

- [1] Ado Jório Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito e Gene Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*, volume 1. Wiley-VCH, 2011.
- [2] Stéphane Berciaud, Melinda Y Han, Kin Fai Mak, Louis E Brus, Philip Kim, and Tony F Heinz. Electron and optical phonon temperatures in electrically biased graphene. *Physical Review Letters*, 104(22):227401, 2010.
- [3] Daohua Song, Feng Wang, Gordana Dukovic, M Zheng, ED Semke, Louis E Brus, and Tony F Heinz. Direct measurement of the lifetime of optical phonons in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 100(22):225503, 2008.
- [4] William Hayes and Rodney Loudon. *Scattering of light by crystals*. Courier Corporation, 2012.
- [5] RC Maher, LF Cohen, P Etchegoin, HJN Hartigan, RJC Brown, and MJT Milton. Stokes/anti-stokes anomalies under surface enhanced raman scattering conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 120(24):11746–11753, 2004.
- [6] EC Le Ru and PG Etchegoin. Vibrational pumping and heating under sers conditions: fact or myth? *Faraday Discussions*, 132:63–75, 2006.
- [7] RC Maher, CM Galloway, EC Le Ru, LF Cohen, and PG Etchegoin. Vibrational pumping in surface enhanced raman scattering (sers). *Chemical Society Reviews*, 37(5):965–979, 2008.
- [8] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Irving Itzkan, Ramachandra R Dasari,

- and Michael S Feld. Population pumping of excited vibrational states by spontaneous surface-enhanced raman scattering. *Physical Review Letters*, 76(14):2444, 1996.
- [9] Philippe Roelli, Christophe Galland, Nicolas Piro, and Tobias J Kippenberg. Molecular cavity optomechanics as a theory of plasmon-enhanced raman scattering. *Nature nanotechnology*, 2015.
- [10] Ado Jorio, Mark Kasperczyk, Nick Clark, Elke Neu, Patrick Maletinsky, Aravind Vijayaraghavan, and Lukas Novotny. Optical-phonon resonances with saddle-point excitons in twisted-bilayer graphene. *Nano Letters*, 14(10):5687–5692, 2014.
- [11] Mark Kasperczyk, Ado Jorio, Elke Neu, Patrick Maletinsky, and Lukas Novotny. Stokes–anti-stokes correlations in diamond. *Optics Letters*, 40(10):2393–2396, 2015.
- [12] DN Klyshko. Correlation between the stokes and anti-stokes components in inelastic scattering of light. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 7(6):755, 1977.
- [13] Carlos A Parra-Murillo, Marcelo F Santos, Carlos H Monken, and Ado Jorio. Power dependence of klyshko’s stokes-anti-stokes correlation in the inelastic scattering of light. *arXiv preprint arXiv:1503.01518*, 2015.
- [14] A Kuzmich, WP Bowen, AD Boozer, A Boca, CW Chou, L-M Duan, and HJ Kimble. Generation of nonclassical photon pairs for scalable quantum communication with atomic ensembles. *Nature*, 423(6941):731–734, 2003.
- [15] Ralf Riedinger, Sungkun Hong, Richard A Norte, Joshua A Slater, Juying Shang, Alexander G Krause, Vikas Anant, Markus Aspelmeyer, and Simon Gröblacher. Non-classical correlations between single photons and phonons from a mechanical oscillator. *Nature*, 2016.
- [16] Vlatko Balić, Danielle A Braje, Pavel Kolchin, GY Yin, and Stephen E Harris. Generation of paired photons with controllable waveforms. *Physical Review Letters*, 94(18):183601, 2005.

- [17] Sander Woutersen, Uli Emmerichs, Han-Kwang Nienhuys, and Huib J Bakker. Anomalous temperature dependence of vibrational lifetimes in water and ice. *Physical Review Letters*, 81(5):1106, 1998.
- [18] Chandrasekhara Venkata Raman. A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2: 387–398, 1928.
- [19] RJ Von Foerster, T e Glauber. Quantum theory of light propagation in amplifying media. *Physical Review A*, 3(4):1484, 1971.
- [20] Heinz-Peter Breuer and Francesco Petruccione. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, 2002.
- [21] John Carson Garrison and Raymond Y Chiao. *Quantum optics*. Oxford Univ. Press, 2008.
- [22] Dirk Bouwmeester and A Zeilinger. The physics of quantum information: basic concepts. In *The Physics of Quantum Information*, pages 1–14. Springer, 2000.
- [23] TB Pittman, YH Shih, DV Strekalov, and AV Sergienko. Optical imaging by means of two-photon quantum entanglement. *Physical Review A*, 52(5):R3429, 1995.
- [24] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*. Oxford University Press, 2000.
- [25] Leslie E Ballentine. *Quantum mechanics: a modern development*. World scientific, 1998.
- [26] KC Lee, BJ Sussman, MR Sprague, P Michelberger, KF Reim, J Nunn, NK Langford, PJ Bustard, D Jaksch, and IA Walmsley. Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond. *Nature Photonics*, 6(1):41–44, 2012.
- [27] K Akiba, K Kashiwagi, M Arikawa, and M Kozuma. Storage and retrieval of non-classical photon pairs and conditional single photons generated by the parametric down-conversion process. *New Journal of Physics*, 11(1):013049, 2009.

- 
- [28] L-M Duan, MD Lukin, J Ignacio Cirac, and Peter Zoller. Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics. *Nature*, 414(6862):413–418, 2001.
- [29] KF Reim, J Nunn, VO Lorenz, BJ Sussman, KC Lee, NK Langford, D Jaksch, and IA Walmsley. Towards high-speed optical quantum memories. *Nature Photonics*, 4(4):218–221, 2010.
- [30] Koji Motomura, Mayumi Tsukamoto, Akira Wakiyama, Ken-ichi Harada, and Masaharu Mitsunaga. Observation of correlated anti-stokes emissions by multiwave mixing in sodium vapor. *Physical Review A*, 71(4):043817, 2005.
- [31] KF Reim, P Michelberger, KC Lee, J Nunn, NK Langford, and IA Walmsley. Single-photon-level quantum memory at room temperature. *Physical Review Letters*, 107(5):053603, 2011.
- [32] Mark Bashkansky, Fredrik K Fatemi, and Igor Vurgaftman. Quantum memory in warm rubidium vapor with buffer gas. *Optics Letters*, 37(2):142–144, 2012.
- [33] Joseph W Goodman. *Introduction to Fourier optics*. Roberts and Company Publishers, 2005.
- [34] Leonard Mandel and Emil Wolf. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge University press, 1995.
- [35] David S Eisenberg and Walter Kauzmann. *The structure and properties of water*, volume 123. Clarendon Press Oxford, 1969.
- [36] JB Hasted. Liquid water: Dielectric properties. In *The Physics and Physical Chemistry of Water*, pages 255–309. Springer, 1972.
- [37] Pier Luigi Silvestrelli and Michele Parrinello. Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles. *The Journal of Chemical Physics*, 111(8):3572–3580, 1999.

- 
- [38] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Ado Jorio. *Group theory: application to the physics of condensed matter*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [39] GE Walrafen. Raman spectral studies of water structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40(11):3249–3256, 1964.
- [40] Marcin Pastorczak, Marcin Kozanecki, and Jacek Ulanski. Raman resonance effect in liquid water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(43):10705–10707, 2008.
- [41] David M Carey and Gerald M Korenowski. Measurement of the raman spectrum of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 108(7):2669–2675, 1998.
- [42] Norio Kitadai, Takashi Sawai, Ryota Tonoue, Satoru Nakashima, Makoto Katsura, and Keisuke Fukushi. Effects of ions on the oh stretching band of water as revealed by atr-ir spectroscopy. *Journal of Solution Chemistry*, 43(6):1055–1077, 2014.
- [43] Ruihua Li, Zhanpeng Jiang, Fenggen Chen, Hongwei Yang, and Yuntao Guan. Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: a raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 707(1):83–88, 2004.