



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ICEX - Departamento de Física

Filomeno Soares de Aguiar Júnior

Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes: o equivalente fotônico dos pares de Cooper

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos

Coorientador: Carlos Henrique Monken

Belo Horizonte - Minas Gerais

2020

Filomeno Soares de Aguiar Júnior

Correlações quânticas no espalhamento Raman
Stokes e anti-Stokes: o equivalente fotônico dos
pares de Cooper

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos

Coorientador: Carlos Henrique Monken

Minas Gerais

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A282c Aguiar Júnior, Filomeno Soares de.
Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes: o
equivalente fotônico dos pares de Cooper / Filomeno Soares de Aguiar Júnior.
– 2020.
197f., enc. : il.

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos.
Coorientador: Carlos Henrique Monken.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 181-197.

1. Espalhamento Raman. 2. Ótica quântica. 3. Supercondutividade.
4. Ótica.
I. Título. II. Vasconcelos, Ado Jorio de. III. Universidade Federal de Minas
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 535:14 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente tese, intitulada "**Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes: O equivalente fotônico dos pares de Cooper**" de autoria de **FILOMENO SOARES DE AGUIAR JUNIOR** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, em vinte e cinco de novembro de 2020.

Belo Horizonte, 25 de Novembro de 2020.

Prof. Ado Jorio de Vasconcelos

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Paulo Henrique Souto Ribeiro

Departamento de Física/UFSC

Carlos Henrique Monken

Coorientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Antonio Gomes de Souza Filho

Departamento de Física/UFC

Profa. Maria Carolina de Oliveira Aguiar

Departamento de Física/UFMG

Prof. Paulo Alberto Nussenzeig

Instituto de Física/USP

Aos meus pais, Filomeno e Maria Neta e aos meus irmãos

Agradecimentos

Agradeço à minha família, que mesmo distante estiveram sempre ao meu lado, sendo meu alicerce em toda minha jornada. Agradeço aos meus pais, Filomeno e Maria Neta, meus verdadeiros heróis, por tudo que fizeram por mim, pelo amor e apoio incondicional, pela confiança e ensinamentos, por todo esforço e carinho dedicados aos seus 11 filhos, sendo meus exemplos de superação, de determinação e humildade.

Aos meus incríveis irmãos, Maria das Dores (Dorinha), Maria Elizete (Zete), José Carlos (Cau), Antônio Marcos (Tone), Alfredo Edir (Freu), Leopoldino Neto (Neto), Gilberto (Gil), Rozinei Aparecida (Roz), Josiane (Jô) e Flávia (Fá), por todo apoio, carinho e suporte ao longo de toda minha vida.

Ao meu orientador Ado Jorio, por ter me aceitado como seu aluno de mestrado e depois de doutorado, pelos imensuráveis ensinamentos, pela paciência, amizade e confiança depositada em mim desde minha chegada à UFMG, por todo o suporte ao longo desses quase sete anos de convivência, sendo um exemplo de profissionalismo, amor e dedicação à ciência.

Ao Monken, pela coorientação, pelo auxílio nos experimentos, pela paciência e ensinamentos em ótica e ótica quântica.

À professora Belita Koiller, uma das grandes mentoras desse projeto de pesquisa, associando o processo SaS aos pares de Cooper. Obrigado pela colaboração, pela confiança e pelos ensinamentos ao longo do desenvolvimento da trabalho.

Aos professores André Saraiva, Reinaldo de Melo, Marcelo França, que juntamente com a professora Belita, foram responsáveis pelo desenvolvimento teórico do projeto de pesquisa. Obrigado pela colaboração, pelas discussões sobre física, pelos ensinamentos e pela confiança deposita em mim no desenvolvimento experimental do projeto.

Aos professores Luiz Gustavo (Gusta) e Leandro (Chubaka), pelos ensinamentos no laboratório, pelas brincadeiras, pelos conselhos, pelo apoio e pela amizade.

À professora Raigna, pelo carinho, pela colaboração nos trabalhos experimentais, pelas discussões e ensinamentos durante sua passagem pelo laboratório de Nanoespectroscopia.

À todos os meus amigos e colegas de laboratório no LabNS pela excelente convivência e ensinamentos nesses anos. Ao Lucas e ao Emerson pelas amizades e companheirismo, ao Cassiano pelo seu enorme apoio dentro e fora do laboratório, à Bárbara Rosa pela motivação

e conselhos e ao Arthur pela colaboração no trabalho.

Ao professor Elmo, pelos ensinamentos e pela oportunidade engrandecedora experiência de fazer parte do grupo da Sala de Demonstrações em Física.

Ao professor Ubirajara (Bira), pela amizade e pelos imensuráveis ensinamentos durante meu estagio docente.

À todos os professores e professoras do departamento de Física da UFMG pelos ensinamentos e conselhos profissionais e pessoais. Ao Léo Campos e ao Mario, pelas amizades, conselhos e apoio.

Aos demais grupos experimentais do departamento de Física, pelas colaborações, pela disponibilização de partes de suas estruturas para a realização dos experimentos. Em especial, agradeço ao professor Luiz Alberto Cury, à professora Ariete, em nome do Laboratório de Espectroscopia Raman e ao grupo da professora Ana Maria, pelos vários empréstimos de elementos óticos.

Aos amigos do TERCEIRÃO 2009, pelas amizades de longa data, em especial à Nívia, que de maneira tão repentina nos deixou, mas que ficará pra sempre em nossos corações, sendo grande incentivadora para a realização de nossos sonhos.

Agradeço aos meus amigos Alberto, Gustavo (Gu), Elton (Pumba) e Pedro por terem me recebido no início de minha caminhada em sua república em BH, pelos conselhos, momentos de descontração e auxílio nos primeiros meses de estudos na UFMG.

Aos meus amigos e colegas de curso da Universidade Federal de Viçosa (MG), por percorrem junto comigo essa trajetória. Ao Adalberto (Seu Moço), pelas brincadeiras e momentos de descontração. Ao Leonardo Assis (Timas), pelos conselhos e motivações.

Aos meus amigos e colegas de república, Denver, Viviane (Vivi), Leonel, Ronaldo, Thiago, pela ótima convivência tendo me aturado em algum momento desses 6 anos.

Aos amigos e companheiros da Sala 3069 pela excelente convivência. Ao José Roberto (Zé), pela sua mesa (rsrs), e ao Érik pelos seus sábios conselhos e brincadeiras, compartilhando os momentos alegres e tristes do nosso Cruzeiroão.

À minha amiga Ana Clara, por sua grande amizade, pelos aniversários surpresa, pelo carinho, cuidado e prazerosas conversas. À minha amiga Dani, pela sua amizade, pelo carinho e preocupação, pelas inúmeras conversas matinais, pelo apoio e motivação. Ao meu amigo

Léo, por sua amizade, pelos bate papos sobre ciência e sociedade, pelos conselhos pessoais e profissionais, pelo incentivo à leitura, pela presença nos momentos difíceis, e pelas brincadeiras e descontração nos momentos de alegria. Aos três, pelas inúmeras sextas-feiras do vinho, pelos cafés, por estarem sempre presentes nas celebrações das conquistas, nos perrengues chiques (March Meeting 2020) e também nos momentos de dificuldades, tornando a caminhada menos árdua e mais prazerosa.

Aos meus amigos e companheiros da pós graduação, Luana, Mona, Gustavo (Gustaf), Samuel, Bárbara Elza, Cíntia, Juliana (Ju), Ludmila (Lud), Carla, Renan, Paula, Pacho, Nestor, Filipe (Fri), Mateus (Itapi), Natália (Nat), Will, Alexandre, Rafael, Luísa, e tantos outros que posso estar esquecendo de citar, agradeço pelo carinho e amizades, pelos engrandecedores debates sobre os mais diversos temas, pelos cafés, pelas conversas fiadas, pelas companhias nos almoços no bandejão, pelas partidas de futebol e de peteca e pelos descontraídos *happy hours*.

À todo corpo técnico do departamentos de Física. Ao Ulisses, à Juliana, à Ana Luiza, à Edina e à Perpetua, pela presteza nos seus serviços, pela paciência e ótimo atendimento ao alunos.

Às bibliotecárias da Biblioteca da Física pelo apoio prestado aos estudantes. À Shirley, pelo exemplo de pessoa, pelos conselhos, pela motivação, por ter me recebido tão bem no departamento de Física.

À todas as faxineiras do departamento que zelam do Departamento de Física para que possamos ter em um ambiente de trabalho aconchegante. Em especial à Dona Cleide, pelo seu cuidado com nossas salas de doutorado e sua preocupação com o bem estar de cada aluno, e à Dona Rosinha, por sua alegria contagiante e disposição para bater um bom papo sobre os mais diversos assuntos.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e à Universidade Federal de Viçosa (UFV), pelo ao ensino público gratuito de qualidade, pelas oportunidades oferecidas e pelo auxílio estudantil fornecido, fundamental para que pudesse concluir minha graduação e por fim obter o título de doutor em Física.

À banca examinadora da tese, professora Maria Carolina de Oliveira Aguiar e professores Paulo Alberto Nussenzeig, Paulo Henrique Souto Ribeiro e Antonio Gomes de Souza Filho,

pelas discussões, correções e sugestões ao texto da tese e ao trabalho.

Às agências de fomento, CNPq e CAPES por financiarem minha bolsa de estudos e, juntamente com a FAPEMIG, pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisas, auxiliando na compra de equipamentos e participações em congressos.

À todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse obter o título de Doutor em Física.

Muito Obrigado!

Resumo

O espalhamento Raman correlacionado, denominado aqui processo SaS, ocorre com a destruição, dentro de um material, de dois fótons de um laser de excitação e a criação de um par de fótons Stokes (S) e anti-Stokes (aS) correlacionado quanticamente onde o fônon criado no processo S é aniquilado no espalhamento aS. Nós verificamos que, além do processo SaS real, onde a troca de energia coincide com a energia de um estado vibracional do material, existe também o processo SaS virtual, cuja troca de energia e momento entre os fótons do laser, gerando o par S-aS, é mediada por uma excitação vibracional virtual configurando uma interação fóton-fóton similar à atração elétron-elétron responsável pela criação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade. Observamos o processo SaS em meios transparentes em geral, via medição de valores não clássicos da função de correlação de segunda ordem normalizada dos campos Stokes e anti-Stokes, $g_{SaS}^2(0)$. No diamante, caracterizamos a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) em função da energia do fônon virtual, verificando que o processo SaS ocorre somente quando a interação fóton-fóton é atrativa, como acontece na teoria BCS para os pares de Cooper. Mostramos que os pares de fótons S e aS são espalhados predominantemente na mesma polarização do laser de excitação da amostra e, com isso, implementamos a técnica de pump-probe para o estudo do tempo de vida do fônon real (obtido no diamante da ordem de 2,8 ps) e da excitação virtual, que mostrou ser menor que a resolução temporal da medida, caracterizando uma das principais diferenças entre os dois processos. Observamos também que, devido às relações de conservação de energia e momento, I_{SaS}^{corr} segue o mesmo perfil espacial de intensidade do laser não interagente que atravessa a amostra, diferentemente do comportamento observado para o espalhamento Raman não correlacionado, que espalha fótons em todas as direções. Nós observamos que a eficiência do espalhamento SaS é proporcional à seção de choque do espalhamento Raman quando comparamos o processo em diferentes hidrocarbonetos e generalizamos as observações feitas no diamante para a amostra líquida de decano. Na água, os valores de $g_{SaS}^2(0)$ previstos pela descrição teórica do processo corroboram os dados experimentais, validando a teoria BCS para espalhamento SaS virtual e colocando os pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados como análogos fotônicos aos pares de Cooper.

Palavras-chave: Espalhamento Raman, Correlação Stokes e anti-Stokes, Pares de Cooper.

Abstract

The correlated Raman scattering, referred to here as the SaS process, occurs with the annihilation, within a material, of two photons of an excitation laser and the creation of a quantum correlated Stokes (S) and anti-Stokes (aS) photon pair where the phonon created in the S process is annihilated in the aS scattering. We found that, in addition to real SaS process where the energy exchange coincides with the energy of a vibrational state of the material, there is also the virtual SaS process, whose the exchange of energy and momentum between the photons of the laser, generating the S-aS photon pair, is mediated by a virtual vibrational excitation, setting up a photon-photon interaction similar to the electron-electron attraction responsible for the creation of Cooper pairs of the BCS theory of superconductivity. We observed the SaS process in transparent media in general, by measuring non-classical values of the normalized second-order cross-correlation function of the Stokes and anti-Stokes fields, $g_{SaS}^2(0)$. In diamond, we characterize the intensity of the virtual SaS scattering (I_{SaS}^{corr}) as a function of the virtual phonon energy, proving that the SaS process occurs only when the photon-photon interaction is attractive, as in the BCS theory for the Cooper pairs. We show that photons S and aS from the SaS process are scattered predominantly in the same polarization as the excitation laser of the sample and, with this, we implemented the pump-probe technique to study the lifetime of the real phonon (obtained in the diamond order 2.8 ps) and the lifetime of the virtual excitation, which proved to be inferior to the temporal resolution of the measurement's, characterizing one of the main differences between the two processes. We also observed that, due to the relations of energy and momentum conservation, I_{SaS}^{corr} have the same spatial intensity profile of the non-interacting laser that crosses the sample, different from the behavior observed for uncorrelated Raman scattering which spreads photons in all directions. We observed that the efficiency of the SaS scattering is proportional to the Raman scattering cross-section when we compare the process in different hydrocarbons and we generalize the observations made in the diamond to the sample of liquid decane. In water, the values of $g_{SaS}^2(0)$, predicted by the theoretical description of the process, corroborate the experimental data, validating the BCS theory for virtual SaS scattering, setting the pair of Stokes and anti-Stokes photons as counterparts of the Cooper pairs.

Keywords: Raman Scattering, Stokes and anti-Stokes correlation, Cooper pairs

LISTA DE FIGURAS

2.1	Supercondutividade no mercúrio	7
2.2	Pares de Cooper na rede cristalina	11
2.3	Espalhamento inelástico da luz	14
2.4	Representação do espectro Raman	16
2.5	Descrição microscópica do espalhamento Raman	18
2.6	Dispersão de fônons para o diamante	20
2.7	Espectro Raman do diamante	21
2.8	Coerência no espalhamento Raman	22
2.9	Realizações de $E(t)$	23
2.10	Determinação experimental de $g^{(2)}(\tau)$	25
2.11	Diagramas de Feymann para o espalhamento Raman	26
2.12	Diagramas para a conservação de momento no espalhamento Raman S e aS: espalhamento frontal	36
2.13	Diagramas para a conservação de momento no espalhamento Raman S, aS e SaS: espalhamento frontal	37
2.14	Conservação de momento no espalhamento Raman S e aS: retroespalhamento	38
3.1	Divisão da montagem experimental	42
3.2	Lasers de excitação da amostra: montagem ótica.	43
3.3	Espectro do laser de excitação: $\lambda = 633$ nm	45

3.4	Geometria do espalhamento Raman frontal	47
3.5	Montagem experimental para análise do espalhamento Raman	48
3.6	Espectro de transmissão do filtro <i>notch</i>	49
3.7	O Espectrômetro	50
3.8	Espectro Raman do diamante utilizando o OPO	51
3.9	Montagem ótica para detecção em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes	52
3.10	APD MPD-050-CTE	53
3.11	Eficiência do APD MPD-050-CTE	54
3.12	Correlacionador temporal PicoHarp 300	55
3.13	Esquema do circuito digital do PicoHarp 300	56
3.14	Histograma de contagem em coincidência de fótons S e aS para o diamante	58
3.15	Espectro de transmissão dos filtros passa-banda para o processo SaS no diamante	59
3.16	Esquema explicando a formação dos picos de coincidência no histograma	60
3.17	Esquema explicando a medida de contagem em coincidência	68
3.18	Curva de transmissão das lentes acromáticas AC254-030-B e AC254-030-A	72
3.19	Dicroico 613 nm	73
4.1	Diagramas de representação dos processos de espalhamento Raman	81
4.2	Representação dos processos de espalhamento Raman no espectro.	82
4.3	Processo SaS virtual diamante	83
4.4	Histograma de detecção do processo SaS virtual	85
4.5	Montagem experimental - investigação do processo SaS virtual versus δ	87
4.6	Dependência do espalhamento SaS virtual com a energia dos fótons Stokes e anti-Stokes - diamante	88
4.7	Dependência de $g_{S,aS}^2(0)$ com a energia dos fótons Stokes e anti-Stokes - diamante	91
4.8	Interação $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}$	94
4.9	Esquema mostrando o espalhamento inelástico fóton-fóton	97
4.10	Ajuste dos dados experimentais	100
4.11	Dependência de Δ com P_L	102

4.12	Dependência das coincidências no processo SaS virtual com a potência do laser de excitação	103
4.13	Dependência de $g_{SaS}^2(0)$ com a potência do laser de excitação da amostra de diamante, para o espalhamento SaS virtual	104
5.1	Montagem experimental para a investigação da polarização e tempo de vida no processo SaS	108
5.2	Trem de pulso com polarização ortogonal	109
5.3	Configurações das medidas de polarização	110
5.4	Resultado: polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS	112
5.5	Polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS virtual - Histogramas	113
5.6	Polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS real - Histogramas	114
5.7	Medidas de polarização no processo SaS virtual	115
5.8	Configuração <i>pump-probe</i> para investigação do processo SaS	116
5.9	Resultado: espalhamento SaS real e virtual para o diamante em função do atraso temporal entre os pulsos H e V	118
5.10	Dependência de $g_{SaS}^2(0)$ com o atraso $\delta\tau$ entre os pulsos H e V	123
6.1	Correlação em momento	126
6.2	Montagem experimental com a iris	127
6.3	Análise angular espectral dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes	129
6.4	Análise angular do espalhamento SaS	130
6.5	Análise angular do espalhamento SaS real - $g_{SaS}^2(0)$	132
6.6	Análise angular do espalhamento SaS virtual - $g_{SaS}^2(0)$	133
6.7	Análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos	134
6.8	Conservação de momento no espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos	135
6.9	Análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos - $g_{SaS}^2(0)$	136
6.10	Análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos - histogramas	137
7.1	SaS em amostras líquidas transparentes	140
7.2	SaS em amostras líquidas transparentes - $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$	142
7.3	SaS em amostras transparentes- I_{SaS}^{corr}	143

7.4	Espectro Raman da água e seus modos de vibração	144
7.5	Função correlação Stokes-anti-Stokes $g_{SaS}^2(0)$, para diferentes valores de deslocamento Raman na água	146
7.6	Coincidências em $\Delta\tau = 0$ ns na água para diferentes valores de deslocamento Raman	147
7.7	Contagens acidentais em $\Delta\tau \neq 0$ ns na água para diferentes valores de deslocamento Raman	148
7.8	Função correlação Stokes-anti-Stokes $g_{SaS}^2(0)$, para diferentes valores de deslocamento Raman na água	150
7.9	Molécula de decano	152
7.10	Espectros Raman da amostra líquida de decano	152
7.11	Função correlação de segunda ordem $g_{SaS}^2(0)$ para o processo SaS no decano	154
7.12	Coincidências e contagens acidentais para o processo SaS no decano	155
7.13	Polarização no processo SaS virtual na água em 2418 cm^{-1}	157
7.14	Medidas de <i>pump-probe</i> na água em 1640 cm^{-1}	158
7.15	Polarização no processo SaS virtual no decano em torno de 2018 cm^{-1}	160
7.16	Polarização no processo SaS no decano em torno de 2900 cm^{-1}	161
7.17	Medidas de <i>pump-probe</i> no decano em torno de 2018 cm^{-1}	162
7.18	Medidas de <i>pump-probe</i> no decano em torno de 2900 cm^{-1}	162
7.19	Análise angular do espalhamento SaS virtual no decano	163
A.1	Autocorrelação SaS virtual - $\delta = 713\text{ cm}^{-1}$	172
A.2	Contagem dos APDs - experimento da Figura 4.6	173
A.3	Contagens acidentais - experimento da Figura 4.6	173
A.4	Resolução monocromador	174
A.5	Eficiência de transmissão das lentes para sinal anti-Stokes	175
A.6	Eficiência de transmissão das lentes para sinal Stokes	176
A.7	Curva de correção pela a eficiência detecção do espalhamento SaS	176

1	Introdução	1
I	Fundamentação teórica e experimental	5
2	Fundamentação teórica	6
2.1	A supercondutividade	6
2.1.1	Teoria BCS	8
2.1.2	Os pares de Cooper	10
2.2	O espalhamento Raman	12
2.2.1	Descrição clássica - um modelo fenomenológico	12
2.2.2	O espectro Raman	15
2.2.3	Tratamento semi-clássico do espalhamento Raman	17
2.2.4	O espalhamento Raman no diamante	20
2.3	O espalhamento Raman Stokes-anti-Stokes correlacionado	21
2.3.1	Correlação dos campos Stokes e anti-Stokes	21
2.3.2	O processo SaS	26
2.3.3	Descrição quântica do espalhamento Raman	28
2.3.4	Razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes	32
2.3.5	Conservação de momento no espalhamento Raman S, aS e SaS	35

3	Instrumentação	41
3.1	Fontes de excitação	43
3.2	Sistema de espalhamento Raman	47
3.3	Sistema de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados temporalmente	51
3.3.1	Histograma de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes	57
3.4	Teoria quântica da fotodeteccção	61
3.4.1	Probabilidades de deteccção e a função correlacção dos campos Stokes e anti-Stokes	66
3.5	Eficiências de deteccção do processo SaS	71
II	Resultados e Discussões	75
4	A supercondutividade e o espalhamento Raman: um análogo fotônico aos pares de Cooper	76
4.1	Hamiltoniano BCS para fótons	77
4.2	O processo SaS virtual: o análogo fotônico aos pares de Cooper	80
4.3	Detalhes experimentais acerca da observacção do processo SaS virtual no diamante	82
4.4	Dependência do espalhamento SaS virtual com a energia dos fótons Stokes e anti-Stokes para a amostra de diamante	86
4.4.1	Dependência de $g_{S,aS}^2(0)$ com a energia	91
4.5	A interaçção fóton-fóton (SaS) análoga à interaçção elétron-elétron (BCS)	92
4.6	Mistura de quatro ondas e o processo SaS	94
4.7	Simplificando $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$	97
4.8	<i>Gap</i> de super-transparência	98
4.9	Explorando a dependência de Δ com a potência do laser de excitaçção	101
5	SaS Real versus SaS virtual - A polarizaçção no processo SaS e o tempo de vida do fônion	107
5.1	A montagem Experimental	107
5.2	A polarizaçção no processo SaS	109

5.3	Tempo de vida do fônon no processo SaS real e virtual	116
5.3.1	Processo SaS real	119
5.3.2	Processo SaS virtual	122
5.4	Função correlação $g_{SaS}^2(0)$	123
6	Transferência de momento no processo SaS	125
6.1	Análise angular do espalhamento SaS - a transferência de perfil de amplitude do laser para o processo SaS	127
6.1.1	Análise angular da função de correlação	131
6.2	Análise do espalhamento SaS para pequenos ângulos	133
7	Pares de Cooper fôtons em meios transparentes em geral	139
7.1	Pares de Cooper fôtons na água	143
7.1.1	O espectro Raman da água	144
7.2	O processo SaS virtual na água	144
7.2.1	Pares de Cooper fôtons na água - validação teórica	149
7.3	O espalhamento SaS no decano	151
7.4	A polarização no processo SaS em meios transparentes no geral	156
7.5	Análise angular do espalhamento SaS no decano	163
7.6	Considerações gerais	164
8	Conclusões e perspectivas	167
A	Apêndice ao capítulo 4	171
A.1	Medidas de autocorrelação S-S e aS-aS virtual	171
A.2	Resultados complementares $I_{SaS}^{corr}(\epsilon_S, \epsilon_{aS})$ para o diamante - Fig. 4.6	172
A.2.1	Contagens nos APDs	172
A.2.2	Coincidências acidentais	173
A.3	Informações complementares sobre a montagem ótica	174
A.3.1	Resolução do monocromador	174
A.3.2	Eficiência do sistema para detecção do processo SaS	174

B Lista de Publicações	177
Referências Bibliográficas	181

O espalhamento inelástico da luz, ou espalhamento Raman, caracterizado por apresentar duas componentes, denominadas Stokes e anti-Stokes, desde sua descoberta em 1923 [1] despontou como técnica de espectroscopia amplamente utilizada no estudo e caracterização das propriedades químicas e estruturais dos materiais em geral [2]. Ocorrendo principalmente devido à interação da radiação com os modos vibracionais do meio, no processo Stokes (S) um fóton do laser perde energia para amostra, criando um fônon e sendo, portanto, espalhado em uma frequência menor que a frequência da radiação incidente. Enquanto no espalhamento anti-Stokes (aS) um fóton é espalhado em uma frequência maior que a frequência do laser incidente, por meio da aniquilação de um fônon. A princípio descorrelacionados, os processos S e aS são tratados de forma independentes, exceto quando o mesmo fônon criado no processo Stokes participa do processo anti-Stokes, gerando o espalhamento Raman quanticamente correlacionado, previsto por Klysko em 1977 [3] e denominado nesta tese de processo SaS.

A existência do espalhamento Raman correlacionado, quando relevante, pode trazer implicações na utilização da espectroscopia Raman, sobretudo no uso da razão das intensidades Stokes e anti-Stokes (I_S/I_{aS}) para a determinação de tempo de vida das excitações vibracionais [4, 5] e de temperaturas locais [6, 7], como mostraram Parra-Murilo *et. al* [8], via tratamento teórico completamente quântico do espalhamento Raman, onde contabilizaram a intensidade do espalhamento SaS. Além disso, sabendo que o espalhamento SaS que ocorre

sempre por meio da criação de um par de fótons Stokes e anti-Stokes, este se apresenta como uma promissora fonte de pares de fótons correlacionados quanticamente, o que tem atraído grande interesse na área de ótica e informação quântica, sendo explorados, por exemplo, em protocolos de transmissão de informação quântica [9, 10] e implementação da memória ótica quântica [11–15].

A verificação da existência do processo SaS correlacionado é feita por meio da observação de valores não clássicos da função correlação de segunda ordem normalizada dos campos Stokes e anti-Stokes, $g_{SaS}^2(0)$, evidenciando que este é um fenômeno governado pela mecânica quântica, o que levantou o questionamento se este processo poderia ocorrer também mediado por excitações virtuais, isto é, com a energia trocada entre os fótons diferente da energia de qualquer modo vibracional do material. A confirmação de tal possibilidade surge quebrando, a princípio, qualquer regra de seleção do espalhamento Raman descorrelacionado. Nós observamos a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes mediados por excitações virtuais, caracterizando, assim, o processo SaS virtual. Tal processo é semelhante, em alguns aspectos, ao que acontece na teoria BCS da supercondutividade, onde os pares de Cooper também são formados mediante a troca virtual de fônons entre dois elétrons de *spins* e momentos opostos. Tal semelhança levanta a hipótese de que os fótons Stokes e anti-Stokes possam interagir no material através do mesmo mecanismo que os pares de Cooper, se colocando, assim, como seus análogos fotônicos.

Esta tese sintetiza os principais resultados de um estudo do espalhamento Raman correlacionado, abordando as principais semelhanças e diferenças entre os processos SaS real e virtual, explorando as analogias deste último com os pares de Cooper, aplicando alguns conceitos da teoria BCS da supercondutividade ao espalhamento inelástico da luz.

A tese foi dividida em oito capítulos e duas partes. A Parte I, contendo os Capítulos 2 e 3, traz uma fundamentação teórica e experimental para fenômeno estudado. No Capítulo 2 fazemos uma pequena revisão teórica sobre a teoria BCS da supercondutividade, abordando os principais pontos que serão mais tarde comparados com o processo SaS virtual. Em seguida, apresentamos uma revisão teórica sobre o espalhamento Raman, começando da abordagem clássica ao formalismo completamente quântico, onde considera-se a presença do processo SaS real.

No Capítulo 3, apresentamos detalhadamente a montagem experimental geral utilizada para o estudo do processo SaS, desde as fontes de excitação utilizadas passando pelo sistema de obtenção do espectro Raman até detecção dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes. Em seguida, no mesmo capítulo, trazemos uma breve introdução à teoria de fotodetecção que conecta o resultado experimental com a obtenção da função correlação $g_{SaS}^2(0)$, a partir das estatísticas de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes.

Na parte II, apresentamos e discutimos os resultados experimentais e teóricos obtidos. No Capítulo 4 começamos trazendo uma abordagem teórica para o processo SaS virtual, introduzindo-o, em analogia ao formalismo teórico da teoria BCS da supercondutividade, seguindo da comprovação experimental do fenômeno. As principais características do processo foram estudadas no diamante, mas podem ser generalizadas para outros materiais.

Nós caracterizamos o espalhamento SaS no diamante interpretando os dados de acordo com a teoria apresentada, por meio do mapeamento de conceitos da teoria BCS da supercondutividade no espalhamento Raman correlacionado, onde fazemos as mesmas afirmações a respeito da interação fóton-fóton, que foram feitas na teoria BCS acerca da interação elétron-elétron mediada por fônons virtuais, corroborando com a analogia entre pares de fótons S-aS e os pares de Cooper. Além disso, exploramos a dependência da intensidade do espalhamento SaS com a potência do laser de excitação da amostra, como um meio possível de se amplificar o espalhamento SaS.

No Capítulo 5, exploramos as propriedades de polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS real e virtual na amostra de diamante. Verificando que o espalhamento SaS ocorre predominantemente na mesma polarização do laser de excitação da amostra, nós implementamos a técnica de *pump-probe* com dois feixes de laser de mesma frequência, porém de polarizações ortogonais. Dessa forma, estudamos a dinâmica temporal do espalhamento SaS, verificando as principais diferenças e semelhanças entre o processo SaS virtual e real, sendo, com isso, capazes de medir o tempo de vida do fônon no diamante e comprovar que o processo SaS virtual ocorre em uma escala temporal muito menor que a largura temporal do pulso do laser, como esperado das excitações virtuais.

No Capítulo 6, estudamos o perfil espacial do espalhamento SaS no diamante. Comparamos o espalhamento angular do par de fótons S-aS correlacionados com o espalhamento

angular do sinal Raman Stokes e anti-Stokes descorrelacionado e do laser não interagente que atravessa a amostra, onde observamos a transferência do perfil espacial de intensidade do laser para o processo SaS.

Por fim, no Capítulo 7, observamos que o processo SaS pode ocorrer em meios transparentes em geral. Verificamos a produção dos análogos fotônicos aos pares de Cooper em diversas amostras líquidas mostrando a generalidade do fenômeno. Nós caracterizamos, ainda, o processo SaS virtual na água e no decano, observando as principais características do espalhamento Raman correlacionado estudadas no diamante. Na água, os resultados experimentais mostraram grande concordância com a previsão teórica, validando o formalismo apresentado no Capítulo 4, similar ao da teoria BCS, o que corroborou com a interpretação dos pares de Cooper fotônicos.

Finalizando esta tese, no Capítulo 8, apresentamos uma síntese das conclusões tiradas de cada capítulo exposto, com uma conclusão geral do trabalho. Por último, no Apêndice A temos alguns dados e informações extras que ajudam a compreender e interpretar melhor os resultados e no Apêndice B apresentamos uma lista com as principais publicações e apresentações do trabalho em conferências além de algumas matérias que mostram a repercussão do trabalho na comunidade acadêmica em geral.

Parte I

Fundamentação teórica e experimental

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresentamos uma breve introdução à teoria BCS da supercondutividade, destacando os principais pontos que serão mais tarde correlacionados ao espalhamento inelástico da luz. Em seguida, trazemos um breve desenvolvimento da teoria do espalhamento Raman, da abordagem clássica até o tratamento teórico do processo correlacionado em uma descrição puramente quântica.

2.1 A supercondutividade

A supercondutividade é hoje uma importante linha de pesquisa tanto em física teórica quanto experimental [16–21]. A busca por materiais supercondutores à temperatura ambiente e a compreensão dos mecanismos por trás desse fenômeno têm atraído grande atenção da comunidade científica, sobretudo devido ao enorme potencial de aplicação e à riqueza de fenômenos físicos associados.

A supercondutividade foi apresentada ao mundo em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes [22] que acabara de conseguir liquefazer o hélio em 1908, um dos seus maiores feitos científicos e que lhe permitiu, nos anos seguintes, estudar algumas propriedades dos materiais em baixas temperaturas, próximas ao ponto de liquefação do Hélio. Os feitos de Onnes lhes renderam o Prêmio Nobel em 1913.

Em 1911, em seu laboratório na Universidade de Leiden, Onnes, com auxílio de seu as-

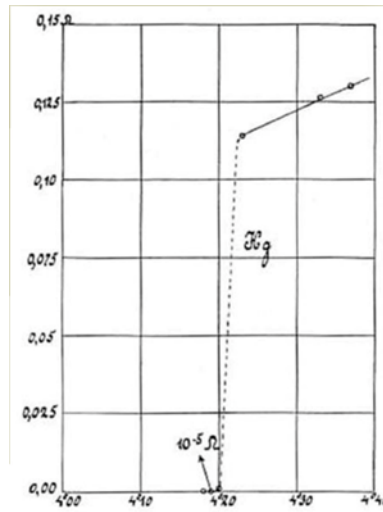


Figura 2.1: Gráfico da resistência elétrica (Ohms) versus a temperatura (Kelvin) do experimento feito por Onnes usando o mercúrio. O gráfico mostra a queda abrupta da resistência quando a temperatura atinge 4,20 K [22]

sistente Jacob Clay, mediram a resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura $R(T)$, em um longo experimento, tudo minuciosamente registrado em seu caderno de laboratório [23]. Eles observaram, como mostra a Figura 2.1, que quando o mercúrio atinge uma temperatura abaixo de 4,2 K, definida como temperatura crítica T_C , R cai abruptamente para aproximadamente 0Ω , sofrendo uma transição de fase de seu estado normal para um estado *supercondutor*. Ele observou, ainda, que uma corrente elétrica, uma vez induzida em um anel supercondutor, perdurava por um longo período de tempo, sem que a intensidade da corrente diminua.

Com a descoberta de Onnes grande parte da comunidade científica se voltou para tentativa de compreender os mecanismos por trás da supercondutividade [24]. Em 1933 Meissner e Ochsenfeld fizeram outra importante descoberta, eles observaram que um supercondutor é um diamagnético perfeito, isto é, o campo magnético é nulo no interior de um material no seu estado supercondutor, efeito que ficou conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld [25]. Atrelado às observações experimentais, o entendimento da supercondutividade começou a ter enormes contribuições teóricas. Passou a ser consenso entre os cientistas a existência de um *gap* de energia, da ordem de KT_C (K é a constante de Boltzmann), entre o estado supercondutor do material e o seu estado normal, com várias teorias sendo elaboradas e reformuladas para explicar os fenômenos atrelados ao estado supercondutor. Contudo, a

peça chave na compreensão do fenômeno foi a descoberta do efeito isotópico em 1950 por E. Maxwell [26] e Reynolds [27]. Tal efeito relaciona a temperatura crítica T_C com a massa M do isótopo do elemento do qual o supercondutor é composto através da igualdade $M^P T_C = \text{const.}$ [28], o que sugere que a supercondutividade depende da interação dos elétrons com os átomos da rede cristalina, ou interação elétron-fônon. Passou-se, a partir de então, a incluir a interação elétron-fônon na descrição microscópica da supercondutividade, dando origem à teoria BCS [29], formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer, que descreve a formação do estado supercondutor do material.

2.1.1 Teoria BCS

O primeiro a tratar da interação elétron-fônon na descrição da supercondutividade foi Fröhlich [30] que, partindo do Hamiltoniano

$$H' = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph}, \quad (2.1)$$

onde H_{el} e H_{ph} correspondem ao Hamiltoniano dos elétrons livres e dos fônons, respectivamente, e H_{el-ph} é o hamiltoniano da interação elétron-fônon, por meio de uma transformação canônica (apresentada na Seção 4.1), chegou a uma interação efetiva elétron-elétron, (H_{int} na Equação 2.2), que é o ponto central da teoria **BCS**. Partindo dessa interação efetiva descoberta por Fröhlich, Bardeen, Cooper e Schrieffer [29], acrescentando a interação coulombiana ao modelo, conseguiram descrever com êxito o estado supercondutor do material, sendo estes agraciados com o Prêmio Nobel em Física por tal feito.

Como apresentado por Bardeen et al. [29], o hamiltoniano para um sistema de férmions a partir do qual se descreve a supercondutividade, em termos dos operadores criação e destruição de elétrons, respectivamente c^\dagger e c , é dado por:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k>k_F} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{k<k_F} |\epsilon_{\mathbf{k}}| (1 - n_{\mathbf{k}\sigma}) + H_{\text{Coul}} + \frac{1}{2} \times \\ &\quad \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma', \mathbf{q}} \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 c^\dagger(\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma') c(\mathbf{k}', \sigma') c^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma) c(\mathbf{k}, \sigma)}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} \\ &= H_0 + H_{\text{Coul}} + H_{\text{int}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde define-se o operador número (partículas únicas) como $n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ sendo que c^\dagger e c obedecem às relações de anti-comutação:

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

As quantidades, ω_q , M_q , $\epsilon_{\mathbf{k}}$, \mathbf{k} e σ serão descritos a seguir.

Os elétrons livres, quando submetidos a um potencial periódico da rede cristalina, ocupam os estados de Bloch, representados pelos números quânticos $\{\mathbf{k}, \sigma\}$. \mathbf{k} é um vetor no espaço recíproco correspondente ao vetor de onda e, portanto, relacionado ao momento do elétron na rede cristalina; σ é o *spin* do elétron que pode ser $+1/2$ ou $-1/2$, representado, respectivamente, por \uparrow ou \downarrow . Na descrição BCS da supercondutividade é levada em conta a interação coulombiana entre esses elétrons, representada pelo hamiltoniano H_{Coul} , bem como a interação destes elétrons com as vibrações da rede cristalina, interação elétron-fônon H_{el-ph} .

Sabemos que interação coulombiana H_{Coul} entre os elétrons é repulsiva. Considerando elétrons livres, no espaço de momento, podemos estimar H_{Coul} da ordem de $(4\pi e^2)/k^2$, onde e é a carga do elétron e $k = |\mathbf{k}|$. Já interação elétron-fônon, em primeira ordem, leva a um espalhamento do elétron para um estado $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, por meio da absorção (+) ou emissão (-) de um fônon com vetor e onda \mathbf{q} . No entanto, são as contribuições em segunda ordem (quarto termo de 2.2, H_{int}) obtidas através de uma transformação canônica que elimina os termos de primeira ordem na interação H_{el-ph} , que levam à formação do estado supercondutor do material [31], descrevendo a troca virtual de um fônon entre os elétrons.

Em H , H_0 corresponde ao sistema não interagente. $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é a energia do elétron medida em relação ao nível de Fermi. $k > k_F$ ($k < k_F$) denota os estados acima (abaixo) do nível de Fermi. O quarto termo H_{int} , que surge da interação elétron-fônon e que dá origem à supercondutividade, corresponde a uma interação elétron-elétron mediada pela troca de um fônon virtual em que M_q é o elemento de matriz da interação elétron-fônon e ω_q é a frequência do fônon.

Analisando apenas a interação H_{int} , os operadores $c^\dagger(\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma') c(\mathbf{k}', \sigma') c^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma) c(\mathbf{k}, \sigma)$ correspondem à aniquilação de um par de elétrons $\{\mathbf{k}, \sigma\}$ e $\{\mathbf{k}', \sigma'\}$, e à criação de dois elétrons nos estados $\{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma\}$ e $\{\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma'\}$, conservando momento e energia. Tal interação promove

troca de momento entre os elétrons por meio de um fônon de vetor de onda q . Observamos que $\langle H_{\text{int}} \rangle$ é negativa e, portanto, atrativa quando a diferença de energia entre o elétron aniquilado e o elétron criado é menor que a energia do fônon, e repulsiva (positiva) caso contrário, isto é:

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} = \frac{2\hbar\omega_q |M_q|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - (\hbar\omega_q)^2} \begin{cases} < 0, & |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| < |\hbar\omega_q| \\ > 0, & |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| > |\hbar\omega_q| \end{cases} \quad (2.4)$$

Uma das condições para que o material atinja o estado supercondutor é que a interação atrativa entre os elétrons, oriunda da interação elétron-fônon, supere a repulsão coulombiana. Essa interação atrativa resultante leva o sistema a um estado de menor energia, resultando no fenômeno da supercondutividade.

2.1.2 Os pares de Cooper

Uma representação intuitiva da interação elétron-elétron atrativa devido a mediação de um fônon é comumente representada na literatura por meio da Figura 2.2. Um elétron (e), ao passar nas proximidades dos íons, polariza a rede cristalina gerando uma concentração de cargas positivas que atrai um segundo elétron. Essa atração supera a repulsão Coulombiana $e - e$, criando um par de elétrons ligados no material denominado **par de Cooper** [32]. É importante frisar, entretanto, que esta é apenas uma representação pictórica, uma vez que elétrons, fônons e sua interação são não locais na mecânica quântica, e o caráter local da Figura 2.2 não é uma representação fidedigna.

Essa interação atrativa H_{int} que ocorre entre pares de elétrons, conservando momento, indica que o estado supercondutor do material é formado por uma combinação de estados em que os elétrons interagentes são agrupados aos pares $|\mathbf{k}_1\sigma_1, \mathbf{k}_2\sigma_2\rangle$, onde cada par teria um momento líquido $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{q}$. Isto é, se temos um elétron no estado $|\mathbf{k}_1\sigma_1\rangle$, então o estado $|\mathbf{k}_2\sigma_2\rangle$ também deve estar ocupado. No entanto, o estado de menor energia é obtido considerando o par de elétrons onde $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ e com *spins* opostos, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Assim, o estado supercondutor do material é uma espécie de condensado de pares de elétrons, os **pares de Cooper**, com momento líquido e *spin* nulos, tipo $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$, com o par se comportando como uma quase-partícula bosônica.

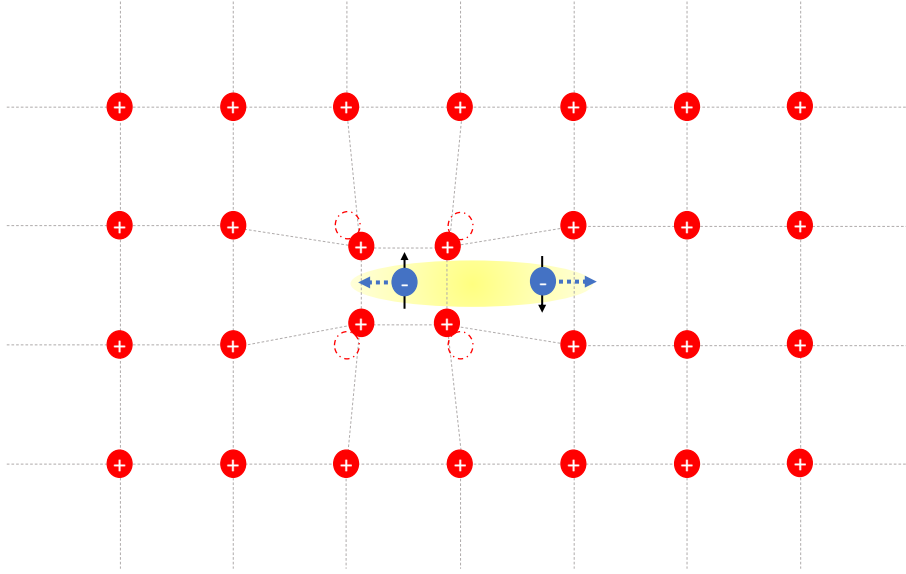


Figura 2.2: Representação pictórica da formação dos pares de Cooper.

Levando em conta a interação atrativa e a interação repulsiva coulombiana entre os elétrons, o hamiltoniano BCS que descreve microscopicamente o estado supercondutor do material é dado por

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k} > k_F, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k} < k_F, \sigma} |\epsilon_{\mathbf{k}}| (1 - n_{\mathbf{k}\sigma}) - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (2.5)$$

considerando apenas pares de elétrons com momento nulo e *spins* opostos. Os dois primeiros termos da Equação 2.5 estão relacionados à energia do sistema não interagente medida em relação à energia de Fermi. $-V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ corresponde à interação líquida negativa, sendo $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} > 0$, com os termos da matriz da interação elétron-elétron dados por:

$$-V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle -\mathbf{k}' \downarrow, \mathbf{k}' \uparrow | H_I | -\mathbf{k} \downarrow, \mathbf{k} \uparrow \rangle + \langle \mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow | H_I | \mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow \rangle \quad (2.6)$$

A teoria BCS afirma que a formação dos pares de Cooper ocorre somente no regime atrativo da interação elétron-elétron efetiva ($e - e$), Equação 2.4. Desconsiderando os efeitos anisotrópicos, na teoria BCS considera-se por simplicidade que $-V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ é nulo para qualquer energia de interação exceto na região atrativa da interação $e - e$, Equação 2.4, onde assume um valor constante [29], isto é:

$$-V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} = -V, & |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}} \\ = 0, & |\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}| > \hbar\omega_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad (2.7)$$

Com esse modelo teórico, Bardeen, Cooper e Schrieffer foram capazes de explicar as mais importantes propriedades dos supercondutores, incluindo a transição de fase de segunda ordem, o *gap* de energia entre o estado supercondutor e o estado normal do material, que equivale à energia necessária para quebrar a ligação e-e dos pares de Cooper, excitando os elétrons individualmente para um estado de maior energia. Além disso, a teoria BCS corrobora as principais evidências experimentais da supercondutividade como o efeito isotópico, o efeito Meissner, dentre outros que são apresentados de forma completa e bem discutida no Artigo *Theory of Superconductivity* [29].

2.2 O espalhamento Raman

A interação da luz com a matéria engloba uma enorme variedade de fenômenos físicos, dentre eles o espalhamento inelástico, que acontece quando uma radiação monocromática de frequência ω_L , ao incidir na matéria, ganha ou perde energia, sendo espalhada em uma frequência diferente. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1923 por Chandrasekhara Venkata Raman [1], sendo denominado posteriormente espalhamento Raman.

Quando comparado a outros processos óticos, o espalhamento Raman é pouco eficiente, pois apenas 1 a cada 10^6 fótons é espalhado inelasticamente [33]. No entanto, devido à interação da luz com a matéria, informações como a composição e estrutura dos materiais ficam codificados na luz espalhada. A decodificação dessas informações se dá por meio da análise espectral da radiação Raman originando diversas técnicas de espectroscopia Raman, que passaram a ter um papel fundamental na caracterização dos materiais [2,34–36].

2.2.1 Descrição clássica - um modelo fenomenológico

Os átomos que compõem uma molécula ou rede cristalina não estão fixos. Eles se movem em torno de uma posição de equilíbrio em determinados modos normais de vibração com frequências bem definidas, que são características de cada material. Essas vibrações atômicas

têm importância na supercondutividade, como vimos no Seção 2.1, além de ser a excitação responsável pelo espalhamento Raman. Na descrição clássica, onde tratamos as vibrações atômicas em uma aproximação harmônica clássica e consideramos a radiação incidente e espalhada como ondas eletromagnéticas planas também clássicas, conseguimos descrever fenomenologicamente alguns aspectos do espalhamento inelástico da luz, mostrando a dependência da radiação espalhada com os modos de vibração do material [37].

De uma maneira geral, o espalhamento Raman ocorre devido às vibrações atômicas modificarem a polarizabilidade ou, em uma escala macroscópica, a susceptibilidade do material, fazendo com que, em resposta à incidência de um campo elétrico, ocorra a indução na matéria de dipolos elétricos oscilantes com frequências distintas da frequência do campo incidente.

Colocando em termos matemáticos, classicamente, descrevemos o espalhamento Raman analisando a resposta da polarização do meio $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ à incidência de um campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)$ de frequência ω_L e vetor de onda \mathbf{k} , considerando que a susceptibilidade $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{Q},t)$ varia com os modos normais de vibração $Q_l(\mathbf{r},t) = Q_{0l} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}} t)$, onde \mathbf{q} e $\omega_{\mathbf{q}}$, correspondem respectivamente ao vetor de onda e a frequência do modo de vibração.

Em primeira ordem, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ é linear com o campo incidente, isto é:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{Q},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t). \quad (2.8)$$

Considerando pequenas vibrações, podemos descrever os elementos do tensor susceptibilidade $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{Q},t)$ por meio da expansão em série de Taylor em termos das coordenadas normais de vibração Q_l (o índice zero "0" corresponde à posição de equilíbrio dos átomos). Fazendo isso, ficamos com

$$\chi_{ij} = (\chi_{ij})_0 + \sum_l \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \mathcal{O}^{(2)}. \quad (2.9)$$

Quando incluímos as expressões para o campo elétrico e para as coordenadas normais de vibração na Equação 2.8, a i -ésima componente do vetor polarização induzido no meio será dada pela equação

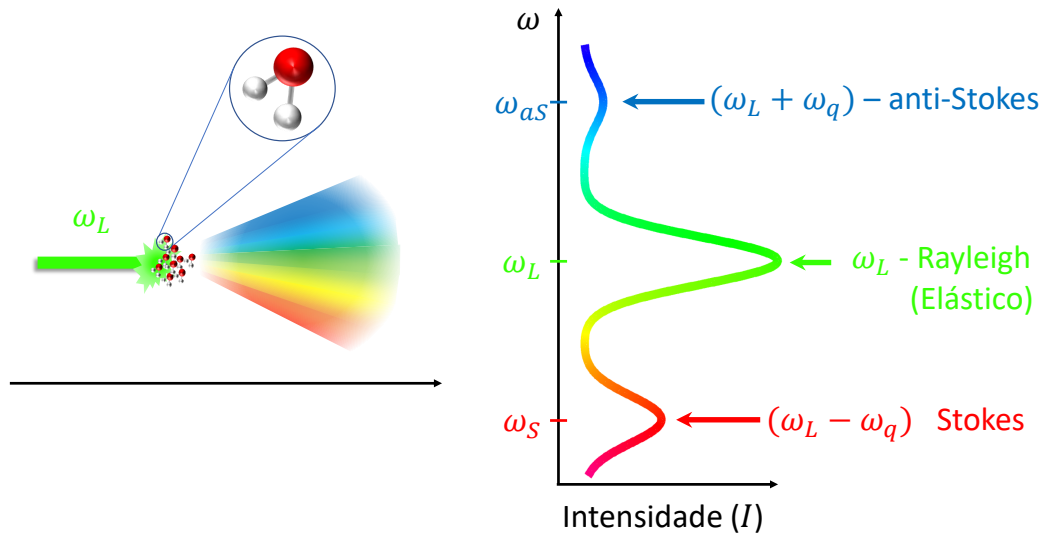


Figura 2.3: Uma radiação monocromática de frequência ω_L ao interagir com a amostra (moléculas de água) é espalhado inelasticamente em duas bandas, Stokes e anti-Stokes.

$$\begin{aligned}
 P_i(\mathbf{r}, t) = & E_0(\chi_{ij})_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) + \\
 & + \frac{E_0}{2} \sum_l \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_{0l} \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L - \omega_{\mathbf{q}})t] + \\
 & + \frac{E_0}{2} \sum_l \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_{0l} \cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L + \omega_{\mathbf{q}})t] + \\
 & + \mathcal{O}^{(2)}(Q_l),
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

onde $\mathcal{O}^{(2)}(Q_l)$ corresponde a termos de ordens superiores a 2 em Q_l .

Observamos, pela Equação 2.10, que $P_i(\mathbf{r}, t)$ apresenta 3 termos: o primeiro corresponde ao espalhamento Rayleigh, que ocorre na mesma frequência do campo incidente ω_L . Os outros dois termos representam o espalhamento inelástico da luz em duas frequências distintas da frequência incidente por um valor de $\omega_{\mathbf{q}}$. O dipolo oscilante induzido em menor frequência (segundo termo) gera o espalhamento Raman Stokes ($\omega_S = \omega_L - \omega_{\mathbf{q}}$) enquanto o terceiro termo corresponde a fonte do espalhamento Raman anti-Stokes, com $\omega_{aS} = \omega_L + \omega_{\mathbf{q}}$.

O tratamento clássico mostra que uma das condições para que ocorra o espalhamento inelástico da luz é que o valor da derivada da susceptibilidade elétrica em relação aos modos

normais de vibração dos átomos, em torno de sua posição de equilíbrio, seja não nulo, isto é,

$$\left(\frac{\partial\chi_{ij}}{\partial Q_l}\right)_0 \neq 0. \quad (2.11)$$

A intensidade Raman (I_R), bem como de qualquer outro processo de espalhamento, é obtida por meio do cálculo da seção de choque do espalhamento, σ , que mede a probabilidade de ocorrência do processo. σ é obtido pela Equação 2.12, onde $d\sigma/d\Omega$ é conhecida como a seção de choque diferencial e fornece o espalhamento inelástico da luz em um ângulo sólido $d\Omega$ [38]

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.12)$$

Classicamente, I_R é obtida pela média temporal da radiação emitida pelo dipolo oscilante induzido, sendo proporcional à quarta potência de sua frequência de oscilação, isto é, $I_R \propto \omega_{S,aS}^4$, e dependente da polarização da luz incidente, representada pelo vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}_i$, e da polarização da luz espalhada, $\hat{\mathbf{e}}_s$, através da equação

$$I_R \propto |\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_0 \mathbf{Q}(\omega_L) \cdot \hat{\mathbf{e}}_s|^2. \quad (2.13)$$

A partir da equação 2.13, define-se o tensor Raman $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$, que contém todas as informações de simetrias dos modos de vibração, de onde surgem as regras de seleção do espalhamento Raman.

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}} = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \hat{Q}(\omega_L) \quad (2.14)$$

Um tratamento mais completo sobre o espalhamento Raman envolve a análise de $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$ por meio da teoria de grupos que pode ser encontrado nas referências [37, 39].

2.2.2 O espectro Raman

Geralmente, uma radiação monocromática é expressa em termos do seu comprimento de onda (λ) em nanômetros (nm), ou da sua frequência (ν) em hertz (Hz), com $\nu\lambda = c$, onde c é a velocidade da luz. A partir de λ , define-se a frequência angular da luz; $\omega = 2\pi c/\lambda$. No entanto, em espectroscopia, utiliza-se comumente do número de onda, definido como $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ sendo dado em cm^{-1} para descrever a radiação espalhada. Podemos escrever $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$ com $\nu = c\tilde{\nu}$.

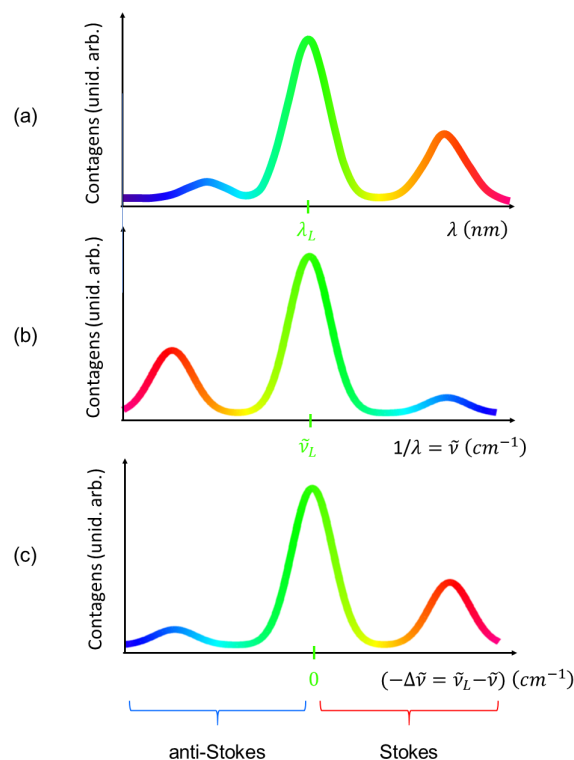


Figura 2.4: Representação do Espectro Raman. (a) Espectro da luz espalhada $I \times \lambda$ (b) Espectro convertendo λ para $\tilde{\nu}$. O eixo x cresce no sentido da seta (para a direita). (c) Finalmente temos o espectro Raman, expresso em termos da diferença entre a o número de onda da luz espalhada e da luz incidente ($\Delta\tilde{\nu}$). Por convenção, plota-se $I \times (-\Delta\tilde{\nu})$, com o espalhamento Stokes representado na parte positiva e o anti-Stokes na parte negativa de x.

A partir de $\tilde{\nu}$, o espectro Raman, como mostra Figura 2.4, é expresso em relação à diferença entre o número de onda da luz incidente ($\tilde{\nu}_L$) e da luz espalhada, dados em centímetros⁻¹. Isto é, o espectro Raman é um gráfico de intensidade (I) *versus* $(-\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu})$. O sinal negativo é apenas uma convenção. $\Delta\tilde{\nu}$ é denominado deslocamento Raman.

Quando quantizamos a radiação, a energia de um fóton monocromático é dada por $E = h\nu_L$, onde ν_L é a frequência da radiação e h é a constante de Planck. Em termos de $\tilde{\nu}$, podemos escrever $E = hc\tilde{\nu}_L$. Logo, o módulo do deslocamento Raman $|\Delta\tilde{\nu}|$ fornece a diferença de energia entre o fóton espalhado e o laser de excitação da amostra: $\Delta E = hc\Delta\tilde{\nu}$, que equivale à energia do fônon envolvido no processo. Portanto, $|\Delta\tilde{\nu}| = \nu_q$. Assim, no espectro Raman os espalhamentos Stokes (S) e anti-Stokes (aS), correspondentes ao mesmo modo de vibração, são simétricos em relação ao laser de excitação. Para cada processo Stokes representado no espectro Raman em $-\Delta\tilde{\nu}$, temos o processo anti-Stokes equivalente em $\Delta\tilde{\nu}$.

2.2.3 Tratamento semi-clássico do espalhamento Raman

O tratamento clássico do espalhamento Raman, apresentado na seção anterior, mostra qualitativamente a origem do fenômeno, incluindo a presença do deslocamento Raman Stokes e anti-Stokes, e fornece algumas noções sobre as regras de seleção do processo. No entanto, aspectos quantitativos das intensidades do espalhamento, como as diferenças nos processos Stokes e anti-Stokes, são obtidos por meio do tratamento quântico, que envolve uma análise quântica microscópica da interação da radiação com a matéria. Enquanto em física clássica o espalhamento consiste em uma análise de trajetórias devido aos desvios causados por um centro espalhador, em mecânica quântica, o espalhamento corresponde à transição de algum estado $|i\rangle$ para um estado $|f\rangle$ do meio espalhador.

No tratamento semi-clássico, o campo eletromagnético continua sendo tratado classicamente e o espalhamento Raman é descrito pelo hamiltoniano (H)

$$H = H_0 + H_{er} + H_{ep}, \quad (2.15)$$

que é composto por 3 termos: os estados eletrônicos, bem como os estados vibracionais da matéria são descritos pelo Hamiltoniano H_0 (meio espalhador). Os outros dois termos combinam para formar o Hamiltoniano de interação $H_I = H_{er} + H_{ep}$ onde, H_{er} corresponde à interação elétron-radiação e H_{ep} representa a interação elétron-fônon [2]

Em termos gerais, no espalhamento Raman, a interação de dipolo elétrico, definida por H_{er} , irá alterar perturbativamente nos auto-estados de H_0 , promovendo transições eletrônicas por meio da absorção de energia da radiação incidente (ou emissão de radiação), enquanto H_{ep} promove a troca de energia do elétron com os modos vibracionais do material [2, 40]. O sistema é levado, assim, a fazer a transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ com uma dada taxa definida por $1/\tau$. A intensidade do espalhamento Raman será dada, então, pela seção de choque quântica,

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_I}{\tau\bar{I}_I}, \quad (2.16)$$

onde \bar{I}_I é a intensidade média do feixe, de frequência angular ω_I , incidente na amostra [38].

Microscopicamente, o espalhamento inelástico da luz leva o sistema de um estado inicial

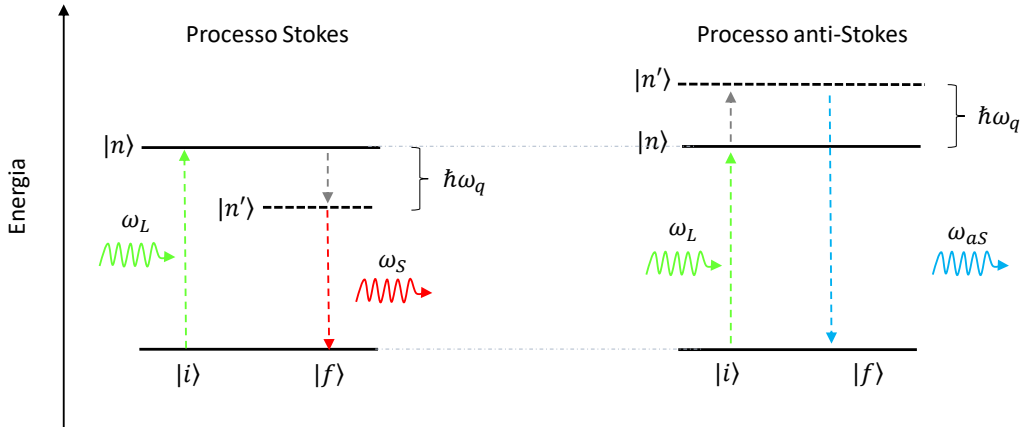


Figura 2.5: Descrição microscópica mostrando as transições eletrônicas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, quando o sistema vai do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ da matéria. Aqui, as linhas contínuas indicam níveis reais da matéria, e as linhas pontilhadas níveis virtuais. A configuração real/virtual indicada aqui é uma dentre várias configurações possíveis do espalhamento Raman (ver texto).

$|i\rangle$ com energia E_i para um estado final $|f\rangle$ de energia E_f . No entanto, a transição entre $|i\rangle$ e $|f\rangle$ ocorre de maneira indireta, passando por dois estados intermediários $|n\rangle$ e $|n'\rangle$ (ver Figura 2.5), sendo necessário o uso da teoria de perturbação de terceira ordem para descrever o processo. A aplicação da terceira ordem da teoria da perturbação é feita com o auxílio dos diagramas de Feynmann, onde a taxa de transição entre cada estado intermediário é dada pela regra de ouro de Fermi. O cálculo encontra-se descrito nas referências [2, 39].

No espalhamento Raman, interação H_{er} leva o sistema do estado $|i\rangle$ para o estado $|n\rangle$, com certa probabilidade de transição $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ dada pela regra de ouro de Fermi:

$$\sum_n \frac{\langle n | H_{er} | i \rangle}{\hbar\omega_L - (E_n - E_i)}. \quad (2.17)$$

Em seguida, a interação H_{ep} leva o sistema para o estado $|n'\rangle$. A probabilidade de transição $|i\rangle \rightarrow |n'\rangle$, levando em conta a probabilidade de transição de $|n\rangle \rightarrow |n'\rangle$, é obtida por meio de:

$$\sum_{n,n'} \frac{\langle n' | H_{ep} | n \rangle \langle n | H_{er} | i \rangle}{[\hbar\omega_L - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_L \pm \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_i)]}. \quad (2.18)$$

Por último, o sistema vai para o estado $|f\rangle$, via interação H_{er} . Como resultado final, a

probabilidade de transição por unidade de tempo do estado $|i\rangle$ para o estado $|f\rangle$, levando em conta todos os processos intermediários, é dada por:

$$P_{Raman} = \frac{1}{\tau} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle f | H_{er} | n' \rangle \langle n' | H_{ep} | n \rangle \langle n | H_{er} | i \rangle}{[\hbar\omega_L - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_L \pm \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_f)]} \right|^2 \times \delta[\hbar\omega_L \pm \hbar\omega_q - \hbar\omega_s]. \quad (2.19)$$

O sinais \pm correspondem aos processos Stokes ($-$) e anti-Stokes ($+$). É importante notar aqui que, do ponto de vista da conservação de energia e momento, o papel do elétron no espalhamento Raman é intermediar a interação da radiação com os modos de vibração do material. Ao final do processo, o elétron retorna para o seu estado inicial e o sistema fica vibracionalmente excitado. Aqui, foi descrito apenas o processo Raman com o sistema transitando entre os estados $|i\rangle$, $|n\rangle$, $|n'\rangle$ e $|f\rangle$, sofrendo primeiro uma interação H_{er} seguida de H_{ep} e novamente da interação H_{er} . Entretanto, o sistema pode atingir o estado final $|f\rangle$, por outra "rotas". Por exemplo, mesmo com menor probabilidade, devemos considerar que o sistema possa sofrer uma transição vibracional ($\langle n | H_{ep} | i \rangle$) seguida pela absorção de um fóton do laser ($\langle n' | H_{er} | n \rangle$) e emissão do fóton Stokes ($\langle f | H_{er} | n' \rangle$), conservando, ainda assim, energia e momento no processo total. Portanto a probabilidade transição total por unidade de tempo total do espalhamento Raman envolve 6 termos, relacionados às permutações dos processos [2].

Analisando a Equação 2.19, observamos que existem certas condições onde o espalhamento Raman pode ser amplificado. Uma delas ocorre quando a energia do laser de excitação da amostra ($\hbar\omega_L$) é igual à diferença de energia $E_n - E_i$. Isso acontece quando E_n coincide com algum estado eletrônico real do sistema, fazendo com que o elétron sofra uma transição real, absorvendo energia da radiação incidente. O espalhamento Raman também pode ser ressonante com o processo Stokes (anti-Stokes), quando $E_{laser} - \hbar\omega_q$ ($E_{laser} + \hbar\omega_q$) for igual energia de transição eletrônica. Nessas condições, em especial no espalhamento Raman ressonante com o processo anti-Stokes, podem tornar evidentes alguns aspectos quânticos da radiação espalhada, como por exemplo a correlação entre o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes [41], que abordaremos na próxima seção. Tal processo correlacionado pode ocorrer, também, quando nenhuma das transições forem ressonantes, sendo mediado por níveis

intermediários virtuais.

2.2.4 O espalhamento Raman no diamante

O diamante é um sólido composto por átomos de carbono arranjados em uma estrutura cristalina tetraédrica, cuja simetria da célula unitária é denominada cúbica de face centrada [42]. Quando estendemos a quantização das vibrações, que para moléculas gera níveis discretos de energia, para os sólidos cristalinos, como o diamante, teremos o surgimento dos ramos que correspondem a uma curva quase-contínua da frequência da vibração em função do vetor de onda no espaço recíproco, \mathbf{q} ($\omega(\mathbf{q})$). Esses ramos compõem o diagrama de dispersão de fônons do material.

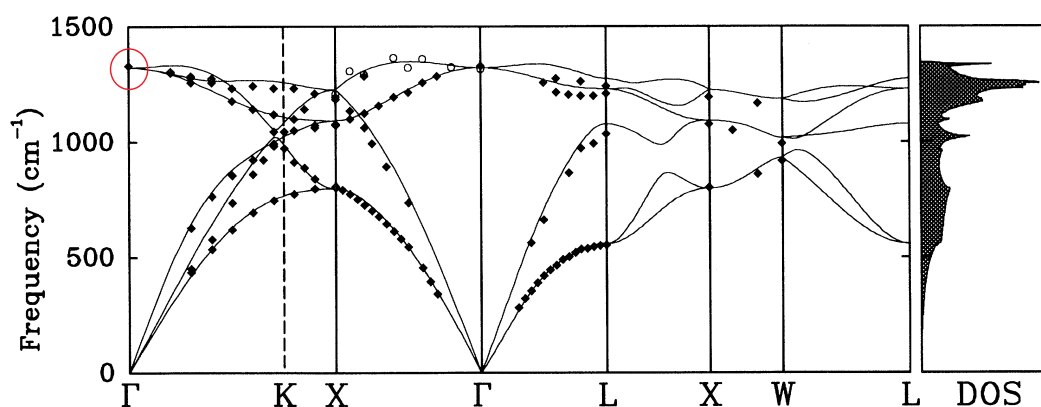


Figura 2.6: Diagrama de dispersão de fônons para o diamante. À direita, gráfico da densidade de estados. Γ , K , X , L , w são os pontos de simetria no espaço recíproco. O gráfico foi retirado da referência [43]

Na Figura 2.6 apresentamos o diagrama de dispersão de fônons para o diamante. Observamos que, em primeira ordem, o diamante possui apenas um modo de vibração ativo em Raman, de frequência 1332 cm^{-1} [44], equivalente a excitações vibracionais no ponto $\Gamma = 0$, que satisfazem a uma das regras de seleção do espalhamento Raman: $q \sim 0$. Isto é, em primeira ordem, somente fônons com momento próximo a zero (círculo vermelho na Figura 2.6), participam do espalhamento Raman.

O Espectro Raman do diamante é conhecido por ter um único pico correspondente ao processo envolvendo um fônon de alta frequência, em 1332 cm^{-1} , referente ao espalhamento Stokes. Logo após esse pico, na região entre 2100 à 2700 cm^{-1} , em menor intensidade, aparecem picos relacionados aos processos Raman de segunda ordem, envolvendo dois fônons,

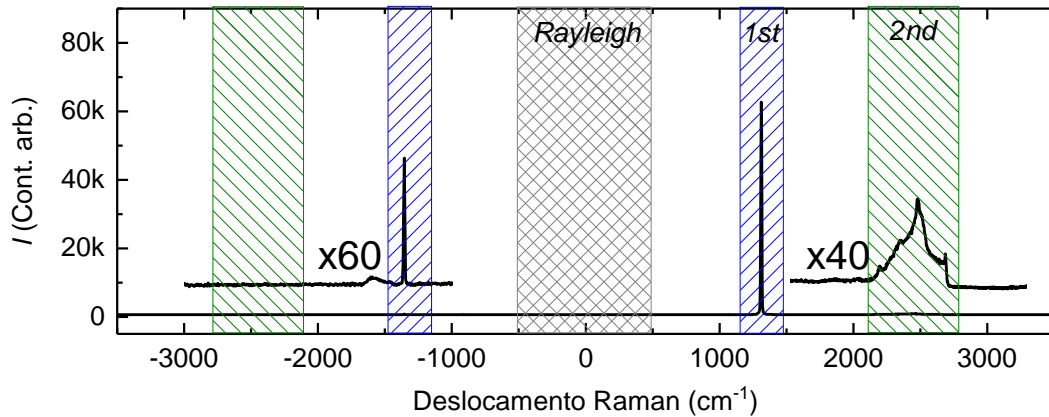


Figura 2.7: Espectro Raman do diamante. Amostra excitada com laser de Hélio-Neônio (HeNe) 633 nm. As áreas hachuradas azul, verde e preta correspondem, respectivamente, às regiões do espectro equivalentes ao espalhamento Raman em primeira ordem, em segunda ordem e ao espalhamento Rayleigh. O pico anti-Stokes de primeira ordem e o espalhamento Raman Stokes de segunda ordem são respectivamente, 60x e 40x menos intenso que mostrados no espectro.

lembrando que em segunda ordem q pode assumir valores diferentes de zero [45].

Na parte anti-Stokes do espectro, observamos somente um pico fraco em -1332 cm^{-1} , equivalente ao espalhamento Raman em primeira ordem. Notamos que, comparado ao processo Stokes, o espalhamento anti-Stokes é sempre menos intenso, além disso, apesar de não estarem visíveis no espectro, os espalhamentos Raman anti-Stokes em segunda ordem também acontecem. No entanto, devido à baixa eficiência do processo, seria necessária uma eficiência maior na detecção para que pudéssemos observá-los.

2.3 O espalhamento Raman Stokes-anti-Stokes correlacionado

2.3.1 Correlação dos campos Stokes e anti-Stokes

O espalhamento Raman, geralmente, é incoerente [37], apesar de algumas técnicas de espectroscopia Raman, como por exemplo o CARS (*Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy*) [36] e o CSRS (*Coherent Stokes Raman Spectroscopy*) [46], introduzirem coerência no espalhamento anti-Stokes e no espalhamento Stokes, respectivamente. Tal incoerência é proveniente das fontes térmicas da radiação Raman, os fônons. Do ponto de vista da ótica, isso implica que ao contrário do laser de excitação da amostra, que é uma fonte coerente de

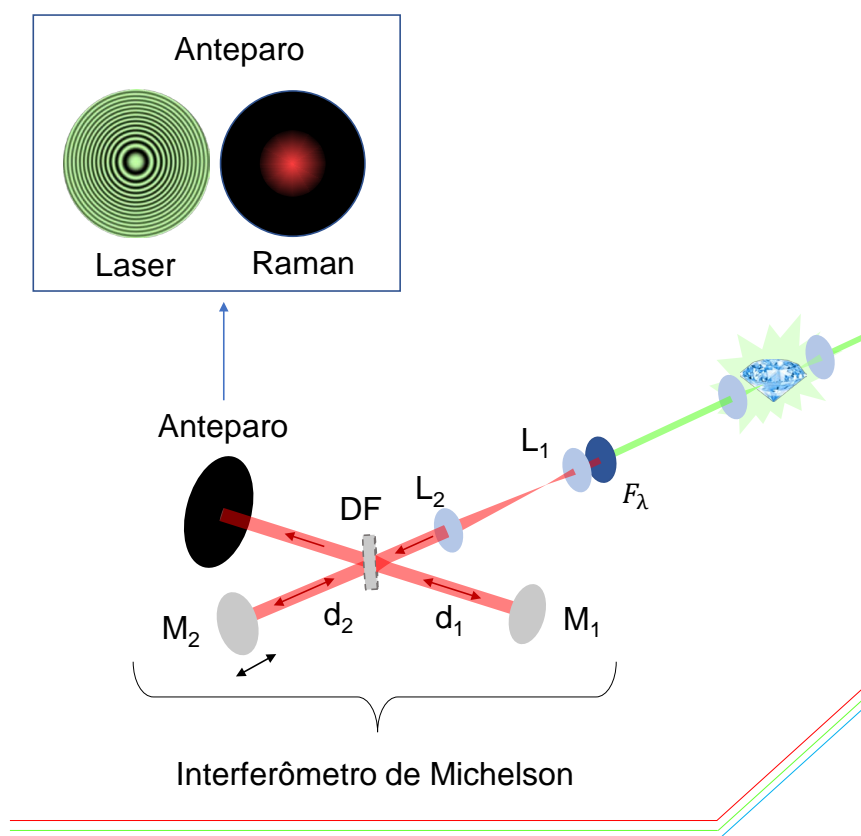


Figura 2.8: No interferômetro Michelson, um divisor de feixe (DF) envia o sinal para dois espelhos planos que o refletem pelo mesmo caminho óptico. Os dois feixes são então recombinados em DF e analisados em um anteparo. O espelho M_2 move na direção de propagação do feixe, alterando o caminho d_2 , enquanto M_1 permanece fixo. O filtro de interferência F_λ seleciona o sinal de interesse. A figura no anteparo, apenas ilustrativa, reflete o que acontece quando o sinal Raman (fonte incoerente), ou o laser (fonte coerente) ao passa no interferômetro para $|d_2 - d_1| \neq 0$. Enquanto o laser produziria franjas de interferência com alta visibilidade, não observaríamos a interferência no sinal Raman, exceto sob condições geométricas e experimentais específicas, visto que o comprimento de coerência do campo elétrico seria muito pequeno.

radiação, o sinal Stokes, assim como o sinal anti-Stokes, podem não apresentar interferência, ou apresentarem franjas com baixa visibilidade, ao passarem através de um interferômetro de Michelson (Figura 2.8), utilizado experimentalmente para medir o grau de coerência temporal da radiação. Contudo, a interferência de radiação incoerente pode ser observada sob condições específicas [47].

A coerência está relacionada com a auto-correlação dos campos elétricos da radiação. Considerando $\mathbf{E}_1(t)$ e $\mathbf{E}_2(t)$ os campos elétricos dos feixes refletidos, respectivamente, pelos espelhos M_1 e M_2 do interferômetro de Michelson, sendo $\mathbf{E}_2(t) = \mathbf{E}_1(t + \tau)$. Em um experi-

mento realístico, os valores dos campos da radiação flutuam aleatoriamente no tempo, assim, a intensidade da radiação no anteparo será dada por uma média temporal $\langle \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle I(t, \tau) \rangle &= \langle |\mathbf{E}_1(t) + \mathbf{E}_2(t + \tau)|^2 \rangle \\ &= \langle |\mathbf{E}_1(t)|^2 \rangle + \langle |\mathbf{E}_2(t + \tau)|^2 \rangle + 2\text{Re}(\langle \mathbf{E}_1^*(t) \cdot \mathbf{E}_2(t + \tau) \rangle), \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde $\text{Re}(\langle \mathbf{E}_1^*(t) \cdot \mathbf{E}_2(t + \tau) \rangle)$ equivale a parte real do número complexo $\langle \mathbf{E}_1^*(t) \cdot \mathbf{E}_2(t + \tau) \rangle$. τ é obtido fazendo $|d_2 - d_1|/c$, onde c é velocidade da luz. Define-se função auto-correlação temporal de primeira ordem normalizada, $g^{(1)}(\tau)$, como:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}^*(t) \cdot \mathbf{E}(t + \tau) \rangle}{\langle \mathbf{E}^*(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle}, \quad 0 \leq g^{(1)}(\tau) \leq 1 \quad (2.21)$$

Dado que, geralmente, as flutuações no campo elétrico $\mathbf{E}(t)$ da radiação não dependem do tempo de forma determinística, $\mathbf{E}(t)$ pode ser descrito estatisticamente por alguma distribuição de probabilidade $P(\mathbf{E}(t))$. O conjunto de todas as evoluções possíveis, ou todas as formas possíveis para $\mathbf{E}(t)$, forma um ensemble de possíveis realizações temporais (Figura 2.9), ou amostras do campo elétrico, onde $\mathbf{E}_{rn}(t)$ é a n -ésima realização obtida. Assumindo

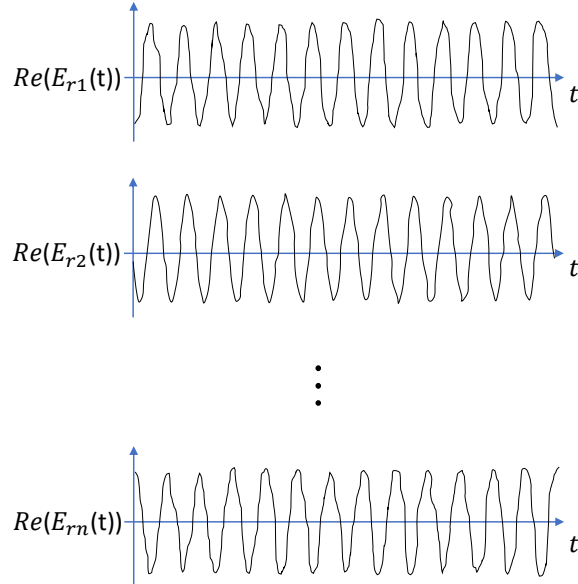


Figura 2.9: Realizações do campo elétrico. $\text{Re}(E_{rn}(t))$ corresponde a parte real da n -ésima realização de $\mathbf{E}(t)$

a hipótese ergódica [48], a média de *ensemble*, que é algo abstrato, pode ser substituída pela média temporal, que é mensurável, isto é,

$$\langle E(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T E(t) dt = \int E_i P(E_i(t), t) dE_i \quad (2.22)$$

onde E_i corresponde às realizações e $P(E_i(t), t)$ é a distribuição de probabilidade de $E(t)$. Portanto, a medida da função de correlação temporal, $g^{(1)}(\tau)$, refletirá propriedades estatísticas do campo da radiação.

A partir da Equação 2.21, podemos escrever a intensidade no anteparo em função de $g^{(1)}(\tau)$ como

$$\langle I(t) \rangle = 2\langle I_1(t) \rangle [1 + |g^{(1)}(\tau)| \cos(\phi)], \quad (2.23)$$

sendo ϕ a fase entre os campos 1 e 2, introduzida pela diferença de caminho ($d_2 - d_1$). Quando a luz é incoerente, como acontece com o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, temos $g_S^{(1)}(\tau) \rightarrow 0$ e $g_{aS}^{(1)}(\tau) \rightarrow 0$, caindo rapidamente com τ , o que explica a não observação do fenômeno de interferência. Para a radiação coerente temos $g^{(1)}(\tau) = 1$. Por último, dizemos que a radiação é parcialmente coerente quando $0 < g^{(1)}(\tau) < 1$, sendo o valor de $g^{(1)}(\tau)$ obtido através da visibilidade das franjas de interferência [49].

Enquanto $g^{(1)}(\tau)$ está relacionada à autocorrelação dos campos da luz, a função de correlação temporal normalizada de segunda ordem, $g_{1,2}^{(2)}(\tau)$, definida pela Equação 2.24, mede a correlação temporal entre as intensidades da radiação 1 e 2. Uma medida de $g_{1,2}^{(2)}(\tau)$ é feita através da implementação do interferômetro de *Hanbury Brown-Twiss* [50], Figura 2.10.

$$g_{1,2}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}_1^*(t) \mathbf{E}_2^*(t + \tau) \mathbf{E}_1(t) \mathbf{E}_2(t + \tau) \rangle}{\langle \mathbf{E}_1^*(t) \mathbf{E}_1(t) \rangle \langle \mathbf{E}_2^*(t + \tau) \mathbf{E}_2(t + \tau) \rangle} = \frac{\langle I_1(t) I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \langle I_2(t + \tau) \rangle} \quad (2.24)$$

Considerando que as intensidades $I_{1,2}(t)$ assumem uma descrição clássica com estatística gaussiana ($\mathbf{E}_{1,2}(t)$ são clássicos), $g_{1,2}^{(2)}(\tau)$ fica limitada pela desigualdade de Cauchy-Schwarz [49, 52, 53],

$$[g_{1,2}^{(2)}(\tau)]^2 \leq g_{1,1}^{(2)}(0) g_{2,2}^{(2)}(0) \quad (2.25)$$

Isto é, o quadrado da correlação cruzada entre as intensidades 1 e 2 é sempre menor ou igual à multiplicação das autocorrelações. Alguns valores típicos $g^{(2)}(0)$ são medidos para a radiação

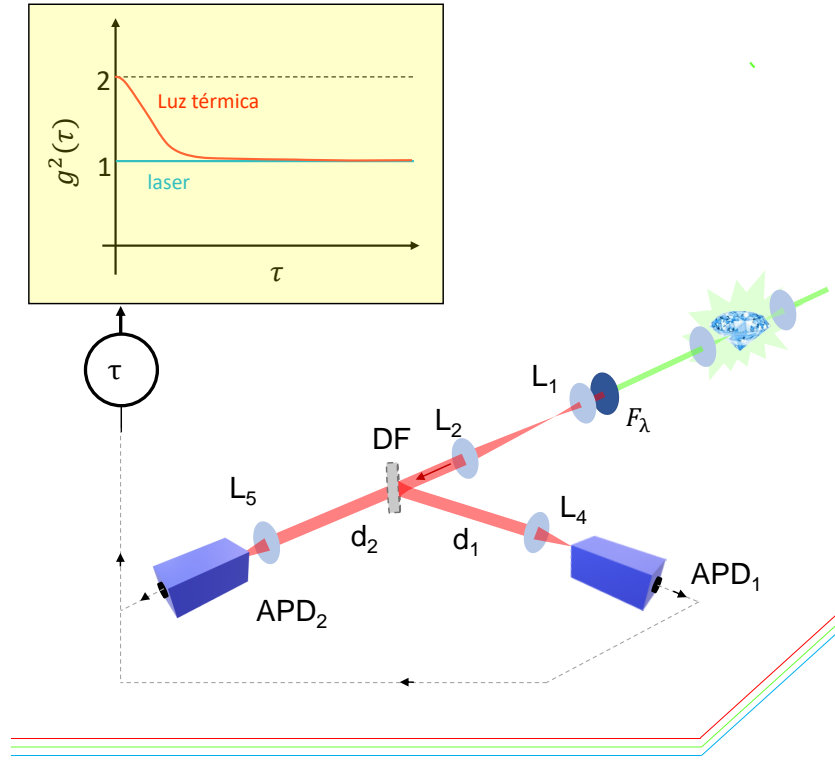


Figura 2.10: Determinação experimental de $g^{(2)}(\tau)$. Um divisor de feixe 50:50, reflete 50% do feixe para o APD_1 (Avalanche Photon Detectors) e transmite outros 50% da intensidade para o APD_2 . Os APDs detectam a radiação em coincidência e enviam o sinal para um correlacionador temporal. τ é obtido por meio da diferença ($|d_2 - d_1|/c$) entre os braços do interferômetro. O Gráfico $g^{(2)}(\tau)$ versus τ , mostra os dois regimes da radiação: *bunching*, $g^{(2)}(\tau) > 1$, exibido pela luz térmica e *antibunching* $g^{(2)}(\tau) < 1$ [51].

térmica (emissão estocástica), $g^{(2)}(0) = 2$, e para o laser (luz coerente), $g^{(2)}(0) = 1$ [49]. Quando se olha para as intensidades Raman Stokes (S) e anti-Stokes (aS), a função correlação cruzada $g_{S,aS}^{(2)}(\tau)$, fica limitada pelo valor $\sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)}$.

As intensidades do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes (I_S e I_{aS}) estão relacionadas à quantidade de fônons da amostra, cuja população média é determinada pela distribuição Bose-Einstein $n(\nu_q, T)$,

$$n(\nu_q, T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\nu_q}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.26)$$

onde T é a temperatura do material e k_B a constante de Boltzmann. Portanto, I_{aS} e I_S assumem uma mesma estatística da radiação térmica, devido ao caráter térmico dos fônons. Assim, as autocorrelações das intensidades Stokes e anti-Stokes são admitidas iguais a 2, isto é, $g_{S,S}^{(2)}(0) = g_{aS,aS}^{(2)}(0) = 2$ [49, 54], logo, espera-se que classicamente, $g_{S,aS}^{(2)}(\tau) \leq 2$.

Entretanto, quando medimos a correlação cruzada entre as componentes Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman, correspondente ao mesmo modo de vibração de frequência ν_q , obtemos altos valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$, violando em algumas ordens de grandeza a desigualdade $g_{S,aS}^{(2)}(\tau) \leq 2$. Por exemplo, em experimentos feitos com a água, analisando a vibração $\nu_q = 1640 \text{ cm}^{-1}$ da molécula de H_2O [55], foram obtidos $g_{S,aS}^{(2)}(0) \sim 1000$ [56, 57], já em amostras de diamante, referentes ao espalhamento Raman de primeira ordem (Figura 2.7), são reportados na literatura valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ superiores a 20 [58].

Os altos valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ observados e a conseqüente violação da desigualdade mostrada na Equação 2.25 indicam a existência de uma **correlação temporal quântica** entre as componentes Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman, que não é levada em consideração na teoria semi-clássica e que pode levar a inconsistências nas intensidades Stokes e anti-Stokes observadas experimentalmente e previstas teoricamente.

2.3.2 O processo SaS

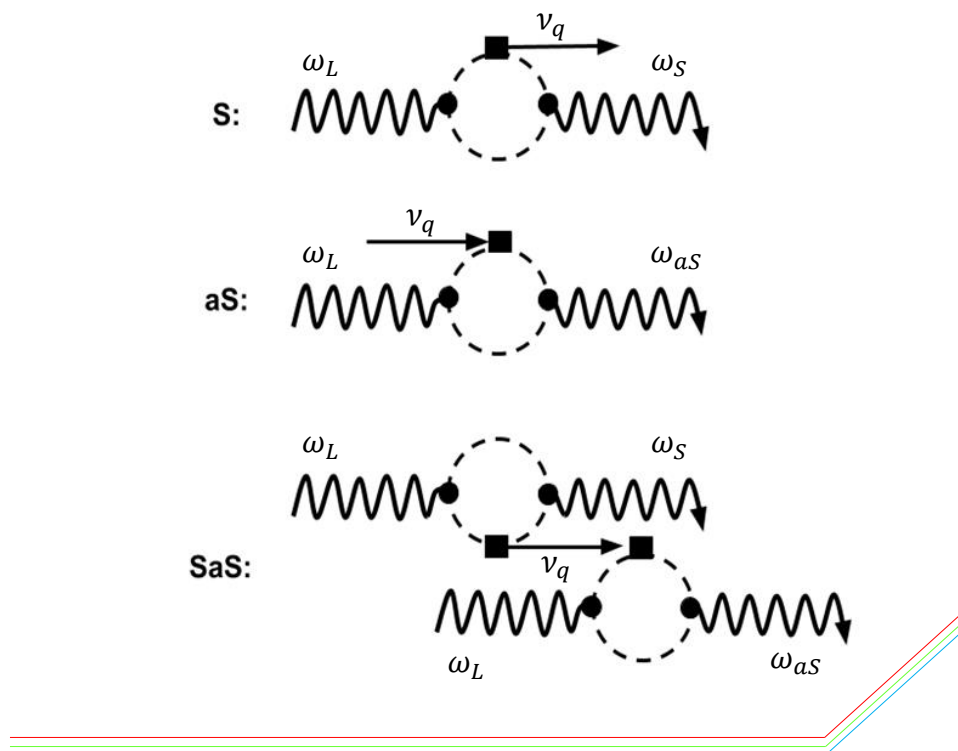


Figura 2.11: Diagramas de Feynmann para o espalhamento Raman [59]

A existência da correlação no espalhamento Raman faz com que, em primeira ordem, o espalhamento inelástico da luz tenha a contribuição de três processos (diagramas de Feynmann na Figura 2.11): os processos Stokes (S) e anti-Stokes (aS), já considerados no tratamento semi-clássico, além do processo correlacionado Stokes-anti-Stokes, que passa a ser denominado aqui como espalhamento *SaS*. No processo S, um fóton do laser, de energia $\hbar\omega_L$, é aniquilado, criando um fônon ($\hbar\nu_q$) e espalhando um fóton de energia $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L - \hbar\nu_q$. Já no processo aS, aniquila-se um fóton do laser e um fônon, espalhando um fóton anti-Stokes de energia $\hbar\omega_{aS} = \hbar\omega_L + \hbar\nu_q$. O processo *SaS*, proposto primeiramente por Klyshko [3] em 1977, ocorre quando o fônon criado no processo Stokes é subsequentemente aniquilado no espalhamento anti-Stokes, criando assim um par de fótons S-aS correlacionados quanticamente.

A conservação de energia e momento no processo *SaS* requerem que:

$$SaS \left\{ \begin{array}{l} \omega_S + \omega_a = 2\omega_L \\ \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS} = \mathbf{k}'_L + \mathbf{k}_L \end{array} \right. \quad (2.27)$$

Devido à dinâmica do processo, é importante observar que o espalhamento *SaS* só ocorre em um intervalo de tempo τ_p em que o fônon criado no processo Stokes existe na amostra, isto é, somente dentro do tempo de vida do fônon.

Sendo o *SaS* um processo não linear, equivalente à uma mistura de 4 ondas, são necessárias altas potências de excitação da amostra para observar o fenômeno. Além disso, há uma competição entre o processo *SaS* e os processos Stokes e anti-Stokes não correlacionados, com o *SaS* tornando-se mais evidente quando é mediado por vibrações de alta frequência, onde efeitos térmicos sobre a intensidade I_{aS} são significativamente reduzidos, devido à menor população de fônons térmicos $n(\nu_q, T)$ na amostra, em comparação com população de fônons para vibrações de baixa frequência. O mesmo aconteceria com a redução da temperatura do material [60]. Entretanto, mesmo em condições favoráveis, devido à não linearidade do fenômeno, em muitos experimentos podemos não observá-lo, sendo este mascarado por outros processos óticos não correlacionados, como a luminescência que algumas amostras exibem.

Contudo, como já citamos, o *SaS* já vinha sendo observado em diversos materiais, via medida $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ e violação da desigualdade $g_{S,aS}^{(2)}(0) \leq \sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)}$. A produção de pares de fótons S-aS correlacionados tem atraído grande interesse em ótica quântica, sendo

utilizados por Kuzmich et al. [61] na criação de protocolos de transmissão de informação quântica, por exemplo. Enquanto Lee et al. [62] reportaram a criação de estados não clássicos nos modos vibracionais do diamante, England et al. [63] demonstraram a implementação da memória ótica quântica, utilizando o fóton Stokes do espalhamento SaS no processo de escrita, e o fóton anti-Stokes no processo de leitura da informação. Trabalhos semelhantes também foram feitos em amostra de rubídio por Bashkansky et al. [64] e vapor de césio por Reim et al. [65, 66]. Já Bustard et al. [67] observaram a presença do processo SaS em moléculas de hidrogênio.

2.3.3 Descrição quântica do espalhamento Raman

No formalismo totalmente quântico, todas as energias do sistema são quantizadas, inclusive da radiação. Assim, considerando o hamiltoniano do tratamento semi-clássico (Equação 2.15),

$$H = H_0 + H_{er} + H_{ep}, \quad (2.28)$$

para descrever um único processo de espalhamento Raman no formalismo quântico, por exemplo, consideremos nosso sistema, descrito por um hamiltoniano H_0 , composto por n_L fótons incidentes de frequência ω_L , provenientes de um laser de excitação, por exemplo, $n_S(n_{aS})$ fótons espalhados com frequência $\omega_S = \omega_L - \omega_q$ ($\omega_{aS} = \omega_L + \omega_q$) e n_q fônons. A energia dos estados eletrônicos é dada por E_e . Assim, podemos escrever os estado inicial $|i\rangle$ e sua energia como:

$$|i\rangle = |n_L, n_S, n_{aS}, n_q, E_e^i\rangle, \quad (2.29)$$

$$E_i = n_L \hbar \omega_L + n_S \hbar \omega_S + n_{aS} \hbar \omega_{aS} + n_q \hbar \omega_q + E_e^i. \quad (2.30)$$

No espalhamento Raman Stokes, por meio da interação elétron-radiação (H_{er}), um elétron da banda de valência absorve uma energia $\hbar \omega_L$ da radiação incidente e cria-se um par elétron-buraco, fazendo com que o sistema sofra uma transição para o estado virtual $|n\rangle$.

$$|n\rangle = |(n_L - 1), n_S, n_{aS}, n_q, E_e^n\rangle, \quad (2.31)$$

$$E_n = (n_L - 1) \hbar \omega_L + n_S \hbar \omega_S + n_{aS} \hbar \omega_{aS} + n_q \hbar \omega_q + E_e^n. \quad (2.32)$$

Após a absorção da radiação, o elétron é espalhado por meio da interação elétron-fônon (H_{ep}), perdendo energia e excitando vibracionalmente o material (criando um fônon). O sistema então transita para o estado $|n'\rangle$,

$$|n'\rangle = |(n_L - 1), n_S, n_{aS}, (n_q + 1), E_e^{n'}\rangle, \quad (2.33)$$

$$E_{n'} = (n_L - 1)\hbar\omega_L + n_S\hbar\omega_S + n_{aS}\hbar\omega_{aS} + (n_q + 1)\hbar\omega_q + E_e^{n'}. \quad (2.34)$$

Em uma última transição eletrônica, via interação H_{er} , o elétron recombina com o buraco, perdendo a energia líquida ganha nos processos anteriores, criando um fóton Stokes de energia $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L - \hbar\omega_q$. Assim, o sistema atinge seu estado final $|f\rangle$,

$$|f\rangle = |(n_L - 1), (n_S + 1), n_{aS}, (n_q + 1), E_e^f\rangle, \quad (2.35)$$

$$E_f = (n_L - 1)\hbar\omega_L + (n_S + 1)\hbar\omega_S + n_{aS}\hbar\omega_{aS} + (n_q + 1)\hbar\omega_q + E_e^f \quad (2.36)$$

A diferença do espalhamento Stokes para o anti-Stokes é que no anti-Stokes, o elétron é espalhado por meio da interação H_{ep} ganhando energia do sistema vibracionalmente excitado (absorvendo um fônon). O material sofre uma transição para um estado vibracional de menor energia e o sistema então transita para o estado $|n'\rangle$,

$$|n'\rangle = |(n_L - 1), n_S, n_{aS}, (n_q - 1), E_e^{n'}\rangle, \quad (2.37)$$

$$E_{n'} = (n_L - 1)\hbar\omega_L + n_S\hbar\omega_S + n_{aS}\hbar\omega_{aS} + (n_q - 1)\hbar\omega_q + E_e^{n'}, \quad (2.38)$$

e, via interação elétron-radiação, temos a emissão do fóton aS,

$$|f\rangle = |(n_L - 1), n_S, (n_{aS} + 1), (n_q - 1), E_e^f\rangle, \quad (2.39)$$

$$E_f = (n_L - 1)\hbar\omega_L + n_S\hbar\omega_S + (n_{aS} + 1)\hbar\omega_{aS} + (n_q - 1)\hbar\omega_q + E_e^f. \quad (2.40)$$

Em espectroscopia Raman, uma das principais evidências da existência do processo SaS se manifesta na intensidade do espalhamento anti-Stokes (I_{aS}). Espera-se, segundo a seção de choque do espalhamento, obtida através do tratamento semi-clássico da Seção 2.2.3, que I_{aS} , assim como I_S , seja proporcional à potência do laser de excitação da amostra, como de fato

acontece em diversos experimentos. Entretanto, quando o espalhamento Raman correlacionado é relevante, competindo com os processos S e aS (Figura 2.11), I_{aS} assume um regime quadrático com a potência do laser, como observado experimentalmente por Kasperczyk et al. [58] na amostra de diamante e no grafeno por Jorio et al. [41].

Embora o tratamento semi-clássico seja suficiente para a maioria das aplicações da espectroscopia Raman aplicada em física da matéria condensada, quando tratamos da correlação de fótons, no caso aqui da correlação entre os espalhamentos Stokes e anti-Stokes, a segunda quantização deve ser aplicada, quantizando também o campo eletromagnético, tratando o problema de forma puramente quântica.

Uma abordagem teórica quântica, baseada na quantização da radiação, devido ao caráter quântico observado de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$, e que descreve as intensidades do espalhamento Raman Stokes (I_S) e anti-Stokes (I_{aS}) levando-se em conta o processo SaS, foi apresentada por Parra-Murillo et al. [8] e discutida na dissertação de mestrado anterior a essa tese [57] juntamente com o processo SaS na água.

Com a quantização da radiação, o hamiltoniano (\hat{H}) que descreve o espalhamento Raman é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hbar\omega_L \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\nu_q \hat{c}^\dagger \hat{c} + \hbar\omega_S \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S + \hbar\omega_{aS} \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS} \\ & + \hbar\lambda_S (\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger + \text{h.c.}) + \hbar\lambda_{aS} (\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger + \text{h.c.}), \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde $h.c.$ é conjugado hermitiano, $\hat{b}_{S,aS}(\hat{b}_{S,aS}^\dagger)$, $\hat{c}(\hat{c}^\dagger)$, e $\hat{a}(\hat{a}^\dagger)$ são, respectivamente, os operadores aniquilação de fótons Stokes (b) (quando o subíndice é S), anti-Stokes (quando o subíndice é aS), de fônons (c), e de fótons do laser incidente (a). Os termos com \dagger correspondem aos respectivos operadores criação. λ_S e λ_{aS} são constantes de acoplamento. Enquanto λ_S está relacionada à eficiência do processo Stokes ($\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger$), descrito pela absorção de um fóton do laser (\hat{a}), com a criação de um fônon (\hat{c}^\dagger), e de um fóton S (\hat{b}_S^\dagger) de energia $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L - \hbar\nu_q$, λ_{aS} descreve o espalhamento Raman anti-Stokes ($\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger$), mediante a aniquilação (\hat{a}) de um fóton do laser de energia $\hbar\omega_0$, seguida da aniquilação de um fônon de frequência ν_q , representado pelo operador \hat{c} , e criação do fóton aS (\hat{b}_{aS}) com energia $\hbar\omega_{aS} = \hbar\omega_L + \hbar\nu_q$. Hamiltonianos semelhantes ao da Equação 2.41 também são empregados na literatura em uma descrição quântica do espalhamento Raman [68], e no estudo de correlações nos processos Hyper-Raman [69, 70].

As constantes $\lambda_{S,aS}$ (Equação 2.42) levam em conta as eficiências dos processos Stokes

e anti-Stokes para cada modo de vibração do material, considerando as regras de seleção oriundas do tensor Raman, isto é,

$$\lambda_{S,aS} \propto \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial u_k} \right)_0. \quad (2.42)$$

Definindo o operador número $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$, o primeiro termo de \hat{H} (Equação 2.41) ($\hbar\omega_L \hat{a}^\dagger \hat{a}$) está relacionado ao número de fótons dos modos do campo eletromagnético do laser de excitação da amostra. A energia do modo definido pela frequência ω_L é dada por $\hbar\omega_L \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$. Similarmente, os termos $\hbar\nu_q \hat{c}^\dagger \hat{c}$, $\hbar\omega_S \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S$ e $\hbar\omega_{aS} \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS}$ correspondem, respectivamente, à energia dos modos vibracionais de frequência ν_q , dos modos anti-Stokes (ω_{aS}) e Stokes (ω_a). Os hamiltonianos de interação, relacionados com os espalhamentos Stokes e anti-Stokes, correspondem aos dois últimos termos de \hat{H} , respectivamente.

Em espectroscopia Raman, o laser de excitação é coerente, com os modos dos campos eletromagnéticos sendo descritos por estados coerentes $|\alpha\rangle$ [71], onde a distribuição do número de fótons por estado é dada por:

$$\text{Prob}(n | \alpha) = |\langle n | \alpha \rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n} e^{-|\alpha|^2}}{n!}. \quad (2.43)$$

A média do número de fótons em um modo do estado coerente $|\alpha\rangle$ é dada por $\langle n \rangle = \langle \alpha | a^\dagger a | \alpha \rangle = \alpha^* \alpha = |\alpha|^2$. Portanto, a potência do laser de excitação da amostra fica definida em termos do número médio de fótons incidente como $P_L = \mathcal{A} |\alpha|^2$, sendo a constante \mathcal{A} com unidades de potência.

O hamiltoniano \hat{H} , que descreve a interação dos modos do campo incidente com os modos vibracionais da matéria gerando o espalhamento inelástico da luz, não contabiliza, no entanto, os efeitos no espalhamento Raman devido à presença de reservatórios externos de fônons e fótons. Em contato com tais reservatórios, o sistema descrito por \hat{H} é um sistema quântico aberto. Sua dinâmica é calculada por meio da equação mestra Marcoviana [72], introduzindo as taxas de decaimento dos fônons e fótons Stokes e anti-Stokes.

O sistema completo, que inclui os reservatórios, os fônons e os fótons, é caracterizado pelo operador densidade de estados $\hat{\rho}_{\text{total}} = \hat{\rho}_{\mathfrak{R}} \otimes \hat{\rho}_S$, onde o subscrito \mathfrak{R} refere-se ao estado dos

reservatórios e o subscripto \mathcal{S} aos estados do sistema descrito por \hat{H} .

Para o sistema representado por \hat{H} , a dinâmica será descrita pela equação mestra para o operador densidade $\hat{\rho} = \text{Tr}_{\mathfrak{R}} \hat{\rho}_{\text{total}}$:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}] + \mathcal{L}(\hat{\rho}), \quad (2.44)$$

onde $\text{Tr}_{\mathfrak{R}}$ corresponde a tomar um traço sobre os graus de liberdade dos estados dos reservatórios e \mathcal{L} é o operador Lindbladiano, que é composto de dois termos, $\mathcal{L} = \mathcal{L}_b + \mathcal{L}_c$, sendo dados em termos dos operadores criação e destruição por:

$$\mathcal{L}_b(\hat{\rho}) = -\sum_{x=S,aS} \gamma_x \left(\hat{b}_x^\dagger \hat{b}_x \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{b}_x^\dagger \hat{b}_x - 2\hat{b}_x \hat{\rho} \hat{b}_x^\dagger \right) \quad (2.45)$$

$$\mathcal{L}_c(\hat{\rho}) = -\gamma_c (n_0 + 1) (\hat{c}^\dagger \hat{c} \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{c}^\dagger \hat{c} - 2\hat{c} \hat{\rho} \hat{c}^\dagger) - \gamma_c n_0 (\hat{c} \hat{c}^\dagger \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{c} \hat{c}^\dagger - 2\hat{c}^\dagger \hat{\rho} \hat{c}). \quad (2.46)$$

As constantes γ_S, γ_{aS} , e γ_c , cujas dimensões são $(\text{tempo})^{-1}$, são positivas e correspondem, respectivamente, às taxas de decaimentos dos fônons, dos fótons Stokes e dos fótons anti-Stokes.

As intensidades dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes neste formalismo são proporcionais à população desses fótons nos respectivos modos, isto é,

$$I_{S,aS} \propto \langle \hat{n}_{S,aS} \rangle = \langle \hat{b}_{S,aS}^\dagger \hat{b}_{S,aS} \rangle, \quad (2.47)$$

enquanto a população de fônons é dada por $\langle n_c \rangle = \langle \hat{c}^\dagger \hat{c} \rangle$. Tais quantidades são calculadas por meio da equação

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = i \langle [\hat{H}, \hat{O}] \rangle + \text{Tr}(\hat{O} \mathcal{L} \hat{\rho}), \quad (2.48)$$

sendo \hat{O} o observável de interesse, por exemplo, $\hat{O} = \hat{n}_{S,aS}$ para o cálculo de $I_{S,aS}$.

2.3.4 Razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes

O processo Stokes, descrito pela interação $\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger$ no hamiltoniano da Equação 2.41, destrói uma excitação do modo do laser (estado coerente), e cria uma excitação em um modo vibracional e uma excitação em um modo Stokes. Descrevendo os autoestados \hat{H} em termos do

estado coerente do laser, e do número de ocupação dos modos de fônons, Stokes e anti-Stokes $|\alpha, n_0, n_s, n_{aS}\rangle$ e considerando um estado inicial $|i\rangle = |\alpha, n_0, 0_s, 0_{aS}\rangle$, sendo n_0 a população de fônons, a atuação de $\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger$ sobre $|i\rangle$, leva o sistema para o estado final $|f\rangle = |\alpha, n_0 + 1, 1_s, 0_{aS}\rangle$, isto é,

$$\begin{aligned}\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|\alpha, n_0, 0_s, 0_{aS}\rangle &= \alpha\sqrt{n_0 + 1} |\alpha, n_0 + 1, 1_s, 0_{aS}\rangle \\ \hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|i\rangle &= \alpha\sqrt{n_0 + 1} |f\rangle.\end{aligned}\tag{2.49}$$

Assim como vimos na descrição semi-clássica do espalhamento Raman, a intensidade Stokes será então proporcional a $|\langle f|\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|i\rangle|^2$, isto é,

$$I_S \propto |\langle f|\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|i\rangle|^2 = |\alpha|^2(n_0 + 1).\tag{2.50}$$

Analisando o processo anti-Stokes, descrito pela operação $\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger$, uma excitação dos modos vibracionais é destruída criando uma excitação no modo aS. O sistema, portanto, sai do estado $|i\rangle = |\alpha, n_0, 0_s, 0_{aS}\rangle$ e vai pra o estado $|f\rangle = |\alpha, n_0 - 1, 0_s, 1_{aS}\rangle$, isto é

$$\begin{aligned}\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|\alpha, n_0, 0_s, 0_{aS}\rangle &= \alpha\sqrt{n_0} |\alpha, n_0 - 1, 0_s, 1_{aS}\rangle \\ \hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|i\rangle &= \alpha\sqrt{n_0} |f\rangle.\end{aligned}\tag{2.51}$$

Logo, a intensidade I_{aS} será dada por:

$$I_{aS} \propto |\langle f|\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|i\rangle|^2 = |\alpha|^2 n_0.\tag{2.52}$$

Quando fazemos a razão I_{aS}/I_S , se consideramos que a população de fônons na amostra, n_0 , é dada pela distribuição de Bose-Einstein 2.26, nós chegamos na relação [37]

$$\frac{I_{aS}}{I_S} \propto \frac{n_0}{n_0 + 1} = \exp\left(-\frac{\hbar\nu_q}{k_B T}\right).\tag{2.53}$$

A razão I_{aS}/I_S , como definida pela Equação 2.53, é comumente utilizada na literatura nos cálculos da temperatura local dos materiais [6, 73], e não leva em consideração o processo SaS. Quando calcula-se I_{aS}/I_S , com base no hamiltoniano da Equação 2.41 [8] e considerando

a presença do espalhamento Raman correlacionado, obtém-se

$$\frac{I_{aS}}{I_S} \propto \frac{\langle n_{aS} \rangle_{ss}}{\langle n_S \rangle_{ss}} = \epsilon \frac{n_0}{n_0 + 1} + C_{SaS} P_L \left[\frac{1}{n_0 + 1} - \epsilon \frac{n_0}{(n_0 + 1)^2} \right] \frac{2r + 1}{2r + 2}, \quad (2.54)$$

como mostrado por Parra-Murillo et al. [8], onde o subscrito $_{SS}$ representa um estado estacionário (*steady state*). Observa-se na Equação 2.54 que, além da contribuição térmica (primeiro termo), temos também uma contribuição que é linear com a potência P_L do laser de excitação da amostra, oriundo da presença do processo SaS, sendo o peso dessa contribuição medido pela constante C_{SaS} . Na Equação 2.54, r é definido em relação às taxas de decaimento como: $r = \gamma/\gamma_c$, com $\gamma_S = \gamma_{aS} = \gamma$ [8]. C_{SaS} e ϵ são constantes que dependem de parâmetros óticos, como por exemplo seção de choque do espalhamento Raman, coeficientes de absorção das amostras, e parâmetros geométricos, relacionados à montagem experimental. Através da Equação 2.54 podemos medir indiretamente a presença do fenômeno SaS estimando sua relevância através de C_{SaS} , como foi feito para o grafeno [59]. No entanto, sua confirmação se dá através de uma medida direta de $g_{S,aS}^2(0)$ como será explorado nesta tese.

O comportamento linear $I_{aS}/I_S \propto P_L$ também é observado em experimentos envolvendo *SERS* (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [74], sendo atribuído, dentro da teoria de *SERS*, ao fenômeno de *bombeamento vibracional* devido ao processo Stokes, que é proporcional a P_L , aumentando a população de fônons na amostra, e conseqüentemente a intensidade do espalhamento anti-Stokes, que passa a assumir um regime quadrático onde $I_{aS} \propto P_L^2$. Através de experimentos de *pump-probe*, verificou-se que essa população de fônons induzidos pelo processo Stokes (no *pump*) contribui com a intensidade do espalhamento anti-Stokes [74], em panorama similar ao que acontece no processo SaS [8], o que é um indício de que o SERS pode dar origem a uma fonte de emissão de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados devido ao forte campo local. Entretanto, uma confirmação só é possível mediante medida de $g_{S,aS}^2(0)$.

Todo o formalismo teórico quântico apresentado nesta seção foi feito explorando o espalhamento inelástico da luz mediado por fônons. No entanto também é válido quando o espalhamento Raman ocorre mediado por outras excitações, como por exemplo, rotações de

moléculas [67], ou de spins, quando as amostras são átomos [66].

2.3.5 Conservação de momento no espalhamento Raman S, aS e SaS

A conservação de momento no espalhamento inelástico requer que o momento inicial total do sistema \mathbf{p}_i (antes do espalhamento) seja igual ao momento final total \mathbf{p}_f (depois do espalhamento). No espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_f$ implica nas seguintes regras de seleção:

$$\begin{aligned}\hbar\mathbf{k}_L &= \hbar\mathbf{q}_S + \hbar\mathbf{k}_S \\ \hbar\mathbf{k}_L + \hbar\mathbf{q}_{aS} &= \hbar\mathbf{k}_{aS}\end{aligned}\tag{2.55}$$

onde $\hbar\mathbf{k}_{S,aS}$ é o momento associado aos fótons Stokes (subíndice S) e anti-Stokes (subíndice aS), $\hbar\mathbf{k}_L$ é o momento associado ao fóton do laser e $\hbar\mathbf{q}$ é o momento associado ao cristal, sendo \mathbf{q} o vetor de onda do fônon. Tais relações de conservação de momento aparecem considerando que o material exiba uma simetria de translação. O módulo do momento linear de um fóton é determinado pela frequência angular ω associada a ele e pelo respectivo índice de refração do meio $\eta(\omega)$. Assim, $|\mathbf{k}_{S,aS}|$ e $|\mathbf{k}_L|$, são dados por

$$k_L = \frac{\eta_L\omega_L}{c}, \quad k_S = \frac{\eta_S\omega_S}{c}, \quad k_{aS} = \frac{\eta_{aS}\omega_{aS}}{c},\tag{2.56}$$

enquanto $|\mathbf{q}|$ é determinado pela geometria do espalhamento [75].

Espalhamento frontal

Na Figura 2.12, apresentamos o espalhamento Raman frontal onde os ângulos de espalhamento dos fótons Stokes e anti-Stokes, θ_S e θ_{aS} , medidos em relação ao vetor de onda \mathbf{k}_L , são menores que 90° .

Da conservação de momento nos processos S e aS (Equações 2.55), os momentos dos fônons de vetores de onda \mathbf{q}_S e \mathbf{q}_{aS} são obtidos através da soma vetorial, $\mathbf{q}_S = \mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S$ e $\mathbf{q}_{aS} = \mathbf{k}_{aS} - \mathbf{k}_L$, com

$$q_S^2 = |\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S|^2 = k_L^2 + k_S^2 - 2k_Lk_S \cos\theta_S\tag{2.57}$$

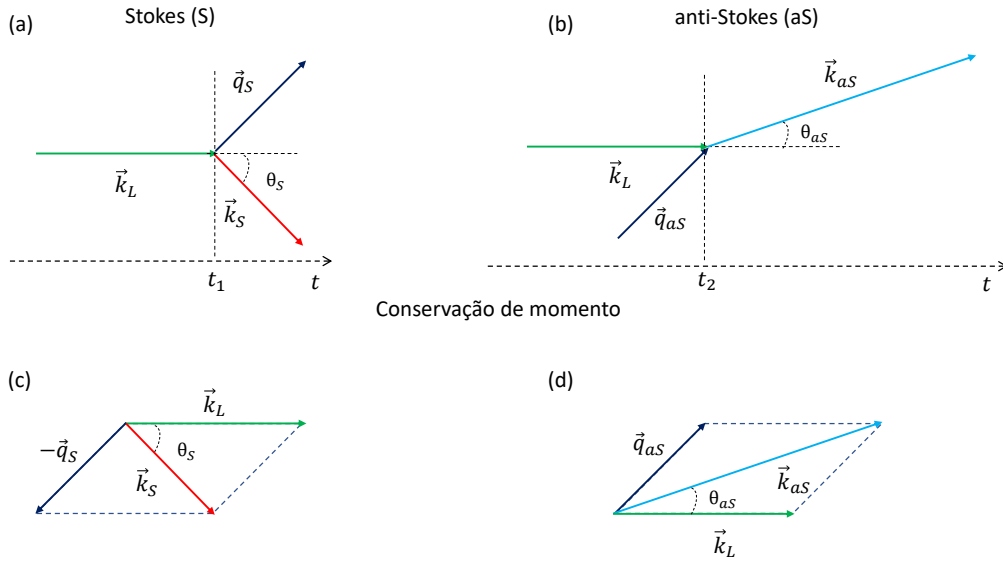


Figura 2.12: Diagramas para a conservação de momento no espalhamento Raman S e aS frontais. Os esboços geométricos dos vetores de onda \mathbf{k}_L , \mathbf{k}_S , \mathbf{k}_{aS} e $\mathbf{q}_{S,aS}$ são apresentados para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes, acontecendo no tempo t_1 e t_2 , respectivamente. Enquanto em S o laser transfere momento para a amostra, criando um fônon, no processo aS há uma transferência de momento para a radiação através da absorção de um fônon. Em (b) e (d) indicamos a soma vetorial de momento das excitações envolvidas nos processos S e aS. $\theta_{S,aS}$ é o ângulo entre o vetor de onda do fóton incidente e o fóton espalhado.

e

$$q_{aS}^2 = |\mathbf{k}_{aS} - \mathbf{k}_L|^2 = k_L^2 + k_{aS}^2 - 2k_L k_{aS} \cos \theta_{aS}. \quad (2.58)$$

Quando $\theta_{S,aS} = 0^\circ$, q_S e q_{aS} assumem valores mínimos,

$$q_S = \frac{\eta_L \omega_L}{c} - \frac{\eta_S \omega_S}{c} \quad \text{e} \quad q_{aS} = \frac{\eta_{aS} \omega_{aS}}{c} - \frac{\eta_L \omega_L}{c}. \quad (2.59)$$

No processo SaS (Figura 2.13(c)), o fônon de vetor de onda \mathbf{q}_S , que é criado no espalhamento Stokes no tempo t_1 (Figura 2.13(a)), participa do processo anti-Stokes no tempo t_2 (Figura 2.13(b)) criando o par de fótons S-aS correlacionado onde, $(t_2 - t_1)$ é menor que o tempo de vida do fônon na amostra. Assim, quando temos o espalhamento Raman correlacionado, $\mathbf{q}_S = \mathbf{q}_{aS} = \mathbf{q}$, com

$$\begin{aligned} q = |\mathbf{q}| &= |\mathbf{q}_S| = |\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S| \\ &= \sqrt{k_L^2 + k_S^2 - 2k_L k_S \cos \theta_S} \end{aligned} \quad (2.60)$$

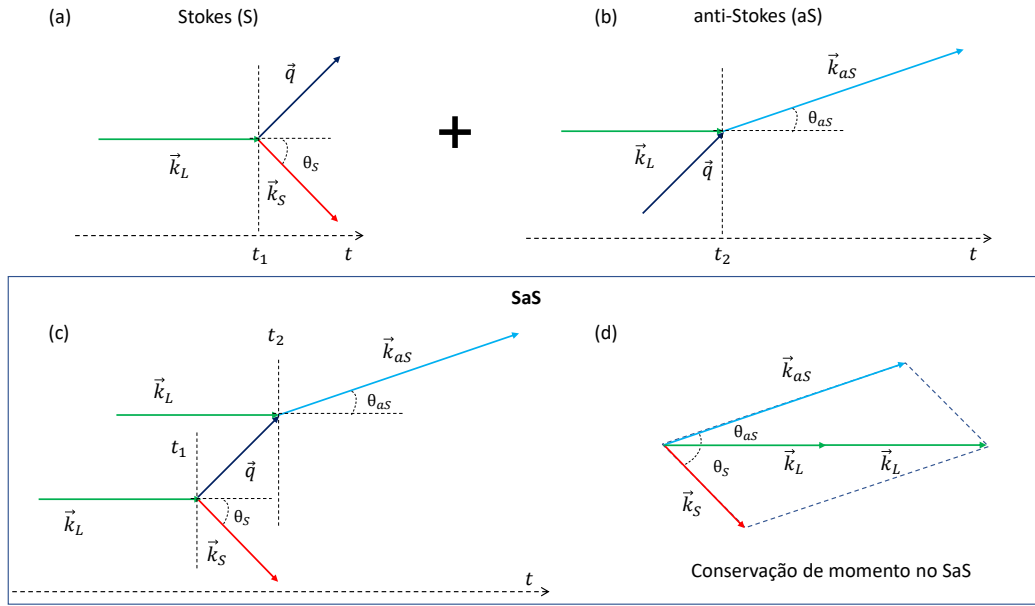


Figura 2.13: Diagramas para a conservação de momento no espalhamento Raman S, aS e SaS na geometria de espalhamento frontal. Apresentamos os esboços geométricos dos vetores de onda \mathbf{k}_L , \mathbf{k}_S , \mathbf{k}_{aS} e \mathbf{q} no espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes e (c) SaS mediado pelo fônon criado no processo S. Em (d) temos a soma vetorial dos momentos envolvidos no processo SaS.

Logo, o momento transferido do laser para a amostra por meio do processo S é transferido de volta para a radiação através do processo aS e a conservação de momento no processo SaS fica restrita à análise dos vetores de onda da radiação incidente e espalhada, Figura 2.13(d), isto é,

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_L + \mathbf{k}_L &= \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS} \\ 2\mathbf{k}_L &= \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Retroespalhamento

Quando analisamos o sinal Raman retroespalhado, isto é, $\theta_{S,aS} > 90^\circ$, observamos que $|\mathbf{q}_{S,aS}|$ é maior em comparação com os fônons envolvidos no espalhamento frontal. O valor máximo de transferência de momento entre a amostra e a radiação acontece para $\theta_{S,aS} = 180^\circ$, ou seja, quando $\mathbf{k}_{S,aS}$ é espalhado mesma direção de \mathbf{k}_L , porém no sentido oposto. Nesse caso, os valores $|\mathbf{q}_{S,aS}|$ são, respectivamente,

$$q_S = \frac{\eta_L \omega_L}{c} + \frac{\eta_S \omega_S}{c} \quad \text{e} \quad q_{aS} = \frac{\eta_{aS} \omega_{aS}}{c} + \frac{\eta_L \omega_L}{c} \quad (2.62)$$

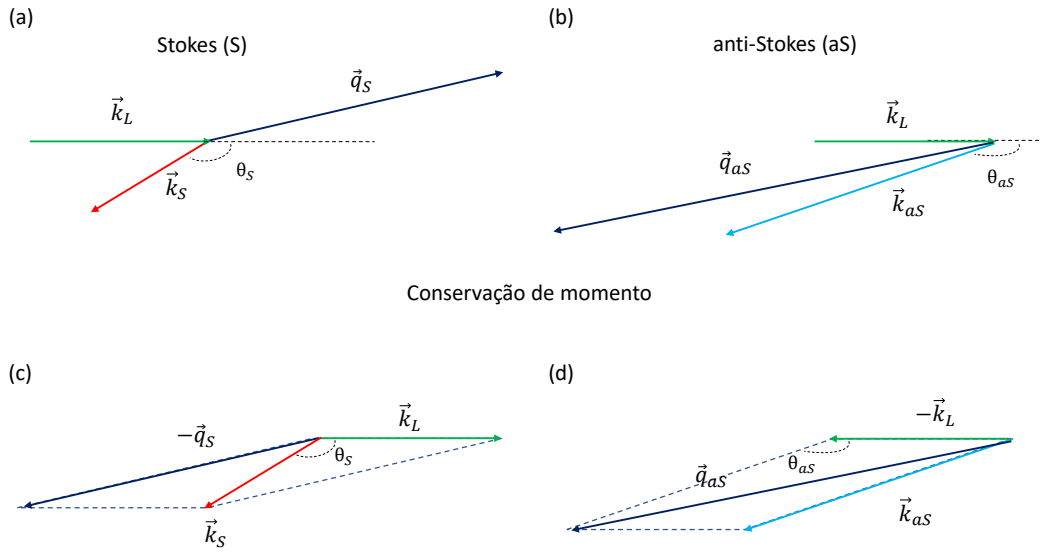


Figura 2.14: Diagramas para a conservação de momento no espalhamento Raman S e aS na geometria de retroespalhamento. Os esboços geométricos dos vetores de onda \mathbf{k}_L , \mathbf{k}_S , \mathbf{k}_{aS} e $\mathbf{q}_{S,aS}$ são apresentados para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes. Em (b) e (d) indicamos a soma vetorial de momento das excitações envolvidas nos processos S e aS, respectivamente.

Considerando valores típicos de $\eta_L, \eta_{aS}, \omega_L$ e ω_{aS} , observamos que o valor máximo de $|\mathbf{q}_{S,aS}|$ é da ordem de 10^5 cm^{-1} . Já o valor máximo do módulo do vetor de onda \mathbf{q} na primeira zona de Brillouin é da ordem de π/d , sendo d o parâmetro de rede do material. Isso leva a valores máximos de $|\mathbf{q}| \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 3 ordens de grandeza maiores que o valor máximo de $|\mathbf{q}_{aS}|$ ou $|\mathbf{q}_S|$, o que mostra que o espalhamento Raman acontece somente para fônons próximos ao ponto Γ do diagrama de dispersão de fônons do material [38].

Pelo diagrama (a) da Figura 2.14, observamos que no processo Raman Stokes retroespalhado a amostra adquire um momento linear no mesmo sentido de \mathbf{k}_L , relacionado à criação de um fônon de vetor de onda \mathbf{q}_S . Já para a existência do processo anti-Stokes retroespalhado, diagrama (b) da Figura 2.14, a amostra deve ceder uma quantidade maior de momento para a radiação no sentido oposto à \mathbf{k}_L , para que ocorra a conservação de momento no processo. Logo, o fônon criado no processo Stokes não será capaz de participar do processo anti-Stokes retroespalhado. Assim, o processo SaS, onde a troca de momento dá-se via fônon, não acontece na configuração de retroespalhamento.

Podemos resumir essa discussão verificando que as componentes de $\mathbf{q}_{S,aS}$ paralelas a \mathbf{k}_L

possuem sentidos opostos, isto é,

$$\mathbf{q}_{aS//\mathbf{k}_L} = -\mathcal{C}\mathbf{q}_{S//\mathbf{k}_L} \quad (2.63)$$

onde \mathcal{C} é uma constante positiva. Assim, na geometria do retroespalhamento, espera-se que

$$\mathbf{q}_S \neq \mathbf{q}_{aS} \quad (2.64)$$

e, portanto, os fótons Stokes e anti-Stokes retroespalhados nunca irão compartilhar o mesmo fônon.

CAPÍTULO 3

INSTRUMENTAÇÃO PARA UMA INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DO ESPALHAMENTO RAMAN CORRELACIONADO

Uma investigação experimental do processo SaS une a técnica de espectroscopia Raman à técnica de contagem de fótons correlacionados temporalmente, em inglês *Time-correlated single-photon counting* (TCSPC) [76]. Através da espectroscopia Raman usual caracterizamos espectralmente nosso material, identificando as frequências (energias) de seus modos de vibração via análise dos sinais Stokes (S) e anti-Stokes (aS). Os sinais Stokes e anti-Stokes são posteriormente analisados temporalmente via detecção em coincidência entre os fótons S e aS, de onde extraímos os valores da função correlação $g_{S,aS}^2(0)$ a fim de verificar a produção dos pares de fótons do processo SaS.

Neste capítulo, apresentaremos detalhadamente toda instrumentação utilizada nesta tese para o estudo do processo SaS, abordando os pontos chaves, desde as fontes de excitação, passando pela produção e detecção dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados, até a análise dos dados e obtenção de $g_{S,aS}^2(0)$.

Salientamos que uma investigação experimental do processo SaS requer uma atenção especial a três aspectos do fenômeno, já discutidos no Capítulo 2:

- O processo SaS é não linear. Assim, desde que o espalhamento SaS não esteja relacionado a algum processo ótico ressonante da amostra, como acontece no grafeno [59],

geralmente, a observação do fenômeno requer altas potências do laser de excitação, sendo obtidas via utilização de lasers pulsados.

- Vimos que a conservação de momento faz com que a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ocorra predominantemente no espalhamento Raman frontal, que é observado em amostras transparentes. Assim, o sinal deve ser coletado na mesma direção de propagação do laser de excitação.
- A observação experimental do processo SaS se dá via detecção em coincidência do sinal Stokes e anti-Stokes, dentro de uma janela temporal equivalente ao tempo de vida (τ_p) do fônon que media o processo SaS, sendo da ordem de picosegundos (10^{-12} s).

Considerando os três pontos acima, dividiremos em três partes a explicação do aparato experimental utilizado para estudar o processo SaS, seguindo a Figura 3.1: (1) Fontes de excitação, (2) Sistema para espalhamento Raman frontal (3) Sistema para detecção em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes. A apresentação destas três partes básicas permite o entendimento dos aparatos completos que serão apresentados nos capítulos seguintes de resultados, cada um com sua especificidade.

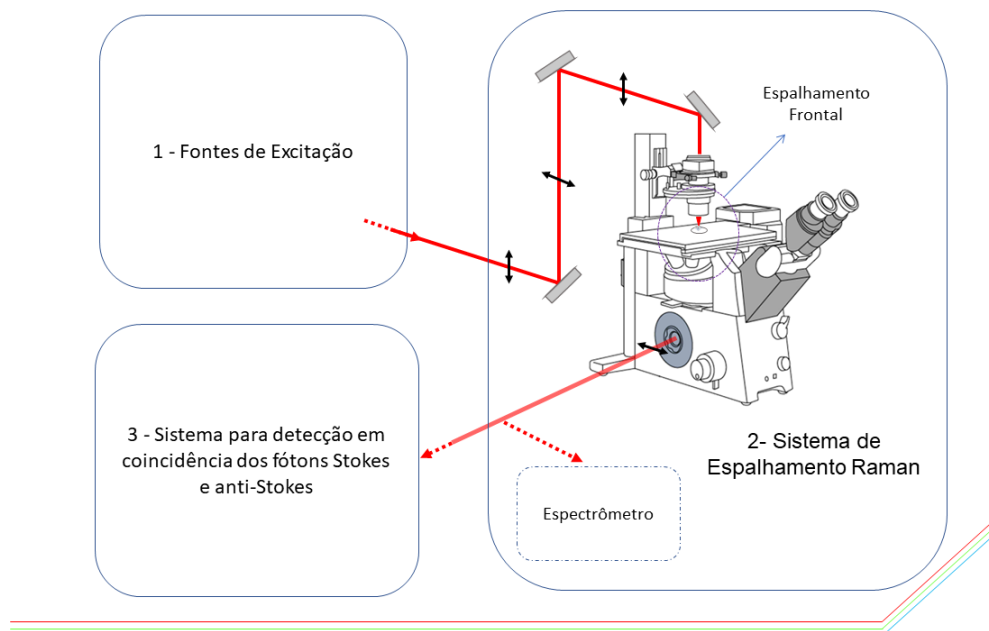


Figura 3.1: Divisão da montagem experimental.

3.1 Fontes de excitação

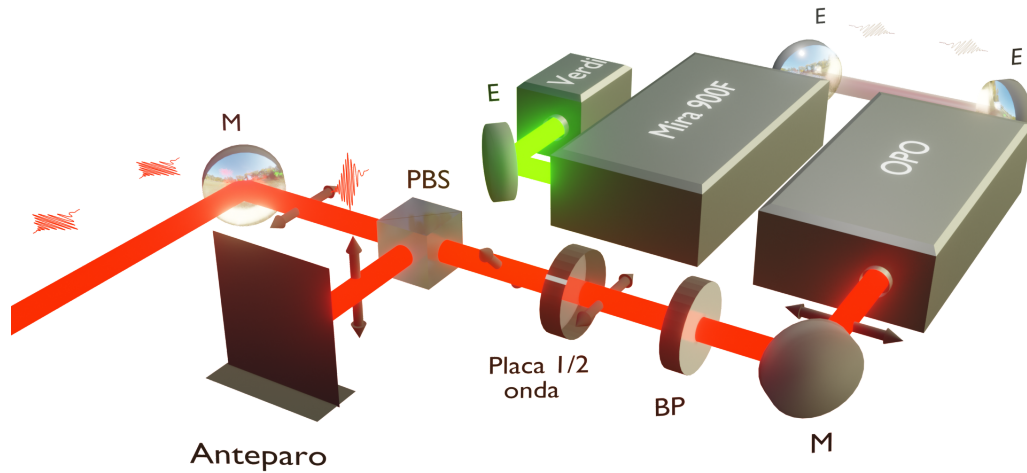


Figura 3.2: Lasers de excitação da amostra: montagem óptica. O laser que sai do OPO com uma polarização H é direcionado ao microscópio óptico por um conjunto de espelhos de prata (M), passando por um filtro de interferência passa banda (BP), uma placa de meia onda e um divisor de feixe polarizado (PBS). Os espelhos indicados na figura por E são espelhos dielétricos apropriados pra uso com altas potências.

Na investigação experimental do processo SaS apresentada nesta tese, utilizamos como fonte de excitação da amostra um laser pulsado com comprimento de onda na região visível do espectro. A Figura 3.2 mostra a parte da excitação da montagem óptica. Nela, o laser Verdi G10 da *Coherent* gera um feixe contínuo de comprimento de onda em 532 nm e modo espacial gaussiano, TEM_{00} , com uma potência ajustável entre 0 W e 10 W.

O laser verde, com sua potência máxima, bombeia um cristal de Safira dopado com íons de Titânio, (Ti:Safira) correspondente ao meio de ganho do laser Mira 900F, ou laser de Titânio:Safira, também da *Coherent*. A fluorescência emitida pelo cristal de Ti:Safira, com comprimento de onda entre 680 e 1100 nm [77], viaja pela cavidade ótica do laser Mira 900F, indo e voltando entre um espelho refletor e outro semi-refletor, sendo amplificada. O espelho semi-refletor deixa parte da radiação sair da cavidade gerando um feixe de luz coerente. Dentro da cavidade do laser existem vários modos óticos longitudinais equivalentes às diferentes frequências da fluorescência emitida pelo meio de ganho, sendo a seleção do comprimento de operação do Mira feita com auxílio de um filtro birrefringente.

O Mira, como descrito, gera inicialmente um laser contínuo, sendo que a diferença de fase entre dois modos longitudinais dentro da cavidade é aleatória. Porém, quando introduzimos instantaneamente pequenas mudanças no comprimento da cavidade ótica, alteramos as diferenças de fases entre os respectivos modos de frequências distintas, introduzindo batimentos dentro da cavidade e, com isso, criando um pulso de laser de alta intensidade (I) que viaja na cavidade ótica. Esse pulso, quando passa através do cristal de Ti:Safira, altera localmente o índice de refração do meio (n) em um fenômeno conhecido como efeito Kerr, onde n depende da intensidade do laser, isto é, $n = n(I)$. O meio ativo comporta-se, assim, como uma lente para o feixe de laser pulsado que circula na cavidade, diminuindo o seu diâmetro em comparação com o laser contínuo. Uma vez gerado o pulso na cavidade, utiliza-se de uma fenda para bloquear parte do laser contínuo, deixando passar pelo centro apenas o laser pulsado. Parte da intensidade desse pulso criado é liberada quando atinge o espelho semi-refletor e, assim, sucessivamente toda vez que completar um ciclo dentro da cavidade, produzindo um feixe que nada mais é do que um trem de pulsos, onde a distância entre os pulsos é determinada pelo comprimento da cavidade e pela velocidade da luz.

No caso do Mira 900F, que gera um feixe de laser pulsado na faixa do infravermelho, a distância entre pulsos é da ordem de 13,2 nanossegundos (ns), o que equivale a uma taxa de repetição de 76 MHz. O pulso gerado tem uma largura temporal de aproximadamente 200 fs, mas pode sofrer alargamento à medida que viaja através da montagem ótica devido ao fato de que diferentes comprimentos de onda do pulso viajam em velocidades ligeiramente diferentes quando atravessam determinados meios. O comprimento de onda do laser pulsado Ti:Safira, pode ser ajustado dentro da faixa de fluorescência do cristal, entre 680 nm e 1000 nm, com máxima eficiência em torno de 800 nm, onde gera um feixe de laser pulsado de até 1,7 W de potência média.

O Ti:Safira pode ser usado diretamente na investigação do processo SaS, como já foi reportado na literatura em experimentos com amostra de diamante [58]. Contudo, aqui investigamos o SaS utilizando um laser pulsado na faixa do espectro visível e, para isso, contamos com um OPO (do inglês *Optical Parametric Oscillator*), que converte parametricamente o laser pulsado infravermelho proveniente do Mira (laser de bombeamento em 800 nm) em um laser pulsado na faixa visível do espectro com comprimento de onda ajustável entre 505 nm

e 740 mm. O feixe que sai do OPO possui as mesmas características temporais do laser de bombeamento, podendo, contudo, diferir quanto à largura temporal do pulso. Além disso, enquanto o laser de bombeamento tem 1.7 W de potência, o OPO gera feixes com potência média em torno 100 mW.

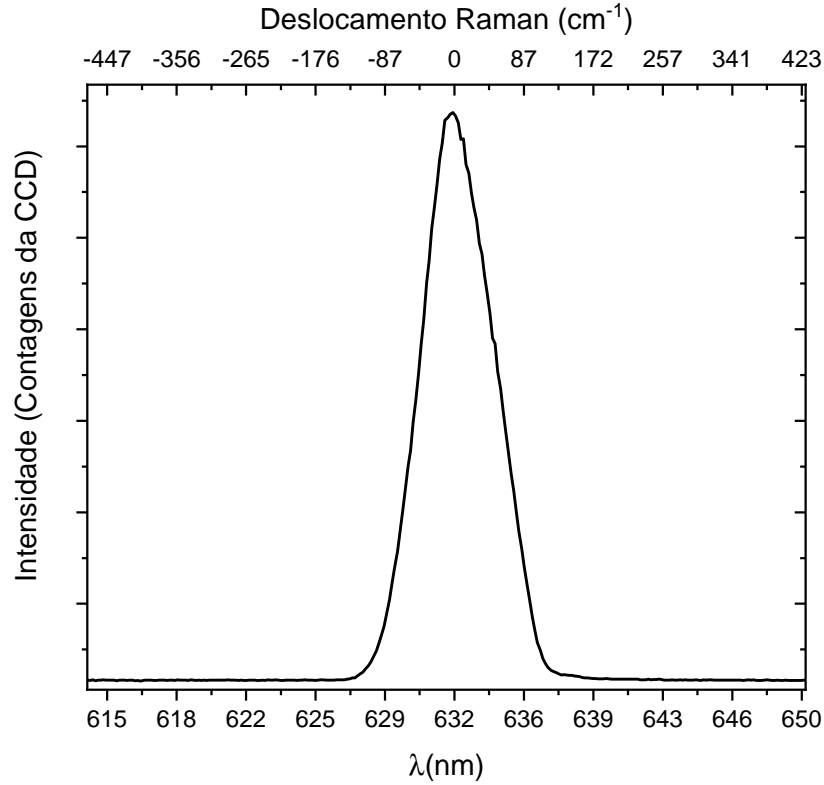


Figura 3.3: Espectro do laser de excitação: comprimento de onda em torno de $\lambda = 633$ nm proveniente do OPO. Enquanto a escala inferior é dada em nm, o eixo superior é dado em termos do deslocamento Raman $\Delta\tilde{\nu}$ em cm^{-1} . O pico tem uma largura a meia altura de aproximadamente 4,3 nm, o que equivale a aproximadamente 110 cm^{-1} na região do vermelho

Quando comprimimos a energia do feixe de laser em pulsos temporalmente curtos (τ_L), temos o alargamento espectral ($\Delta\nu$) (onde $E_L = h\nu$),

$$\tau_L \Delta E_L \geq h, \quad (3.1)$$

$$\tau_L \Delta \nu_L \geq 1. \quad (3.2)$$

Assim, uma das características do laser pulsado é seu largo espectro em comparação com o laser contínuo. Na Figura 3.3, apresentamos o espectro do laser de excitação da amostra proveniente do OPO com comprimento de onda em 633 nm. A largura à meia altura do pico

é em torno de 4,3 nm, enquanto a largura de linha do laser contínuo de Hélio-Neônio (633 nm) é da ordem de 0,001 nm.

Na maioria dos experimentos, alinhamos o OPO com comprimento de onda em 633 nm. No entanto, o feixe que sai do laser pode conter, em menor intensidade, outros comprimentos de onda provenientes dos processos paramétricos que ocorrem dentro da cavidade. Para bloquear esses comprimentos de onda residuais, utilizamos um filtro de interferência passa banda (BP) que transmite aproximadamente 100 % da intensidade da radiação para comprimentos de onda, λ , dentro de uma faixa $\Delta\lambda$, bloqueando os comprimentos de onda fora dessa faixa. Para a excitação em 633 nm, utilizamos um filtro da *Semrock* de largura $\Delta\lambda = 22$ nm centrado em $\lambda = 632$ nm, designado pelo código FF01-632/22 nm ($\lambda/\Delta\lambda$), considerando que o pico do laser tem uma largura a meia altura em torno de 4,3 nm.

O feixe que sai do OPO possui modo espacial gaussiano e uma polarização horizontal (H), como indicado pelas setas na Figura 3.2. Utilizamos dessa propriedade para controlar a potência de excitação da amostra. Para isso, contamos com uma placa de meia onda, que gira a polarização do laser, seguida de um divisor de feixe polarizador (PBS) que transmite a componente linear horizontal do feixe (dependendo do alinhamento) e reflete a componente vertical (V), que é bloqueada por um anteparo não refletor. Sendo θ o ângulo entre a polarização e o eixo de transmissão do PBS, a intensidade $I_T(\theta)$ da luz transmitida através do polarizador, considerando-se um elemento ótico ideal, será $I \cos^2(\theta)$, onde I é a intensidade do feixe antes do PBS (Lei de Malus [78]). Assim, controlamos a intensidade da luz que chega na amostra girando a placa de meia onda. É importante frisar que a taxa de extinção do polarizador não é infinita e, assim, mesmo para $\theta = 0^\circ$, uma pequena parte da radiação (menos de 1% da intensidade) será refletida no PBS.

Por fim, utilizando espelhos de prata (M), o feixe de laser do OPO é então direcionado à parte superior de um microscópio ótico invertido que compõe o aparato para estudarmos o espalhamento Raman frontal.

3.2 Sistema de espalhamento Raman

A implementação da técnica de espectroscopia Raman apresenta configurações distintas que estão relacionadas ao ângulo de coleta da luz espalhada em relação à excitação [40]. A configuração utilizada geralmente depende do material que desejamos estudar, bem como de qual fenômeno pretendemos investigar. O espalhamento Raman de alguns materiais, em particular nanomateriais unidimensionais como nanotubos de carbono [79,80] e nanofios de Arseneto de Gálio [81], por exemplo, apresentam uma forte dependência com a polarização do laser de excitação, com alguns modos de vibração respondendo apenas a uma configuração específica devido às regras de seleção oriundas das simetrias daquele modo, enquanto outros materiais respondem bem em qualquer geometria. Geralmente implementa-se a espectroscopia Raman analisando a luz retroespalhada. Entretanto, como vimos na Seção 2.3.5, o espalhamento Raman correlacionado ocorre predominantemente no mesmo sentido de propagação do laser de excitação e, assim, devemos estudar o espalhamento frontal da radiação.

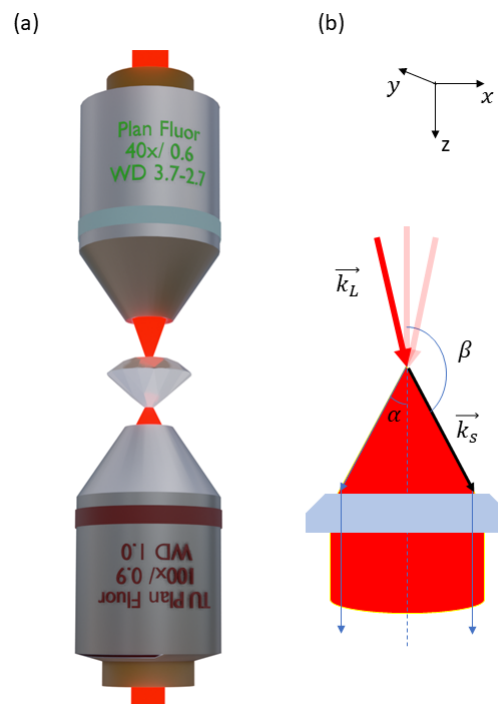


Figura 3.4: Geometria do espalhamento Raman frontal. (a) Uma objetiva na parte superior do microscópio ótico focaliza o laser na amostra, enquanto uma objetiva inferior coleta o sinal espalhado pelo amostra dentro de um ângulo (b) α determinado pela abertura numérica, $NA = n \sin(\alpha)$ (n é o índice de refração do meio), da objetiva de 100x.

Montamos a geometria do espalhamento Raman frontal aproveitando a estrutura física e a parte ótica do microscópio ótico invertido. Adaptamos uma objetiva na parte superior do microscópio para focalização do laser na amostra, enquanto uma objetiva no interior do microscópio coleta o sinal espalhado no sentido de propagação o laser (Figuras 3.1 e 3.4). A objetiva que focaliza o laser de excitação é montada em três estágios micrométricos de translação lineares, permitindo movimentá-la em xyz e alinhar seu foco no foco da objetiva de coleção, dentro da amostra de interesse. A objetiva de coleta do sinal espalhado é fixa em xy , movendo-se apenas na direção z , como é usual para objetivas de microscópios.

Utilizamos para a excitação, na maioria de nossos experimentos, uma objetiva Nikon Plan Fluor 40x e abertura numérica (NA) de 0,6, com uma distância de trabalho de 2,7-3,7 mm. A objetiva de coleta do sinal espalhado é também da Nikon e possui uma ampliação de 100x e distância de trabalho de 1 mm, porém, de elevada abertura numérica, $NA = 0,9$, o que nos fornece um maior ângulo de coleta do sinal espalhado (\mathbf{k}_S) em relação laser incidente na amostra (\mathbf{k}_L) (ver Fig. 3.4 (b)). Com esse conjunto de objetivas, temos uma distância de trabalho de no máximo 4,7 mm, o que permite estudar amostras espessas como um cristal de diamante de dimensões milimétricas.

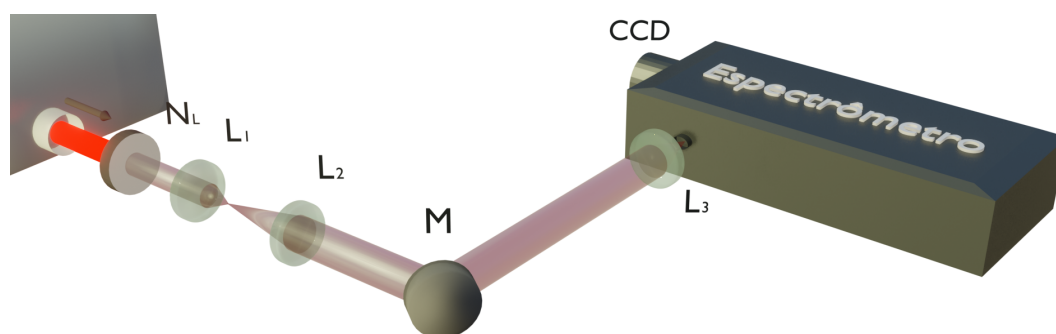


Figura 3.5: Montagem experimental para análise do espalhamento Raman na direção da luz incidente \mathbf{k}_L . *Notch* (N_L) é um filtro de interferência que bloqueia o espalhamento Rayleigh. L_1 , L_2 e L_3 são lentes esféricas acromáticas plano convexas.

O sinal coletado pela objetiva inferior do microscópio ótico, colimado, passa por um filtro *Notch* (N_L) que bloqueia parte do espalhamento Rayleigh e do laser que é transmitido através da amostra, veja Figura 3.5. O filtro *Nocth* também é um filtro de interferência, porém, oposto ao passa banda, isto é, ele bloqueia uma certa região do espectro transmitindo em outros comprimentos de onda. No nosso caso, como excitamos a amostra com o laser em 633

nm, utilizamos dois filtros para bloquear o intenso laser que é transmitido através da amostra. Um dos filtros, de densidade ótica 6 da *Semrock*, NF03-633E-25, bloqueia comprimentos de onda entre, aproximadamente, 620 e 645 nm, transmitindo acima de 90% fora dessa faixa, veja Figura 3.6. O outro filtro, da Edmund Optics, que possui uma densidade ótica 4, é posicionado dentro do microscópio ótico, logo abaixo da objetiva, impedido que uma alta intensidade do laser de excitação da amostra seja transmitido para área de detecção. Outro ponto importante de ter um filtro Notch colocado nesta posição, logo após a amostra, dentro do microscópio, é porque o laser pulsado de alta potência gera fenômenos de luminescência nos próprios dispositivos óticos do microscópio. Esse sinal que não é da amostra se propagaria junto com o sinal Raman de interesse para o sistema de detecção, contribuindo com ruído na nossa medida se o laser fosse bloqueado somente antes da detecção, fora do microscópio.

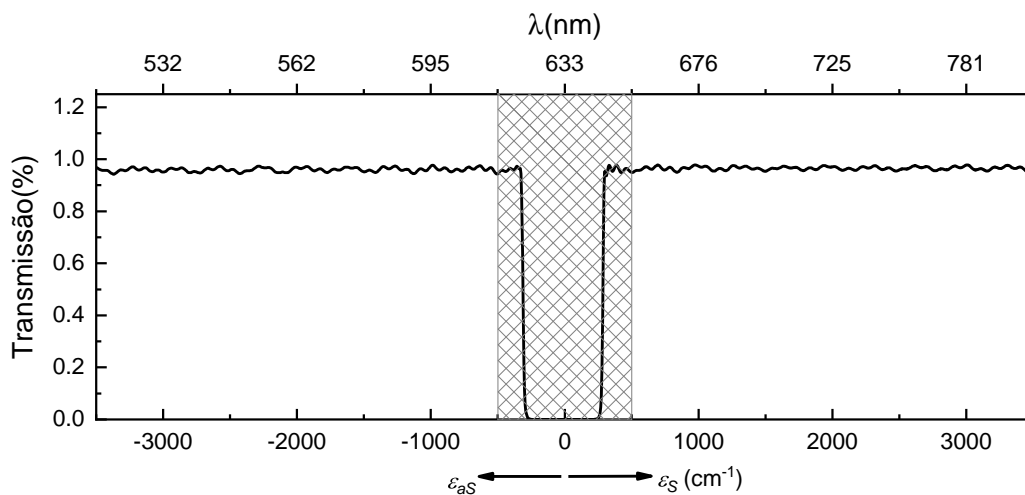


Figura 3.6: Espectro de transmissão do filtro *notch* NF03-633E. Dados extraídos do site da *Semrock* <https://www.semrock.com/> em 24/07/2020.

Em seguida, o sinal atravessa um conjunto de lentes acromáticas L_1 e L_2 que amplia o diâmetro do feixe (também podemos utilizar esse conjunto para compor um filtro espacial com auxílio de um orifício posicionado no foco de L_1 , implementando o espalhamento Raman confocal). Por último, o sinal é refletido, por meio do espelho de prata (M), para uma lente L_3 que focaliza o sinal Raman na fenda de um espectrômetro (Figura 3.5 e 3.7) equipado com um conjunto de grades de difração, e acoplado a uma CCD (*charge-coupled device*) cuja análise espectral da luz gera um gráfico com a intensidade da luz espalhada em função

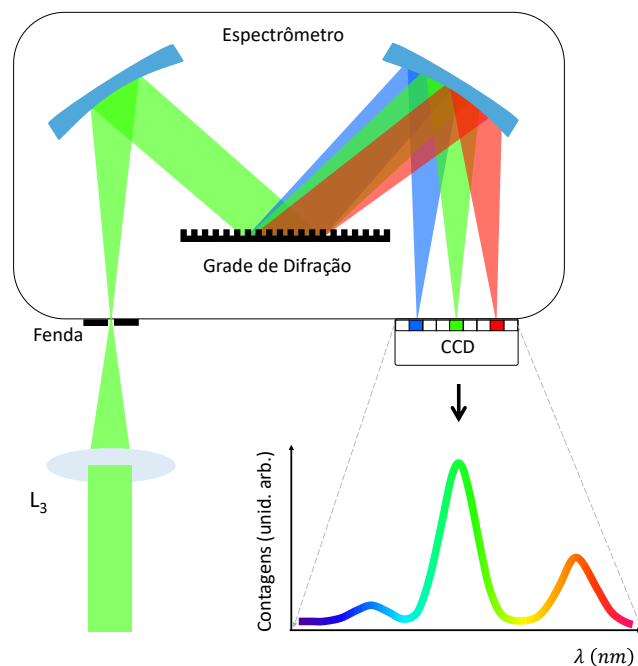


Figura 3.7: O Espectrômetro: o sinal coletado é focalizado pela lente L_3 na fenda do espectrômetro. Um espelho esférico côncavo colima o sinal direcionando-o a uma grade de difração que separa espacialmente os diferentes comprimentos de onda. Um segundo espelho côncavo focaliza cada componente espectral nos pixels de uma CCD linear. Por fim, um software converte a intensidade por pixel em intensidade por comprimento de onda, por meio dos cálculos para grade de difração [82].

de seu comprimento de onda λ (nm). A lente L_3 deve possuir a mesma distância focal do espectrômetro para propiciar uma maior eficiência na detecção. Utilizamos na montagem, em parte dos experimentos, um espectrômetro ANDOR, modelo Shamrock 303i, equipado com uma CCD modelo DU401-BR-DD, sendo substituído depois por um espectrômetro da Princeton, modelo ACTON SP2356.

Um típico espectro Raman que obtido da amostra de diamante utilizando a montagem ótica apresentada é mostrado na Figura 3.8. As larguras dos picos Raman serão determinadas basicamente pela largura do laser de excitação da amostra (Figura 3.3). Para valores de deslocamento Raman em torno de 0 cm^{-1} , mais precisamente entre -400 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (veja Figuras 3.6 e 3.8), o filtro *notch* bloqueia quase totalmente o sinal Rayleigh ($I \sim 0$). No espectro Raman Stokes, além das contagens de escuro da CCD, observamos um ruído de fundo correspondente à luminescência emitida pela amostra e pelo sistema, do qual fazem parte os elementos da montagem ótica (filtros, suporte de vidro da amostra, elementos óticos

do microscópio, dentre outros).

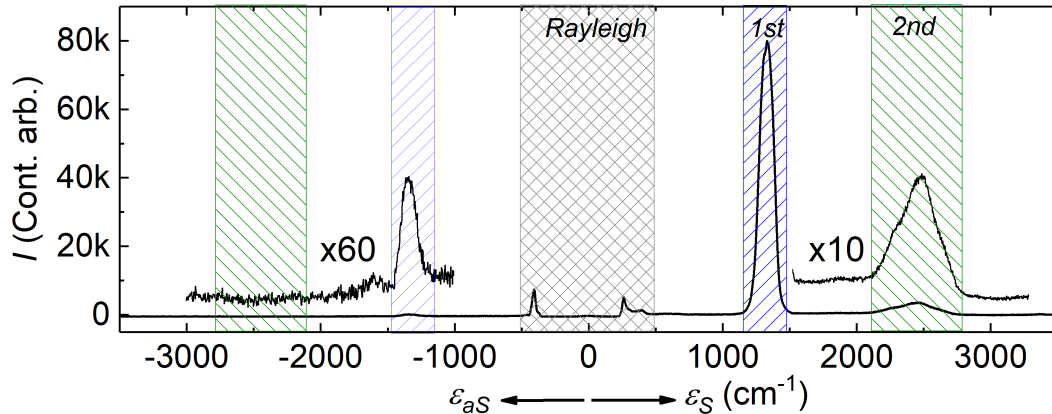


Figura 3.8: Espectro Raman do diamante utilizando o OPO em 633 nm como laser de excitação. As áreas hachuradas azul, verde e preto correspondem, respectivamente, às regiões do espectro equivalentes ao espalhamento Raman em primeira ordem, em segunda ordem, e ao espalhamento Rayleigh. $\epsilon_{aS,S}$ são os deslocamentos Raman anti-Stokes e Stokes. Enquanto a intensidade do espectro Raman anti-Stokes é multiplicado por 60x para tornar-se visível, o espalhamento Raman de segunda ordem Stokes é multiplicado por 10x para uma melhor visualização, estando seu equivalente no anti-Stokes abaixo do ruído.

Na sequência, partiremos para a apresentação do sistema de detecção da correlação entre as componentes Stokes e anti-Stokes, por meio do experimento de contagem em coincidência de fótons e determinação de $g_{S,aS}^2(0)$.

3.3 Sistema de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados temporalmente

Na investigação do processo SaS, o sinal Raman, após passar pela lente L_2 , é enviado a um filtro dicróico (Dic. Figura 3.9) que reflete o sinal anti-Stokes e transmite o sinal Stokes. Utilizamos um filtro dicróico da *Edmund Optics* com comprimento de onda de corte em 613 nm. Logo, excitando a amostra com o laser em 633 nm, todo espalhamento com comprimento de onda abaixo de 613 nm é refletido, enquanto comprimentos de onda acima de 613 nm são transmitidos pelo dicróico posicionado a 45° em relação a incidência do sinal Raman. Note que, nesta configuração, os fótons remanescentes do laser são transmitidos junto com o sinal Stokes. Esta configuração é preferível uma vez que o sinal Stokes é mais intenso que o anti-Stokes e, assim, a fuga de fótons do laser até o detector APD-S terá menos impacto sobre as

medidas .

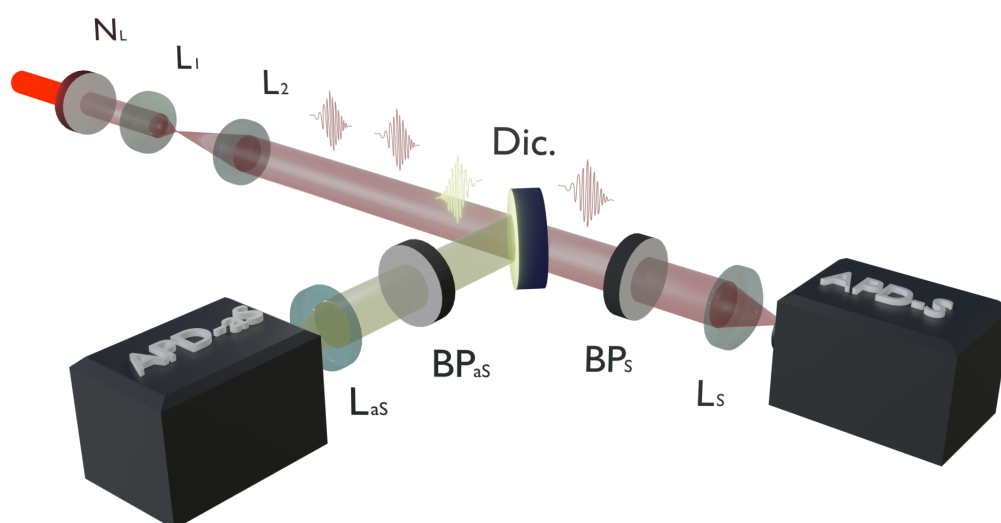


Figura 3.9: Montagem óptica para detecção em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes. N_L é um filtro *notch* centrado no comprimento de onda do laser. *Dic.* é um divisor de feixe dicróico. $BP_{S,aS}$ são filtros passa banda nos comprimentos de onda Stokes e anti-Stokes, respectivamente, e $L_{S,aS}$ são lentes acromáticas plano convexas que focalizam o sinal Raman nos respectivos APD's.

Após o dicróico, utilizamos um filtro de interferência passa banda (BP_S), centrado no comprimento de onda de detecção desejado para o sinal Stokes (λ_S), para seleccionar apenas o espalhamento Raman Stokes de frequência $\omega_S = \omega_L - \nu_q$, quando o objetivo é medir o espalhamento devido a um fônon de frequência ν_q . Enquanto para o sinal anti-Stokes refletido, utilizamos um outro filtro BP_{aS} , centrado em λ_{aS} , que transmite apenas os fótons anti-Stokes espalhados por fônons de mesma frequência daqueles que participam do processo Stokes, isto é, $\omega_{aS} = \omega_L + \nu_q$. Para o diamante, estudando o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes correlacionado referente ao processo de primeira ordem, onde $\nu_q = 1332 \text{ cm}^{-1}$, temos $1/\lambda_S = 14471,78 \text{ cm}^{-1}$ e $1/\lambda_{aS} = 17123,29 \text{ cm}^{-1}$, cujos comprimentos de onda são, respectivamente, $\lambda_S = 691,29 \text{ nm}$ e $\lambda_{aS} = 583,78 \text{ nm}$, considerando a excitação em 633 nm . Idealmente, as larguras $\Delta\lambda_{S,aS}$ dos filtros BP_S e BP_{aS} devem ser a mesma, sendo da mesma largura do pico Raman (correspondente às áreas hachuradas em azul na Figura 3.8). Assim, para cada fóton Stokes com deslocamento Raman ε_S transmitido por BP_S , teremos um sinal anti-Stokes com deslocamento Raman $\varepsilon_{aS} = -\varepsilon_S$ sendo transmitido por BP_{aS} , satisfazendo a relação de conservação de energia $2\hbar\omega_L = \hbar\omega_S + \hbar\omega_{aS}$.

O sinal Raman de interesse, pós selecionado pelos filtros de acordo com o espectro Raman observado da amostra, é então focalizado nos detectores (APDs) Stokes e anti-Stokes, respectivamente, pelas lentes plano convexas acromáticas L_S e L_{aS} de distâncias focais iguais a 30 mm (o que determina, basicamente, o tamanho do foco do sinal Raman nos detectores, que deve ser menor que as áreas de detecção dos APD's). Os contadores de fótons, APD's (do inglês *Avalanche Photodiodes*) são dispositivos de estado sólido que exploram o efeito fotoelétrico para converter luz em sinal elétrico. Aqui, utilizamos um modelo da *PicoQuant*, o APD MPD-050-CTE, Figura 3.10, que tem uma área de detecção de $50 \mu\text{m}$, um tempo de cegueira 83,7 ns, correspondente ao tempo mínimo entre duas detecções subsequentes. A taxa de contagem no escuro dos APD's é de 17 contagens por segundo (c/s), equivalente ao ruído das detecções. Desde de que esse APD detecta um fóton aproximadamente a cada 83,7 ns, com um tempo de resposta da ordem de picossegundos, ele pode atingir uma taxa máxima de contagem de $11,4 \times 10^6$ (c/s).



Figura 3.10: APD MPD-050-CTE. Imagem retirada da página de web do fornecedor: <https://www.picoquant.com/> em 24/07/2019

Após cada detecção de um fóton, o APD fica cego por um tempo fixo, denominado tempo de cegueira $T_{\text{tempo-morto}}$, o que causa uma divergência entre a taxa de detecção de fótons dos APD's e a real taxa de contagens de fótons. Considerando que N fótons são detectados em um tempo de medida T_{medida} relativamente longo, a real taxa de contagem de fótons é obtida descontando de T_{medida} o tempo total em que o detector ficou cego ao longo da medida. Esse tempo é obtido fazendo $N \times T_{\text{tempo-morto}}$. Consideramos R_{medida} a taxa de contagens observada no APD, isto é,

$$R_{\text{medida}} = \frac{N}{T_{\text{medida}}}. \quad (3.3)$$

Obtemos a taxa de contagem real (R_{real}) dada por

$$R_{\text{real}} = \frac{N}{T_{\text{medida}} - NT_{\text{tempo-morto}}} = \frac{R_{\text{medida}}}{1 - R_{\text{medida}}T_{\text{tempo-morto}}}. \quad (3.4)$$

Os APD's utilizados têm uma eficiência quântica máxima de 50% na detecção de fótons com comprimento de onda em 550 nm (veja Figura 3.11), ideal para a detecção do sinal anti-Stokes do espalhamento Raman quando o laser de excitação da amostra tem comprimento de onda em 633 nm. Para detecção dos fótons Stokes, a eficiência cai para aproximadamente 30% em torno 691 nm. A eficiência total de detecção do APD é um parâmetro que leva em consideração possíveis falhas na fotodetecção, tais como estatística de chegada no tempo de cegueira do APD, reflexões na superfície de detecção, além da eficiência quântica relacionada probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico para determinada energia dos fótons, obtida por meio das taxas de transições entre o estado inicial e final do elétron quando absorve um fóton [83].

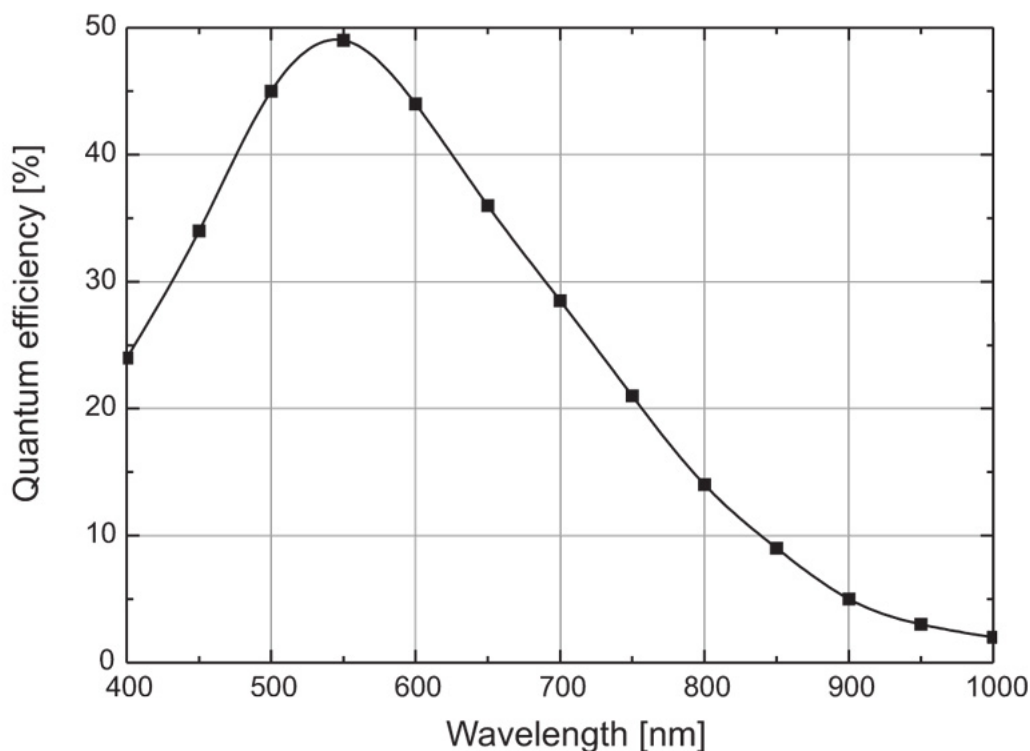


Figura 3.11: Eficiência do APD MPD-050-CTE, em função do comprimento de onda. Gráfico extraído da página de web do fornecedor: <https://www.picoquant.com/> em 24/07/2020

Após a absorção de um fóton, o APD produz um pulso elétrico com saídas do tipo NIM e TTL. O sinal TTL com uma amplitude de 3.5 V, possui largura temporal máxima de 250 picossegundos (ps) (largura à meia altura do pulso), relacionada ao tempo de resposta do detector. Enquanto o pulso NIM possui uma largura temporal de 50 (ps) e uma amplitude negativa de até -1 V. Os APD's Stokes e anti-Stokes são conectados ao correlacionador temporal PicoHarp 300, também da *PicoQuant*, que possui duas entradas, *Channel 0* e *Channel 1* (Figura 3.12) e que aceitam somente sinal negativo de até -1V, como é o caso da saída NIM dos APD's. Para usar a saída TTL, é necessária a utilização de um inversor e atenuador de sinal elétrico.



Figura 3.12: Correlacionador temporal PicoHarp 300. Imagem extraída da página de web do fornecedor: <https://www.picoquant.com/> em 24/07/2020

Os APDs são conectadas ao correlacionador temporal PicoHarp 300 por meio de cabos coaxiais de impedância de 50 Ω . Um dos APD's é conectado ao canal 0 por meio de um cabo coaxial de 1 metro, enquanto o outro APD é conectado ao canal 1 utilizando um cabo coaxial de aproximadamente 20 metros, o que gera um atraso no sinal de um APD em relação ao outro de aproximadamente 92 ns. Geralmente, o APD-S é conectado ao canal 0 e o APD-aS ao canal 1. No entanto não importa o canal que estejam conectados desde que o cabo maior esteja ligado sempre ao canal 1.

O PicoHarp 300 possui dois modos de operação, T2 e T3, cada um designado para um tipo específico de experimento. No modo de operação T2, que é usado para medidas de contagem em coincidência, nosso caso, ambos os sinais dos APD's são tratados funcionalmente de forma idêntica, sendo processados pelos mesmos circuitos eletrônicos. Os eventos relacionados aos tempos de detecção dos fótons em cada um dos APD's são tratados igualmente e gravados separadamente. Em cada caso, um registro de um evento que é gerado contém informações sobre o canal de onde veio (se de 1 ou 0) e o tempo de chegada do evento (tempo de detecção do fóton) com respeito ao tempo de início da medição total.

Em uma típica medida de coincidência de fótons, o correlacionador temporal determina o tempo decorrido entre duas detecções sucessivas em detectores distintos, analisando os sinais emitidos pelos APD's. Para isso, o PicoHarp 300 utiliza um circuito denominado *Time to Digital Converter* (TDC) em cada uma das entradas 0 e 1 (Figura 3.13). Eles trabalham de forma independente em cada canal de entrada e a partir da discriminação dos pulsos elétricos que chegam dos APDs, feita por um outro circuito denominado CFD (*Constant Fraction Discriminator*), o TDC registra o tempo de detecção de cada fóton em cada APD com uma resolução temporal de até 4 ps. Um histograma da diferença temporal entre os eventos associados ao canal 1 e ao canal 0 é obtido via subtração dos eventos registrados no canal 1 pelos eventos registrados no canal 0 ¹.

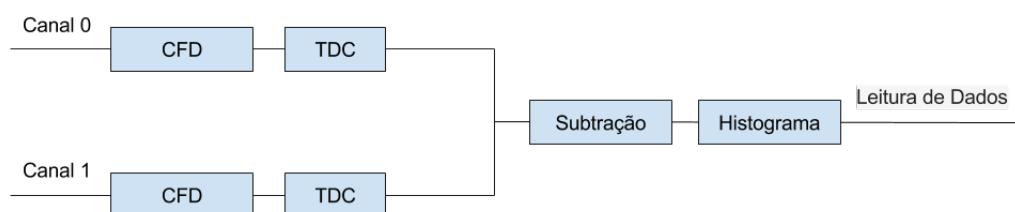


Figura 3.13: Esquema do circuito digital do PicoHarp 300 (imagem adaptada do manual de operação do Picoharp 300)

¹Informações extraídas do Manual do PicoHarp 300 e presentes na dissertação de mestrado [57]

3.3.1 Histograma de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes

O histograma fornecido pelo PicoHarp é um gráfico onde o eixo y representa o número de contagens de pares de fótons Stokes e anti-Stokes, em função da diferença de tempo entre os eventos de contagens únicas, $\Delta\tau = t_{Ch1} - t_{Ch0}$. No entanto, ele fornece somente valores positivos da diferença temporal, $\Delta\tau \geq 0$. Com o APD-S conectado ao canal 0 e o APD-aS ao canal 1, o Picoharp irá registrar eventos onde o fóton aS é sempre detectado depois do fóton S ($\Delta\tau = t_{aS} - t_S \geq 0$). No entanto, introduzindo um atraso temporal ao canal 1 de aproximadamente 92 ns, conseguimos registrar eventos onde o fóton aS pode ser gerado até 92 ns antes do fóton S, $\Delta\tau = t_{aS} - t_S \geq -92$ ns, e o tempo de $\Delta\tau = 92$ ns passa a representar os eventos que ocorrem simultaneamente. Se, erroneamente, o atraso for introduzido no canal 0, o Picoharp irá registrar apenas eventos coincidentes para $\Delta\tau = t_{Ch1} - t_{Ch0} \geq 92$ ns, pois mesmo com os fótons sendo detectados simultaneamente, o sinal do APD-S só irá chegar ao correlacionador 92 ns depois do sinal do APD-aS, resultando em valores de $\Delta\tau < 0$ não registrados e, portanto, não seríamos capazes de medir o processo SaS.

No PicoHarp 300 as detecções em coincidência não são baseadas no processo *Start-Stop*, tanto o sinal do canal 0 quanto do canal 1 são tratados de forma idêntica, sem diferenciação. Caso outro correlacionador temporal funcione em um modelo de detecção em coincidência baseado no processo *Start-Stop*, com o sinal de um dos canais sendo discriminado como sinal de início do contador temporal e o sinal do outro canal indicando o fim, idealmente, conectasse o APD-aS no canal de início (*Start*) do contador e o APD-S no canal que para (*Stop*) o contador, desde de que a janela temporal de coincidência seja maior que o tempo de vida do fônon, assim, uma vez que o sinal aS é menos intenso, teremos uma menor probabilidade de acionamento do contador reduzindo as detecções acidentais. Caso a janela de coincidência temporal seja menor que o tempo de vida do fônon, o sinal Stokes deve sempre iniciar o contador, uma vez que é o fônon produzido no processo S que participa do processo aS, gerando o par correlacionado SaS. Logo, dentro de uma janela temporal inferior ao tempo de vida do fônon, o fóton S será sempre gerado antes do fóton aS.

Em um típico experimento de contagem em coincidência de fótons, estudando uma amostra de diamante (Type IIac Diacell design(100) oriented), investigamos o processo SaS real

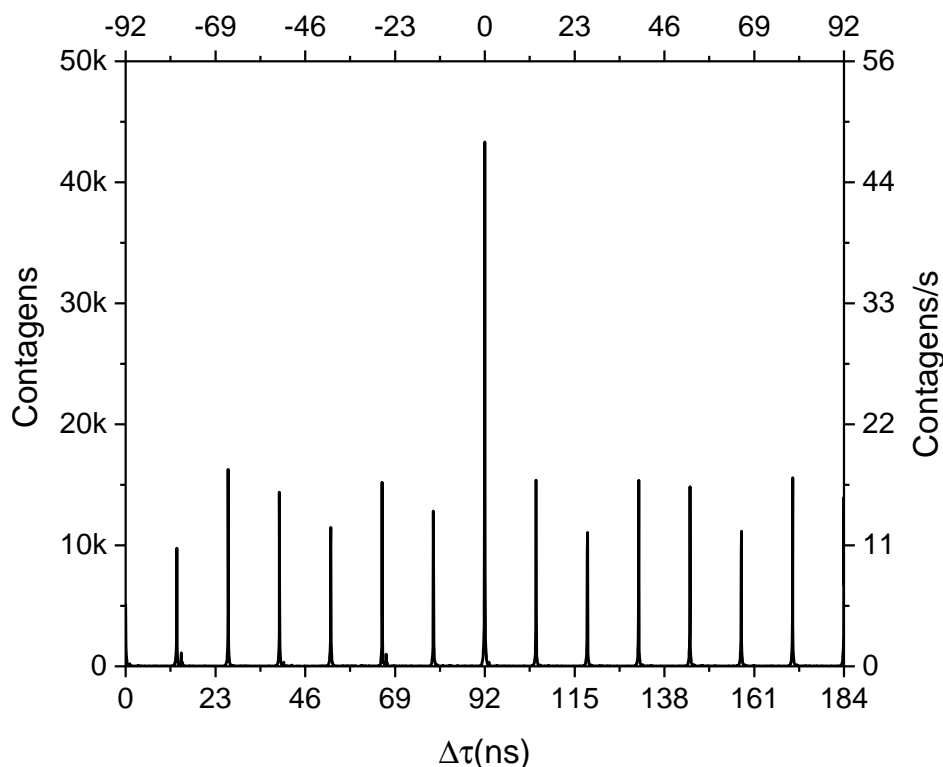


Figura 3.14: Histograma de contagem em coincidência de fótons S e aS para o diamante referente ao modo $\nu_q = 1332 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta\tau$ corresponde à diferença temporal entre a chegada do sinal anti-Stokes e Stokes ao PicoHarp 300. Enquanto o eixo inferior corresponde à diferença entre o tempo de chegada do sinal dos APD's no correlacionador, o eixo superior indica os tempos de detecção relativos dos fótons nos APD's. O pico em torno de 92 ns corresponde a detecção em coincidência nos APD's.

referente ao fônon em 1332 cm^{-1} . Para isso, excitamos a amostra com o laser OPO em 633 nm e, na ausência de um filtro único centrado em $\lambda_S = 691,29 \text{ nm}$ e outro em $\lambda_{aS} = 583,78 \text{ nm}$, combinamos dois filtros passa banda (dois para o Stokes e dois para o anti-Stokes) para formar uma banda de transmissão o mais simétrica possível, em torno dos respectivos comprimentos desejados. Utilizamos os filtros da *Semrock*, $BP_S = \text{FF01-681/24} + \text{FF01-700/13}$ e $BP_{aS} = \text{FF01-575/15} + \text{FF01-600/37}$ para filtrar, respectivamente, o sinal Raman Stokes e anti-Stokes que chegam nos APDs. A Figura 3.15 mostra a faixa de transmissão da combinação de filtro utilizados em cada APD. O sinal que é transmitido para cada um dos APD's, neste caso, corresponde à interseção entre as bandas de transmissão de cada par de filtros utilizados, correspondente às áreas hachuradas na Figura 3.15. A área hachurada vermelha corresponde ao sinal que chega no APD-aS e a área hachurada azul ao sinal enviado ao APD-S.

Com uma potência média do laser de 20 mW chegando na amostra, e utilizando um filtro espacial composto de um *pinhole* de 100 μm posicionado entre as lentes L_1 e L_2 , obtemos o histograma da Figura 3.14. A utilização do filtro espacial resulta na diminuição das contagens acidentais, devido ao bloqueio do sinal Raman que não seja proveniente da região focal das objetivas (na dissertação [57] é reportada uma análise comparativa entre dois experimentos com e sem o filtro espacial). As contagens nos APD's giram em torno de 5 kHz para o APD-aS e 700 kHz para o APD-S. Como a amostra é excitada por um pulso de laser a cada 13,2 ns, o sinal Raman é observado também na mesma taxa, a cada 13,2 ns. Assim, a detecção temporal em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes resulta em um histograma com picos igualmente espaçados temporalmente de 13,2 ns (equivalente à taxa de repetição do OPO).

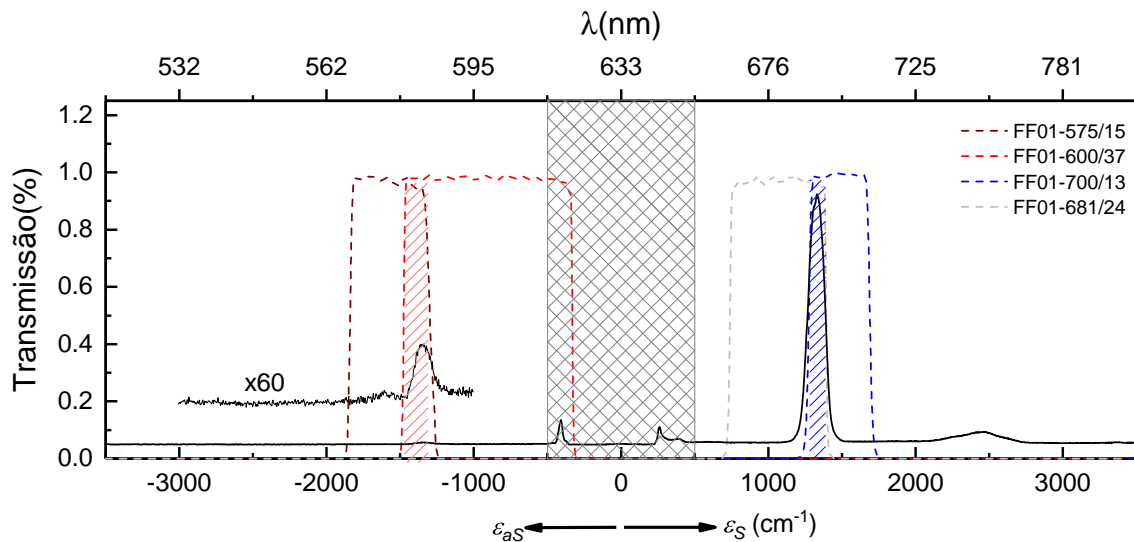


Figura 3.15: Espectro de transmissão dos filtros passa-banda $BP_S = \text{FF01-681/24} + \text{FF01-700/13}$ e $BP_{aS} = \text{FF01-575/15} + \text{FF01-600/37}$, utilizados para estudar o processo SaS no diamante, referente ao fônon em 1332 cm^{-1} e usando o laser de excitação em 633 nm . Os sinais Raman Stokes e anti-Stokes analisados no experimento de contagem em coincidência, correspondem às áreas hachuradas. Os dados de transmissão dos filtros foram extraídos do site da *Semrock* <https://www.semrock.com/> em 24/07/2020.

Descontando o atraso no sinal do APD anti-Stokes (subtração dos 92 ns), convertemos a escala $\Delta\tau$ para o tempo relativo de detecção dos fótons nos APD's (eixo superior da Figura 3.14). O PicoHarp trabalha com uma resolução temporal entre 4 ps e 512 ps, duas ordens de grandeza maior do que a largura do pulso do laser ($\approx 200 \text{ fs}$). Assim, o pico central em $\Delta\tau = 0$ (Fig.3.16-(a)) referente à detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes no mesmo tempo,

$t_1 = t_2$ (aqui, considerando a correção de 92 ns), dentro da janela de detecção do PicoHarp, representa a ocorrência dos processo S e aS dentro de um mesmo pulso do laser. O picos de coincidência para valores negativos de $\Delta\tau$ correspondem à ocorrência primeiro do processo anti-Stokes seguido do espalhamento Stokes. Se o processo aS ocorre no primeiro pulso e o processo S ocorre no pulso seguinte, teremos então uma coincidência em -13,2 ns (Fig.3.16-(c)). Caso o processo S ocorra no terceiro pulso que chega a amostra, após a detecção do processo aS, teremos um pico em -26,4 ns e assim sucessivamente. Já os valores de $\Delta\tau > 0$ representam a detecção primeiro do processo Stokes seguido do anti-Stokes (Fig.3.16-(b)).

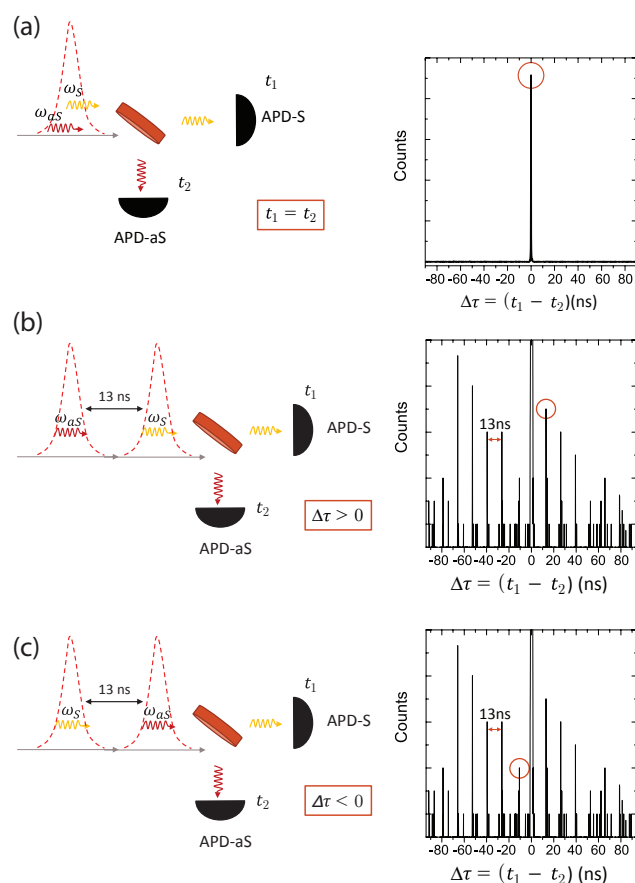


Figura 3.16: Esquema explicando a formação dos picos de coincidência em (a) $\Delta\tau = 0$, (b) $\Delta\tau = 13,2 \text{ ns}$ e (c) $\Delta\tau = -13,2 \text{ ns}$. À esquerda de cada histograma temos um esquema dos pulsos de onde cada fóton S e aS são detectados. t_1 e t_2 correspondem, respectivamente, ao tempo de chegada dos fótons Stokes no APD-S e do fótons aS no APD-aS. Figura retirada do material suplementar da artigo [84], publicado com alguns resultados desta tese.

Como o tempo de vida do fônon é da ordem de ps, os fótons S e aS que são detectados em $\Delta\tau \neq 0$ correspondem a processos Stokes e anti-Stokes independentes e descorrelacionados.

Já o pico em $\Delta\tau = 0$ pode representar a criação do par de fótons SaS correlacionados, apesar de coincidências devidas à existência dos processos S e aS descorrelacionado no mesmo pulso do laser também poderem contribuir para as contagens em 0. No entanto, as detecções dos fótons Stokes e anti-Stokes descorrelacionados são acidentais. A probabilidade de detecção em coincidência destes é a mesma para qualquer valor de $\Delta\tau$, inclusive para $\Delta\tau = 0$ e, portanto, um pico pronunciado em $\Delta\tau = 0$ em comparação com os demais picos em $\Delta\tau \neq 0$ irá representar a ocorrência do processo SaS. A comprovação da observação do fenômeno será obtida somente mediante o cálculo, a partir do histograma, do valor de $g_{S,aS}^2(0)$ e verificação da violação da desigualdade $g_{S,aS}^{(2)}(\tau) \leq \sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)}$ ou $g_{S,aS}^{(2)}(\tau) \leq 2$, devido à estatística clássica térmica dos campos Stokes e anti-Stokes não correlacionados.

3.4 Teoria quântica da fotodeteção

Para entender a obtenção de $g_{S,aS}^2(0)$ a partir do histograma de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes (Figura 3.14), devemos introduzir brevemente a teoria da fotodeteção que se encontra discutida diversos livros textos de ótica quântica [71, 83, 85] e fornece a conexão entre as propriedades quânticas dos campos da radiação e a medida de quantidades clássicas como a fotocorrente gerada pelo APD.

Em sua essência, um fotodetector consiste na probabilidade de ionização de um átomo devido a absorção de um fóton. Após a ionização, os fotoelétrons são amplificados em um tempo extremamente curto (da ordem de ns) resultando em um pulso elétrico em escala macroscópica que é mensurável pela eletrônica dos equipamentos de medida. Aqui, utilizamos um APD (fotodiodo de avalanche) para geração e amplificação do sinal elétrico, cujo pulso elétrico tem uma duração de 50 ps. Entre a emissão de um pulso e a subsequente detecção de um outro fóton, existe um tempo de cegueira do detector em que este é preparado para uma nova detecção, o que limita o número máximo de contagens por segundo do APD. Assim, a detecção de fótons pelo APD corresponde à contagem de cada pulso fotoelétrico.

A probabilidade de ionização do átomo, associada à absorção de um fóton, pode ser calculada via primeira ordem da teoria de perturbação dependente do tempo como descrito a

seguir, considerando o hamiltoniano que descreve o sistema átomo mais radiação como sendo

$$H = H_0 + V, \quad (3.5)$$

onde

$$H_0 = H_{at} + H_{em} \quad (3.6)$$

é o hamiltoniano do sistema não perturbado, dado pela soma dos hamiltonianos do átomo (H_{at}) e do campo eletromagnético (H_{em}). A interação, V , da radiação com a matéria é dada pela interação de dipolo elétrico, sendo descrita por

$$V = \hat{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{E}} \quad (3.7)$$

onde $\hat{\mathbf{D}}$ é o operador momento de dipolo do átomo e $\hat{\mathbf{E}}$ é o operador campo elétrico.

No formalismo de interação, considerando $|\Psi_I(0)\rangle$ auto-estado de H_0 , o estado perturbado $|\Psi_I(t)\rangle$, será dado, em primeira ordem da teoria de perturbação dependente do tempo, por:

$$|\Psi_I(t)\rangle \approx |\Psi_I(0)\rangle + (i\hbar)^{-1} \int_0^t V_I(t') dt' |\Psi_I(0)\rangle. \quad (3.8)$$

Considerando $|a\rangle$ e $|b\rangle$ auto-estados do átomo (H_{at}) e $|\psi(t)\rangle$ um auto-estado do campo (H_{em}) e assumindo que em $t=0$ o sistema está em um estado não correlacionado com o campo, podemos escrever o estado inicial do sistema como

$$|\Psi_I(0)\rangle = |a\rangle \otimes |\psi_i\rangle \equiv |a; \psi_i\rangle, \quad (3.9)$$

onde $|\psi_i(t)\rangle$ é um estado arbitrário do campo eletromagnético. Considerando, $|b; \psi_f\rangle \equiv |b\rangle \otimes |\psi_f\rangle$ um possível estado final do sistema, ortogonal a $|\Psi_I(0)\rangle$, a amplitude de transição do estado $|\Psi_I(t)\rangle$ para um estado final $|b; \psi_f\rangle$ será dada por

$$\begin{aligned} \langle b; \psi_f | \Psi_I(t) \rangle &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t \langle b; \psi_f | V_I(t') | a; \psi_i \rangle dt' \\ &= -(i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i\omega_{ba}t'} \langle b | \hat{D} | a \rangle \cdot \langle \psi_f | \hat{E}(t') | \psi_i \rangle dt', \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde $\langle b|\hat{\mathbf{D}}|a\rangle$ é o elemento de matriz do operador de dipolo do átomo na representação de Schrodinger. Aqui, definimos $\omega_{ba} = \omega_b - \omega_a$, com $\omega_{a,b} = E_{a,b}/\hbar$, sendo $E_{a,b}$ as energias dos auto-estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ do átomo .

Já o campo elétrico pode ser escrito como uma soma de funções modos, $\mathbf{u}_m(\mathbf{x})$ [71], representando os modos do campo,

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \sum_m f_m(t) \mathbf{u}_m(\mathbf{x}). \quad (3.11)$$

Como $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ deve ser solução da equação de onda,

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (3.12)$$

podemos separar a parte espacial de $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ de sua parte temporal. Assim, $f_m(t)$ deve satisfazer a equação

$$\frac{d^2}{dt^2} f_m(t) + c^2 k_m^2 f_m(t) = 0 \quad (3.13)$$

com $\omega_m = ck_m$, enquanto $\mathbf{u}_m(\mathbf{x})$ corresponde à solução da parte espacial da equação de onda para o campo elétrico, sendo autofunções da equação de Helmholtz [71]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) &= -k_m^2 \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) \\ \nabla \cdot \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) &= 0 \\ \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) &= 0, \text{ sobre qualquer superfície condutora.} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Assim, quando quantizamos o campo elétrico, ele pode ser dividido em duas partes: $\hat{\mathbf{E}}(t) = \hat{\mathbf{E}}^{(-)}(t) + \hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t)$, denominadas de frequência positiva, $\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t)$, e de frequência negativa $\hat{\mathbf{E}}^{(-)}(t)$ [71], onde

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}^{(-)}(t) &= \sum_m (2\pi\hbar\omega_m)^{1/2} \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) a_m^\dagger e^{i\omega_m t} \\ \hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t) &= \sum_m (2\pi\hbar\omega_m)^{1/2} \mathbf{u}_m(\mathbf{x}) a_m e^{-i\omega_m t}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

A parte positiva, $\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t)$, contém os operadores aniquilação a_m , enquanto a parte $\hat{\mathbf{E}}^{(-)}(t)$, contém os operadores criação a_m^\dagger . Intuitivamente, considerando que o átomo está no estado fundamental, é razoável assumir que ele pode apenas absorver radiação, aniquilando um fóton,

e não podendo emitir luz. Logo, podemos levar em consideração que apenas as componentes de frequências positivas do operador $\hat{\mathbf{E}}(t)$ contribuem significativamente com a transição $\langle b; \psi_f | \Psi_I(t) \rangle$, logo,

$$\langle b; \psi_f | \Psi_I(t) \rangle = -(i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i\omega_{ba}t'} \sum_{\nu=1}^3 \langle b | D_\nu | a \rangle \langle \psi_f | E_\nu^{(+)}(t') | \psi_i \rangle dt', \quad (3.16)$$

com a soma em ν sendo nas componentes do campo. O módulo quadrado da Equação 3.16 fornece a taxa de transição do estado $|\Psi_I(t)\rangle$ do sistemas (átomo + radiação), para o estado $|b; \psi_f\rangle$. Considerando que o átomo tem apenas dois níveis $|a\rangle$ e $|b\rangle$, ele funciona como um detector de radiação de frequência em torno de $\omega_{ba} = \omega_b - \omega_a$. Observamos que a detecção de um fóton com frequência $\omega_m = \omega_{ba}$ indica que o átomo está no estado ionizado $|b\rangle$, mas não nos revela o estado da radiação.

Desde que $M(b)$ seja a probabilidade de o elétron excitado para o estado $|b\rangle$ ser registrado pelo aparato experimental, que está relacionado aos circuitos eletrônicos dos contadores de fótons, então a probabilidade em um tempo t de termos a detecção de um fóton de frequência $\omega_m = \omega_{ba}$ é dada pela multiplicação de $M(b)$ pela probabilidade de transição $|\langle b; \psi_f | \Psi_I(t) \rangle|^2$,

$$P_b(t) = M(b) \sum_f |\langle b; \psi_f | \Psi_I(t) \rangle|^2, \quad (3.17)$$

onde somamos sobre os estados do campo, pois não temos informações a respeito destes. Quando consideramos um detector de banda larga, isto é, agora o material não terá somente dois níveis, mas um contínuo de estados, onde $n(\varepsilon_b)$ fornece a densidade de estados energia $\varepsilon_b = \varepsilon_a + \hbar\omega_{ba}$ disponíveis para que o elétron sofra a transição, a probabilidade de detecção de um fóton será dada por

$$P(t) = \int P_b(t) n(\varepsilon_b) d\varepsilon_b. \quad (3.18)$$

Substituindo a Equação 3.16 em 3.17, e depois em 3.18, podemos escrever $P(t)$ como

$$P(t) = \int_0^t \int_0^t \sum_\mu \sum_\nu \mathfrak{S}_{\nu\mu}(t' - t'') \langle E_\mu^{(-)}(t'') E_\nu^{(+)}(t') \rangle dt' dt'', \quad (3.19)$$

onde

$$\mathfrak{S}_{\nu\mu}(t' - t'') = \int M(b) \hbar^{-2} \langle b | D_\nu | a \rangle \langle b | D_\mu | a \rangle^* e^{i\omega_{ba}(t' - t'')} n(\varepsilon_b) d\varepsilon_b \quad (3.20)$$

é a função sensibilidade do detector, relacionada à eficiência de detecção em função do comprimento de onda do fóton. A partir da Equação 3.19, observamos que a fotodeteção está relacionada à função de correlação de primeira ordem dos campos da radiação, $G_{\mu,\nu}^{(1)}(t't'')$. Considerando ρ_{em} o operador de estados do campo eletromagnético, $G_{\mu,\nu}^{(1)}(t't'')$ é definida em termos das componentes de frequência positiva e negativa do campo elétrico, como

$$G_{\mu,\nu}^{(1)}(t't'') \equiv \langle E_\mu^{(-)}(t'') E_\nu^{(+)}(t') \rangle \equiv \text{Tr} \left\{ \rho_{em} E_\mu^{(-)}(t'') E_\nu^{(+)}(t') \right\}. \quad (3.21)$$

ou

$$G^{(1)}(t't'') \equiv \langle \mathbf{E}^{(-)}(t'') \mathbf{E}^{(+)}(t') \rangle \quad (3.22)$$

sendo obtida a partir da taxa de contagem de fótons únicos ($R^{(1)}(t) = dP^{(1)}(t)/dt$) em um detector,

$$R^{(1)}(t) = \mathfrak{S} G^{(1)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t). \quad (3.23)$$

Quando analisamos o experimento de coincidência de fótons, onde investigamos o processo SaS, podemos mostrar que a probabilidade de detecção de dois fótons nas posições e tempos (\mathbf{r}_1, t_1) e em (\mathbf{r}_2, t_2) , dentro do intervalo de tempo (t_0, t) , é diretamente proporcional à função correlação de segunda ordem dos campos [83], isto é,

$$p(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt'_2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \mathfrak{S}_1(t_1 - t'_1) \mathfrak{S}_2(t_2 - t'_2) \times G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t'_1, \mathbf{r}_2, t'_2; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2), \quad (3.24)$$

onde \mathfrak{S}_1 e \mathfrak{S}_2 são as funções sensibilidade dos fotodetectores 1 e 2 respectivamente, relacionadas às respectivas eficiências na detecções dos fótons, sendo $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t'_1, \mathbf{r}_2, t'_2; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2)$ definida como [86]

$$\langle E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t'_1) E^{(-)}(\mathbf{r}_2, t'_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle. \quad (3.25)$$

Assim, a probabilidade de que tenhamos uma detecção no APD-1 e no APD-2, no intervalo

de tempo $(t_1, t_1 + dt_1)$ e $(t_2, t_2 + dt_2)$, respectivamente, é dada por;

$$p^{(2)}(t_1, t_2) dt_1 dt_2 = \mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}_2 G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) dt_1 dt_2 \quad (3.26)$$

Considerando que o sinal detectado no tempo t_i chega ao correlacionador em um tempo $t_i + T_i$, onde T_i é o tempo de trânsito do sinal entre o APD- i e o correlacionador, a condição para que ocorra coincidência entre os detectores 1 e 2 é que

$$|(t_2 + T_2) - (t_1 + T_1)| < T_{\text{gate}}, \quad (3.27)$$

onde T_{gate} é a janela de coincidência do correlacionador temporal. Assim, quando olhamos para a taxa de contagem em coincidência, $R^{(2)} = dP^{(2)}(t)/dt$, obtemos

$$\begin{aligned} R^{(2)} &= \int_{T_{12}}^{T_{12}+T_{\text{gate}}} d\tau p^{(2)}(t_1, t_1 + \tau) \\ &= \mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}_2 \int_{T_{12}}^{T_{12}+T_{\text{gate}}} d\tau G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_1 + \tau; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_1 + \tau), \end{aligned} \quad (3.28)$$

sendo $T_{12} = T_1 - T_2$ o deslocamento temporal entre os dois detectores.

3.4.1 Probabilidades de detecção e a função correlação dos campos Stokes e anti-Stokes

No experimento de contagem em coincidência de fótons Stokes e anti-Stokes, a probabilidade de detecção de um fóton aS no APD-aS durante um intervalo de tempo T , finito, pode ser escrita como

$$P_{aS} = \int_T p_{aS}(t) dt = \mathfrak{S}_{aS} \int_T dt \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t) \rangle. \quad (3.29)$$

Com a taxa de contagem de fótons no APD-aS, (R_{aS}) , sendo dada por

$$R_{aS} = \frac{dP_{aS}}{dt} = \mathfrak{S}_{aS} \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t) \rangle. \quad (3.30)$$

Assim, podemos estimar o número de fótons aS (N_{aS}) registrado no em um tempo T , por meio da probabilidade de detecção de um fóton aS, isto é,

$$N_{aS} = C_0 P_{aS} = \eta_{aS} \int_T dt \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t) \rangle, \quad (3.31)$$

onde, como $\langle \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(+)}(t) \rangle$ está relacionado ao valor esperado do número de fótons de determinado modo aS do campo, a constante η_{aS} fornece a eficiência de detecção dos fótons, contabilizada a partir do número de fótons com frequência ω_{aS} que chega no fotodetector em um certo intervalo de tempo, e o número de pulsos que são registrados no contador, no mesmo intervalo de tempo, contabilizando assim a eficiência da detecção. C_0 é uma constante [87]. O mesmo raciocínio vale para o APD-S,

$$R_S = \frac{dP_S}{dt} = \mathfrak{S}_S \langle \hat{E}_S^{(-)}(t) \hat{E}_S^{(+)}(t) \rangle. \quad (3.32)$$

Quando olhamos para as detecções em coincidência, a probabilidade conjunta de detecção em um tempo T de um fóton Stokes no APD-S e um fóton anti-Stokes no APD-aS é dada por

$$\begin{aligned} \int_T p_{S,aS}(t', t'') dt' dt'' &= \\ &= \mathfrak{S}_S \mathfrak{S}_{aS} \int_T \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t'') \hat{E}_S^{(-)}(t') \hat{E}_S^{(+)}(t') \hat{E}_{aS}^{(+)}(t'') \rangle dt' dt''. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Fazendo $t'' = t' + \tau$, obtemos a taxa detecção em coincidência entre os fótons S-aS, $R_{S,aS}$, que é diretamente proporcional à função correlação de segunda ordem, isto é,

$$R_{S,aS}(t) \equiv \mathfrak{S}_S \mathfrak{S}_{aS} \int_{T_R} \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t + \tau) \hat{E}_S^{(-)}(t) \hat{E}_S^{(+)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t + \tau) \rangle d\tau, \quad (3.34)$$

onde T_R é a janela de coincidência do correlacionador temporal (ver Figura 3.17).

Para os processos correlacionados, a probabilidade de detecção conjunta de um fóton Stokes em um tempo t' em um intervalo de tempo $\Delta t'$ e um fóton anti-Stokes em um tempo t'' no intervalo $\Delta t''$ pode se escrita como

$$p_{S,aS}(t', t'') \Delta t' \Delta t'' = \eta_{aS} \eta_S \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t'') \hat{E}_S^{(-)}(t') \hat{E}_S^{(+)}(t') \hat{E}_{aS}^{(+)}(t'') \rangle \Delta t' \Delta t''. \quad (3.35)$$

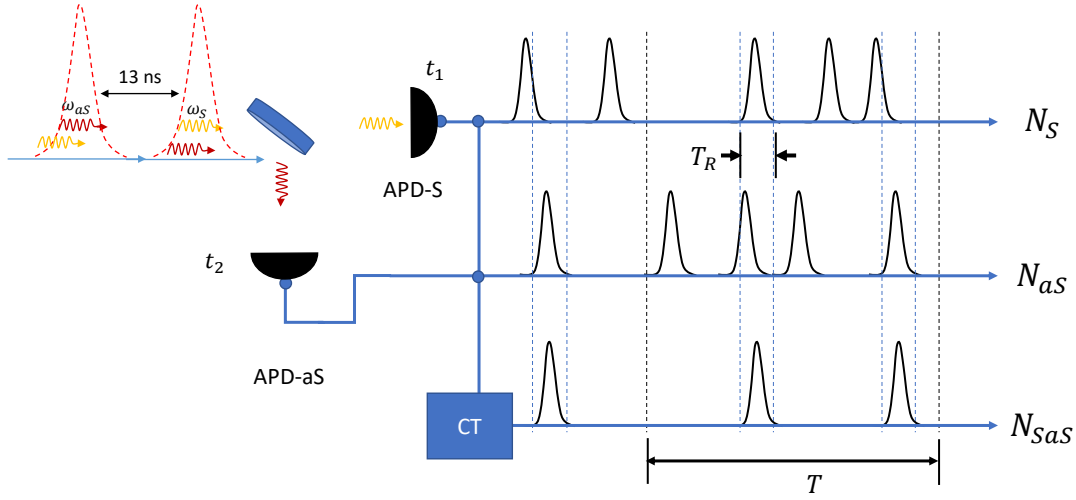


Figura 3.17: Esquema explicando a medida de contagem em coincidência. Ao lado esquerdo temos o esquema de detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes nos APD's. À direita, mostramos a leitura realizada e a correlação temporal entre os pulsos dos dois APDs. Uma coincidência é computada ao longo de uma medida de longa duração, T , quando existe alguma sobreposição temporal, dentro de uma janela T_R , entre os pulsos emitidos pelos fotodetectores. Figura adaptada da referência [87].

Contudo, durante o experimento de contagem em coincidência registramos também eventos que são completamente descorrelacionados, gerando coincidências acidentais. É o caso dos processos anti-Stokes mediados por fônons térmicos, os principais responsáveis pela alta taxa de contagem dos APD's. A taxa R_{ac} de coincidências acidentais pode ser obtida através das taxas de contagens individuais R_S e R_{aS} dos respectivos fotodetectores [87].

Para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes independentes e descorrelacionados, a densidade de probabilidade de detecção, relacionada às coincidências acidentais, será $p_{S,aS}(t',t'') = p_S(t')p_{aS}(t'')$, e a probabilidade de detecções de uma coincidência acidental é obtida via

$$\begin{aligned} p_{S,aS}(t',t'')\Delta t'\Delta t'' &= p_S(t')p_{aS}(t'')\Delta t'\Delta t'' \\ &= \eta_S \langle \hat{E}_S^{(-)}(t')\hat{E}_S^{(+)}(t') \rangle \eta_{aS} \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t'')\hat{E}_{aS}^{(+)}(t'') \rangle \Delta t'\Delta t''. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Quando dividimos a equação 3.35 pela expressão 3.36 mostramos que a função correlação de segunda ordem normalizada, $g_{S,aS}^2(t',t'')$, está relacionada à probabilidade de detecção em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes, normalizada pela probabilidade de detecção em

coincidências acidentais devidas aos processos descorrelacionados, isto é,

$$g_{S,aS}^2(t',t'') \equiv \frac{\langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t'') \hat{E}_S^{(-)}(t') \hat{E}_S^{(+)}(t') \hat{E}_{aS}^{(+)}(t'') \rangle}{\langle \hat{E}_S^{(-)}(t') \hat{E}_S^{(+)}(t') \rangle \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t'') \hat{E}_{aS}^{(+)}(t'') \rangle} = \frac{P_{SaS}(t',t'')}{P_S(t')P_{aS}(t'')}. \quad (3.37)$$

Uma vez que para campos estacionários, $g_{S,aS}^2(t',t'')$ depende apenas da diferença temporal $t' - t'' = \tau$, podemos escrever $g_{S,aS}^2(t',t'') = g_{S,aS}^2(\tau)$. Assim, olhando somente para os fótons Stokes e anti-Stokes que são detectados em um mesmo tempo nos dois APD's, $t' = t'' = t$ sendo $\tau = 0$, estaremos interessados nos valores de $g_{S,aS}^2(0)$ dados por

$$g_{S,aS}^2(0) = \frac{\langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t) \hat{E}_S^{(-)}(t) \hat{E}_S^{(+)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t) \rangle}{\langle \hat{E}_S^{(-)}(t) \hat{E}_S^{(+)}(t) \rangle \langle \hat{E}_{aS}^{(-)}(t) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t) \rangle} = \frac{P_{SaS}}{P_S P_{aS}}. \quad (3.38)$$

onde $P_{SaS} = P(aS \cap S)$ é a probabilidade conjunta de detecção de um fóton aS em um tempo t dado a detecção de um fóton S no mesmo tempo t . $P_S = P(S)$ e $P_{aS} = P(aS)$ são, respectivamente, as probabilidades, independentes, de detecção de um fóton Stokes no APD-S e de um fóton anti-Stokes no APD-aS. Podemos assim, estimar o valor da função de correlação de segunda ordem normalizada dos campos Stokes e anti-Stokes a partir da razão entre a taxa de coincidências reais, R_{SaS} , e a taxa de coincidências acidentais, R_{ac} ;

$$g_{S,aS}^2(0) \approx \frac{R_{SaS}}{R_{ac}}. \quad (3.39)$$

com R_{ac} determinada a partir das taxas de contagens dos APD's, R_{aS} e R_S [87];

$$R_{ac} = \int_{T_R} R_A(t) R_B(t + \tau) d\tau. \quad (3.40)$$

Com a utilização de lasers pulsados, podemos obter R_{SaS} e R_{ac} a partir do histograma 3.14 [88]. De imediato, R_{SaS} é obtido pelo número de coincidência em $\Delta\tau = 0$, que fornece o número de pares de fótons SaS, N_{SaS} , dividido pelo tempo de medida, ou de aquisição do histograma, T_{medida} . Já os outros picos em $\Delta\tau \neq 0$ correspondem às detecções em coincidência acidentais. E em média, esperamos que a probabilidade de detecção de um par de fótons Stokes e anti-Stokes descorrelacionados, com o fóton Stokes sendo detectado em um tempo t_0 (pulso

0 do laser) e o fóton aS detectado em um tempo $(t_0 + \Gamma_L^{-1}i)$ (pertencente ao i -ésimo pulso) seja a mesma, independente da diferença de tempo, inclusive para $\Delta\tau = 0$. Logo, podemos estimar a taxa coincidências acidentais R_{ac} a partir da média dos picos de coincidência em $\Delta\tau \neq 0$, dividido por T_{medida} . Γ_L é a taxa de repetição do laser pulsado. Seja M_i o número de coincidências do i -ésimo pico do histograma, equivalente à detecção em coincidência para $\Delta\tau = 1/\Gamma_L i$, com Γ_L^{-1} correspondente à distância entre os picos do histograma. Para $i = 0$, temos $M_0 = N_{SaS}$. Sendo $N_p = 2n_p$ o número de picos do histograma, e \overline{M} a média dos picos para $\Delta\tau \neq 0$ (definida pelos colchetes da Equação 3.41), definimos as taxas R_{ac} e R_{SaS} , respectivamente, pelas equações

$$R_{ac} \equiv \frac{1}{T_{medida}} \left[\sum_{\substack{i \neq 0 \\ i=-n_p}}^{n_p} \frac{M_i}{N_p} \right] = \frac{\overline{M}}{T_{medida}} \quad (3.41)$$

$$R_{SaS} \equiv \frac{N_{SaS}}{T_{medida}}. \quad (3.42)$$

Portanto,

$$g_{S,aS}^2(0) \equiv \frac{N_{SaS}}{\overline{M}} \quad (3.43)$$

Como exemplo, o valor de $g_{S,aS}^2(0)$ obtido a partir do histograma 3.14, onde $N_p = 12$, é

$$g_{S,aS}^2(0) \equiv \frac{N_{SaS}}{\overline{M}} = \frac{43.321}{13.582,08} \approx 3,2 \quad (3.44)$$

A partir da definição 3.43, considerado os respectivos histogramas para o cálculo de $g_{S,S}^2(0)$ e $g_{aS,aS}^2(0)$, podemos reescrever a desigualdade de $\left[g_{S,aS}^2(0) \right]^2 \leq g_{S,S}^2(0) g_{aS,aS}^2(0)$ em termos das coincidências \overline{M} , $\overline{M}_{S,S}$, $\overline{M}_{aS,aS}$, N_{SaS} , $N_{aS,aS}$, $N_{S,S}$,

$$\left[\frac{N_{SaS}}{\overline{M}} \right]^2 \leq \frac{N_{S,S}}{\overline{M}_{S,S}} \frac{N_{aS,aS}}{\overline{M}_{aS,aS}}. \quad (3.45)$$

A Equação 3.45 é uma extensão da desigualdade $\left[g_{S,aS}^2(0) \right]^2 \leq g_{S,S}^2(0) g_{aS,aS}^2(0)$ levando em conta campos não estacionários oriundos de lasers pulsados, sendo demonstrada por Kuzmich et al. [88, 89], considerando a independência das detecções.

Substituindo o dicroico da montagem ótica da Figura 3.9 por um divisor de feixe 50:50

que reflete 50 % da intensidade do sinal e transmite os outros 50%, removendo os filtros da frente dos APD's e usando um único filtro BP_S ou BP_{aS} antes do divisor de feixe, obtemos os histogramas de contagem em coincidência dos fótons S-S e aS-aS, de onde extraímos os valores de $\overline{M}_{S,S}$, $\overline{M}_{aS,aS}$, $N_{aS,aS}$, $N_{S,S}$ e, portanto, de $g_{S,S}^2(0)$ e $g_{aS,aS}^2(0)$. Da estatística térmica dos fônons, estima-se que $g_{aS,aS}^2(0) \approx 2$ e $g_{S,S}^2(0) \approx 2$, logo, esperava-se que $g_{S,aS}^2(0) \leq 2$, a menos de que exista uma correlação quântica entre os processo Stokes e anti-Stokes.

3.5 Eficiências de detecção do processo SaS

Como já dissemos, a cada 10^6 fótons incidentes na amostra, em média, apenas 1 fóton é espalhado inelasticamente [33], porém, somente uma pequena fração dos fótons espalhados são detectados via espectroscopia Raman. Isso acontece principalmente devido às baixas eficiências dos aparatos de detecção, além da perda de sinal por parte dos espelhos, lentes, filtros e demais componentes óticos da montagem experimental. Quando lidamos somente com o espectrômetro, por exemplo, devemos, na análise das intensidades do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, levar em conta principalmente as eficiências da grade de difração e da CCD na detecção de cada comprimento de onda λ da radiação espalhada. Para alguns valores de λ , a eficiência desses elementos pode até se aproximar de 90%, mas nunca chega à 100% e as intensidades (I) observadas devem ser corrigidas por tais eficiências, a fim de se obterem os valores reais de I, caracterizando o fenômeno físico de interesse corretamente.

No processo de detecção do espalhamento correlacionado SaS, as eficiências de todos os elementos tem um impacto muito grande na observação do fenômeno. Isso se dá, sobretudo, devido ao fato de que os fótons Stokes e anti-Stokes têm comprimentos de onda muito distintos. Enquanto no processo aS o comprimento de onda do fóton do laser espalhado sofre um desvio para o azul, o comprimento de onda dos fótons Stokes desvia para o vermelho e, maior será o desvio e a separação em comprimento de onda dos fótons S e aS do processo SaS quanto maior for a frequência do fônon envolvido no processo. A eficiência de detecção do processo SaS é determinada pela multiplicação da eficiência total de detecção do fóton Stokes pela eficiência de detecção do fóton anti-Stokes. Tudo isso impacta de maneira negativa para a observação do processo SaS, uma vez que, geralmente, o aumento de eficiência na detecção do processo

aS pode implicar em uma queda na eficiência de detecção do processo S. Podemos ver isso claramente a partir da análise da curva de eficiência dos APD's Figura 3.11.

Geralmente os elementos óticos são fabricados para operação em determinada faixa de comprimentos de onda. A lente L_S na montagem ótica da Figura 3.9, por exemplo, que utilizamos para focalizar o sinal Stokes no APD-S é uma lente acromática plano convexa da *Thorlabs* (AC254-030-B) com um revestimento anti-reflexivo para comprimentos de onda entre 650 e 1050 nm, que aumenta a transmissão dessa lente nessa faixa, sendo ela ideal para trabalhar com o sinal Stokes quando excitamos a amostra com o laser em 633 nm. Contudo, tal lente é imprópria para se trabalhar com o sinal anti-Stokes. Podemos contabilizar a eficiência de transmissão dessa lente pela sua curva de transmissão em vermelho na Figura 3.18.

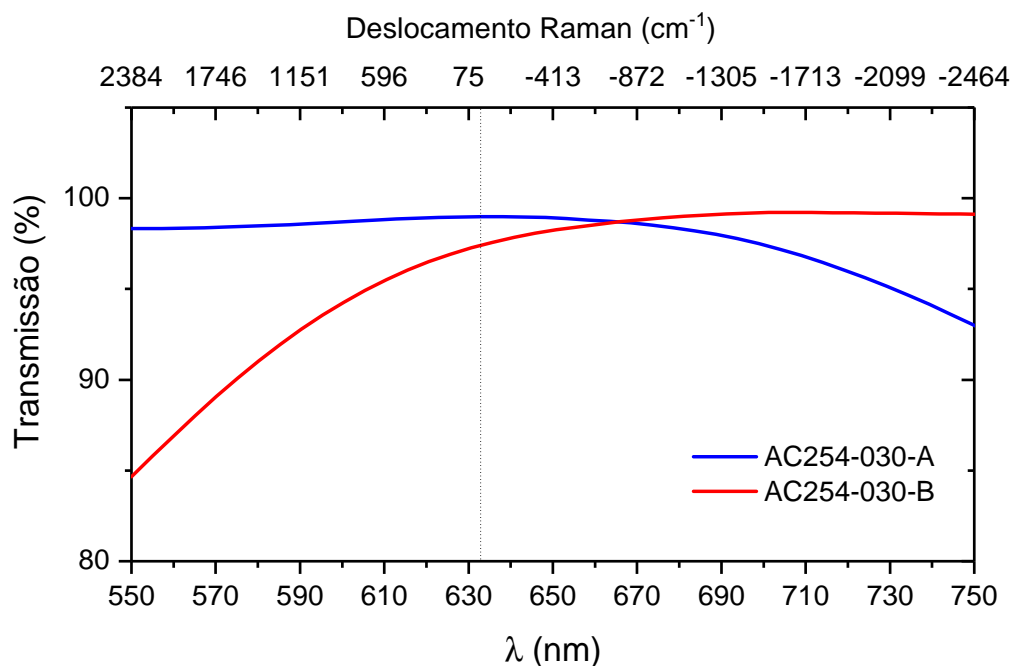


Figura 3.18: Curva de transmissão das lentes acromáticas AC254-030-B (curva vermelha) e AC254-030-A (curva azul), ambas da *Thorlabs*. O eixo superior mostra o deslocamento Raman em relação a $\lambda = 633$ nm, correspondente à linha pontilhada. Em geral, a transmissão das lentes está relacionado seu material e ao revestimento utilizado. Gráfico retirado da página de web do fornecedor: <https://www.thorlabs.com/> em 24/07/2020.

Já a lente L_{aS} (curva azul da Figura 3.18), também acromática e plano convexa, da *Thorlabs*, com revestimento anti-reflexivo para comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, é ideal para trabalhar com o sinal anti-Stokes (veja eficiência na Figura 3.18, curva azul) e, por isso, utilizada para focalizar o sinal Raman no APD-aS. Entretanto, quanto às lentes L_1 e L_2 ,

pelas quais passam todo o sinal Raman, Stokes e anti-Stokes, tivemos que optar por aumentar a eficiência de transmissão dos fótons anti-Stokes usando lentes de revestimento anti-reflexivo para comprimentos de onda entre 400 e 700 nm. Observe que excitando a amostra com o laser 633 nm, essas lentes possuem uma boa eficiência para o processo Stokes e anti-Stokes, mediados por fônons de frequência menor que, aproximadamente, 1512 cm^{-1} .

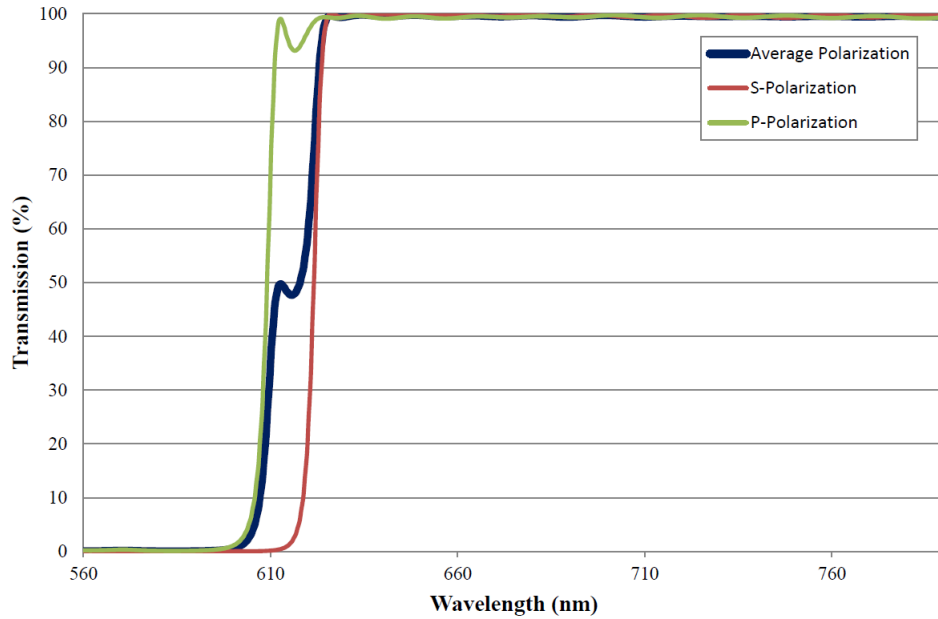


Figura 3.19: Curva de transmissão do divisor de feixe dicróico em 613 nm da *Edmund optics*. Gráfico retirado da página de web do fornecedor: <https://www.edmundoptics.com/> em 24/07/2020. Observe que a transmissão e reflexão dos filtros de interferência em geral, possuem uma dependência com a polarização da luz incidente. Neste caso, o dicróico funciona bem para as duas polarizações **s** e **p**.

Os filtros óticos de interferência passa banda BP_{aS} e BP_S (veja Figura 3.15), assim como o divisor de feixe dicróico, geralmente, têm uma transmissão acima de 90%. A Figura 3.19 mostra a curva de transmissão (T) em função do comprimento de onda (λ), para o dicróico da *Edmund optics* que utilizamos nos nossos experimentos, com um comprimento de onda de corte em 613 nm (a curva de reflexão é obtida fazendo $1-T$). Todos os valores de eficiências de todos os elementos óticos por onde o sinal Raman passa se multiplicam à eficiência de detecção dos APD's resultando em uma eficiência total de detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes representadas pelas constantes η_S^T e η_{aS}^T , respectivamente. Observamos que a função correlação normalizada $g_{S,aS}^2$ é independente das eficiências η_S^T e η_{aS}^T como mostra a Seção 3.4.1. No entanto, quando formos analisar as intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}), contabilizando o

número de pares de fótons Stokes e anti-Stokes detectados em $\Delta\tau = 0$, devemos nos lembrar de corrigir os resultados observados pelos valores de η_S^T e η_{aS}^T , obtendo assim o valor real de I_{SaS} .

Parte II

Resultados e Discussões

CAPÍTULO 4

A SUPERCONDUTIVIDADE E O ESPALHAMENTO RAMAN: UM ANÁLOGO FOTÔNICO AOS PARES DE COOPER

Em primeira ordem, a interação elétron-fônon (H_{ep}) representa o espalhamento térmico de um elétron de vetor de onda \mathbf{k}_e e energia $\varepsilon_{\mathbf{k}_e}$ para um estado de energia $\varepsilon_{\mathbf{k}'_e} = \varepsilon_{\mathbf{k}_e} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, com $\mathbf{k}'_e = \mathbf{k}_e \pm \mathbf{q}$, por meio da absorção (+) ou criação (-) de um fônon de vetor de onda \mathbf{q} e frequência $\omega_{\mathbf{q}}$. No espalhamento Raman, essa interação faz a mediação da interação do laser de excitação com os modos vibracionais óticos do material, sendo os processos Stokes e anti-Stokes correspondentes ao espalhamento de um fóton do laser de vetor de onda \mathbf{k} e energia $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ para um estado de energia $\hbar\omega_{\mathbf{k}} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ e vetor de onda $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, através da criação (-) ou absorção (+) de um fônon, respectivamente, geralmente, ficando inalterado o estado final do elétron no processo, isto é, $\varepsilon_{\mathbf{k}_e} = \varepsilon_{\mathbf{k}'_e}$ e $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}'_e$.

Com a interação H_{ep} sendo escrita em termos dos operadores criação e destruição de elétrons ($c_{\mathbf{k},\sigma}$ e $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$) e de fônons ($a_{\mathbf{q}}$ e $a_{-\mathbf{q}}^\dagger$), isto é,

$$H_{ep} = \sum_{\sigma\mathbf{k}\mathbf{q}} M_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad (4.1)$$

onde $M_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ são os elementos da matriz da interação elétron-fônon, Fröhlich [90], para estimar a contribuição para a energia do sistema de elétrons livres submetidos a essa interação, aplicou uma transformação canônica sobre o hamiltoniano do sistema, eliminando os termos lineares

da interação e assim os operadores de fônons, resultando na interação elétron-elétron independente das amplitudes das vibrações que leva à supercondutividade e à descrição BCS a partir do hamiltoniano da Equação 2.2.

O hamiltoniano de interação da descrição quântica do espalhamento Raman (Equação 2.41) pode ser escrito de forma análoga ao hamiltoniano da Equação 4.1, com os operadores criação de aniquilação de elétrons sendo substituídos pelos operadores de fótons ($b_{\mathbf{k}}$ e $b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger$) e os elementos da matriz de interação elétron-fônon substituídos pelo acoplamento fóton-fônon $M_{\mathbf{q}}$, como

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}}^\dagger + c_{-\mathbf{q}}) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (4.2)$$

onde $c_{\mathbf{q}}^\dagger$ e $c_{-\mathbf{q}}$ representam agora os operadores criação e aniquilação de fônons.

A ideia de que os pares de fótons SaS possam se comportar como análogos fotônicos aos pares de Cooper surge de uma possível interação fóton-fóton análoga à interação elétron-elétron da teoria BCS, obtida a partir da mesma transformação canônica realizada por Fröhlich [90], mas agora considerando um sistema de bósons com uma interação mútua resultando no espalhamento Raman [84] descrito pelo hamiltoniano da Equação 2.41.

4.1 Hamiltoniano BCS para fótons

¹ O espalhamento Raman é descrito, em um formalismo completamente quântico semelhante ao hamiltoniano da Equação 2.41, pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \nu_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}}^\dagger + c_{-\mathbf{q}}) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (4.3)$$

desconsiderando a energia de ponto zero e a polarização dos fótons (veja material suplementar da referência [84]). Aqui, $\omega_{\mathbf{k}}$ é a frequência angular dos fótons de vetor de onda \mathbf{k} e $\nu_{\mathbf{q}}$ é a frequência do modo de vibração. Os dois primeiros somatórios correspondem à parte não interagente, H_0 , enquanto o terceiro somatório representa o hamiltoniano de interação H_1 (Equação 4.2).

¹Resultado publicado no artigo *Photonic Counterparts of Cooper Pairs* [84], sendo a parte teórica desenvolvida pelos colaboradores teóricos coautores.

Realizando uma transformação canônica

$$H' = e^{-s} H e^s \quad (4.4)$$

no hamiltoniano da Equação 4.3, onde H' possui os mesmos autovalores de H e, expandindo a exponencial e^s em série de Taylor [91], obtemos

$$\begin{aligned} H' &= e^{-s} H e^s = (1 - s + \dots) H (1 + s + \dots) \\ &= H + [H, s] + \frac{1}{2} [[H, s], s] + \dots \\ &= H_0 + (H_1 + [H_0, s]) + \frac{1}{2} [(H_1 + [H_0, s]), s] + \frac{1}{2} [H_1, s] + \dots \end{aligned} \quad (4.5)$$

Se s , da transformação canônica, é escolhido como sendo da mesma ordem de H_1 , o segundo termo da expansão 4.5 será da mesma ordem de H_1 enquanto o terceiro e o quarto termos serão da ordem de $(H_1)^2$ e os termos omitidos serão de ordens superiores.

Com $s^\dagger = -s$, s é escolhido satisfazendo a condição

$$H_1 + [H_0, s] = 0. \quad (4.6)$$

Com isso, o segundo e o terceiro termos da expansão 4.5 desaparecem e a interação linear fóton-fônon H_1 é eliminada, a menos dos termos de ordens superiores em H_1 . Assim, o hamiltoniano do sistema, H' , fica

$$H' = H_0 + \frac{1}{2} [H_1, s] + \mathcal{O}^{(3)}(H_1) \quad (4.7)$$

onde $\mathcal{O}^{(3)}(H_1)$ corresponde aos termos ordem superior a 2 em H_1 omitidos na expressão.

Logo, satisfazendo a Equação 4.6, s é escolhido como

$$s = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(\alpha_- c_{\mathbf{q}}^\dagger + \alpha_+ c_{-\mathbf{q}} \right) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \quad (4.8)$$

onde α_{\pm} , dado por

$$\alpha_{\pm} = \frac{M_{\mathbf{q}}}{\hbar (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \nu_{\mathbf{q}})}, \quad (4.9)$$

é determinado a partir da condição da Equação 4.6, considerando $\nu_{\mathbf{q}} = \nu_{-\mathbf{q}}$ e que

$$\begin{aligned} \left[H_0, c_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \right] &= \left[H_0, c_{\mathbf{q}}^\dagger \right] b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + c_{\mathbf{q}}^\dagger \left[H_0, b_{\mathbf{k}} \right] b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \\ &+ c_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \left[H_0, b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \right] \\ &= \hbar (\nu_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) c_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \end{aligned} \quad (4.10)$$

e também o comutador

$$\left[H_0, c_{-\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \right] = \hbar (-\nu_{-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) c_{-\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger. \quad (4.11)$$

A fim de negligenciarmos os termos de ordens superiores na expansão da Equação 4.5 ($\mathcal{O}^{(3)}(H_1)$ na Equação 4.7), a condição $|M_{\mathbf{q}}| \ll |\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \nu_{\mathbf{q}})|$ deve ser satisfeita, o que geralmente acontece e está de acordo com o tratamento perturbativo do espalhamento Raman. Observamos que tal condição é satisfeita para $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \neq \nu_{\mathbf{q}})$, isto é, fora da ressonância com o espalhamento Raman real. Logo, podemos escrever

$$H' = H_0^{ren} + H_{int}^{pp}, \quad (4.12)$$

onde

$$H_0^{ren} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}}^{ren} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \nu_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}} \quad (4.13)$$

é o hamiltoniano livre renormalizado, com a renormalização da relação de dispersão do fóton dada por

$$\omega_{\mathbf{k}}^{ren} = \left(\omega_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}}}{2\hbar} \right) \quad (4.14)$$

e

$$H_{int}^{pp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar \left[(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2 \right]} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} \quad (4.15)$$

é o hamiltoniano da interação fóton-fóton, análoga à interação elétron-elétron (hamiltoniano 2.2) da teoria BCS. H_{int}^{pp} representa a aniquilação de dois fótons do laser ($b_{\mathbf{k}}$ e $b_{\mathbf{k}'}$) e a criação de dois fótons, sendo um Stokes ($b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger$) e outro anti-Stokes ($b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger$) de frequências $\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ e $\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$, respectivamente. Os termos $c^\dagger c^\dagger$, cc e $c^\dagger c$ são negligenciados uma vez que todos os

valores esperados se referem ao campo do fônon no estado de vácuo, semelhante ao modelo BCS. Considera-se M_q independente do modo do fóton \mathbf{k} e assumindo valores constantes para cada modo de vibração designado por \mathbf{q} . Portanto, o hamiltoniano BCS para fótons fica:

$$H' = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}^{ren} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\nu_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}. \quad (4.16)$$

Por meio de um tratamento similar, Zhang et al. [92] mostraram teoricamente que os pares de Cooper fotônicos podem também ser obtidos em guias de onda em nanoescala com o efeito de pressão de radiação.

4.2 O processo SaS virtual: o análogo fotônico aos pares de Cooper

Assim como na supercondutividade, onde a interação do hamiltoniano 2.2 descreve a troca virtual de fônons entre dois elétrons, a interação H_{int}^{pp} , Equação 4.15, corresponde à troca virtual de fônons entre dois fótons provenientes do laser de excitação da amostra. Esse mecanismo gera o espalhamento, denominado aqui, SaS virtual e, por isso, o análogo fotônico aos pares de Cooper da teoria BCS.

Os processos envolvidos no espalhamento Raman são descritos através dos diagramas da Figura 4.1. Dois aspectos que diferenciam o processo SaS real do processo SaS virtual estão relacionados ao tempo de vida do fônon envolvido no espalhamento e ao deslocamento Raman, ou às frequências angulares dos fótons Stokes e anti-Stokes espalhados. No espalhamento SaS real o processo SaS pode ocorrer dentro do tempo de vida do fônon criado no processo Stokes, como mostra a Figura 4.1 (c) atentando para o eixo Tempo. Os fótons Stokes e anti-Stokes do par SaS real possuem as mesmas frequências dos fótons dos processos S e aS descorrelacionados, como mostra a Figura 4.2. Entretanto, quando olhamos para o processo SaS virtual, o espalhamento de dois fótons do laser mediante a troca de um fônon virtual acontece de forma extremamente rápida, dentro de um intervalo de tempo Δt muito pequeno. Assim, energia trocada entre os fótons pode diferir de um quantum de energia $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$ do modo vibracional por uma quantidade $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$, relacionado ao princípio da incerteza de Heisenberg. Logo, os

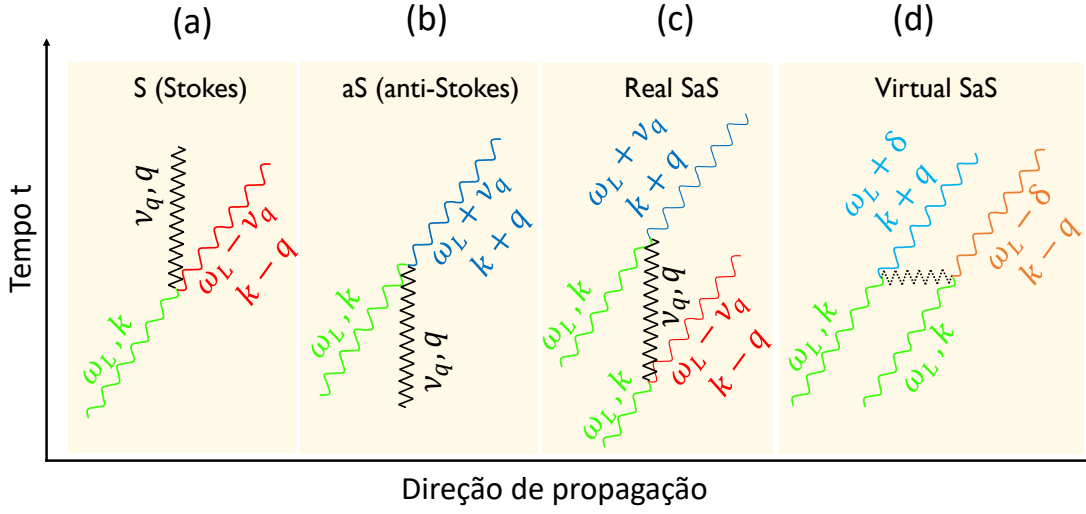


Figura 4.1: Diagramas de representação dos processos de espalhamento Raman, via interação fóton-fônon, originando os processos reais (a) Stokes (b) anti-Stokes e (c) SaS. Enquanto em (d) temos o processo SaS virtual resultando da interação fóton-fóton, mediada por um fônon virtual [84].

fótons Stokes ($-$) e anti-Stokes ($+$), resultantes do processo SaS virtual, são espalhados em frequências $\omega_L \pm \delta \neq \omega_L \pm \nu_q$.

Outro ponto importante é que enquanto nos processos reais os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes podem ocorrer separadamente, os processos Stokes e anti-Stokes virtuais não acontecem isoladamente pois não conservam energia e momento. A criação de um fóton anti-Stokes mediante a absorção de um fônon virtual só ocorre se simultaneamente tivermos a criação de um fóton Stokes virtual, originando um par de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados temporalmente, conservando energia e momento no processo total, o que resulta nas relações

$$\hbar\omega_S + \hbar\omega_{aS} = 2\hbar\omega_L \quad (4.17)$$

$$\mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'. \quad (4.18)$$

Assim, uma investigação experimental do processo SaS virtual é feita mediante contagem em coincidências dos fótons Stokes e anti-Stokes de frequências $\omega_L \pm \delta$ fora da ressonância com o processo SaS real, isto é, para valores de $\delta \neq \nu_q$, como mostra a Figura ilustrativa 4.2.

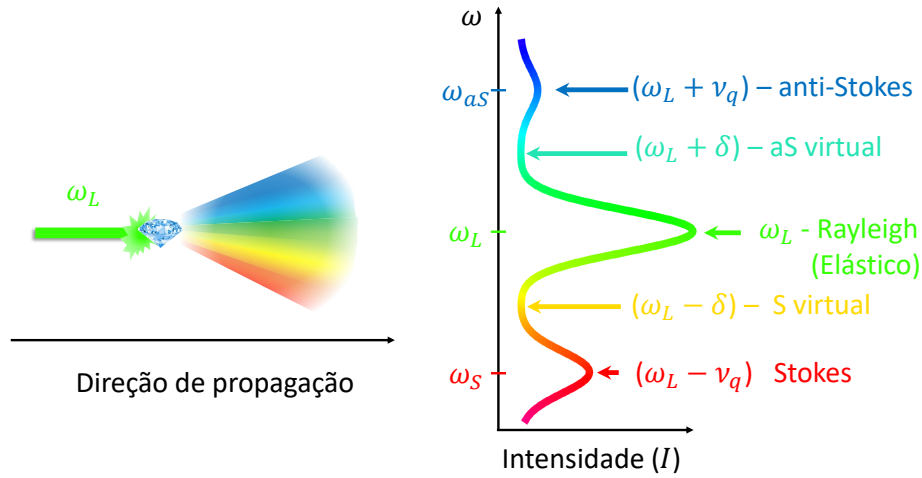


Figura 4.2: Representação dos processos de espalhamento Raman no espectro. O eixo ω é dado como descrito na Figura 2.4 (b), em unidades de cm^{-1} . Na figura, um laser monocromático verde incide em uma amostra de diamante que espalha inelasticamente a luz, devido modos vibracionais da rede cristalina, gerando o espalhamento SaS real e virtual. [84]

4.3 Detalhes experimentais acerca da observação do processo SaS virtual no diamante

Devido ao princípio da incerteza, δ pode assumir valores, em cm^{-1} , correspondentes a uma ampla faixa de frequências no espectro Raman. Como veremos no espalhamento Raman do diamante, essa faixa corresponde a valores de δ , aproximadamente, entre 0 e 1332 cm^{-1} (região entre o laser de excitação e o pico Raman de primeira ordem) e entre 1332 e 2100 cm^{-1} , aproximadamente (região entre o pico Raman de primeira ordem e o de segunda ordem). Como veremos mais adiante, para valores de δ acima de 2750 cm^{-1} , para o diamante, o número de pares de fótons SaS cai significativamente, indo a zero.

Em uma medida para a verificação do processo SaS virtual, utilizamos de um conjunto de dois filtros de interferência passa banda (FF01-685/40 e FF01-661/11), ambos da *Semrock*, cuja sobreposição das bandas de transmissão resulta em uma banda em torno de 760 cm^{-1} , com largura de aproximadamente 128 cm^{-1} , correspondendo ao sinal Stokes virtual (Figura 4.3 (b)). Para selecionar o espalhamento anti-Stokes virtual equivalente, utilizamos o par de filtros FF01-605/15 da *Semrock* e D630/60m da *Chroma* que resultam em uma banda de transmissão centrada em aproximadamente $(-647 \pm 400) \text{ cm}^{-1}$. Uma banda relativamente

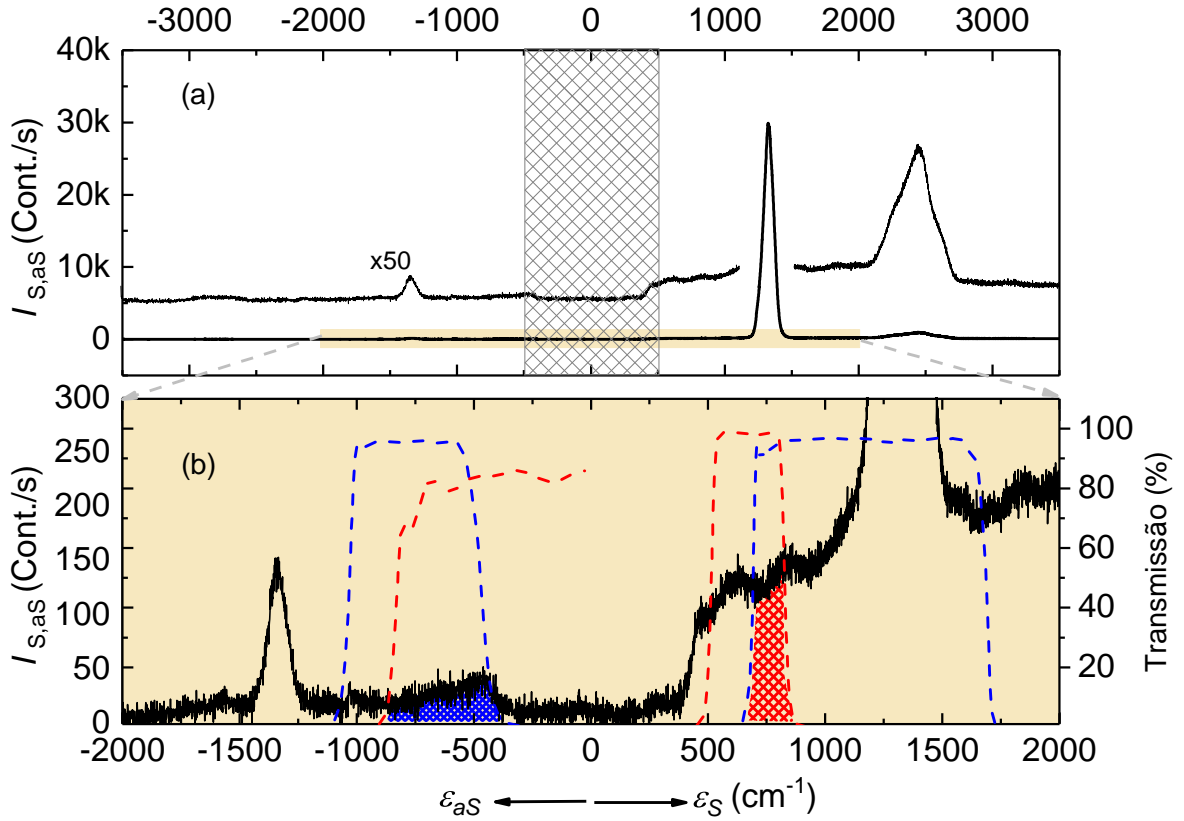


Figura 4.3: Em (a) Temos o espectro do diamante, mostrando o sinal Stokes e anti-Stokes em função do deslocamento Raman. Em (b) temos uma ampliação da região de -2000 a 2000 cm^{-1} do espectro (a), mostrando a superposição das bandas de transmissão dos filtros FF01-685/40 e FF01-661/11 (BP_S) e FF01-605/15 e D630/60m (BP_{aS}). O eixo y esquerdo corresponde as contagens na CCD enquanto o eixo y da direita mostra a transmissão dos filtros utilizados para obtenção do histograma 4.4. As áreas hachuradas correspondem ao sinal enviado aos APD's Stokes (vermelho) e anti-Stokes (azul) e estão relacionadas as contagens únicas das mesmas.

larga, o que não é o ideal, porém, irão contribuir significativamente para as contagens em $\Delta\tau = 0$ somente os fótons Stokes e anti-Stokes ($\omega_L \pm \delta$) com o mesmo valor δ (de mesmo deslocamento Raman), dentro da faixa de transmissão de cada conjunto de filtros.

Se considerarmos o módulo de ε_{aS} , observamos que banda $BP_{aS} \approx (647 \pm 200) \text{ cm}^{-1}$ é larga comparada à $BP_S \approx (760 \pm 64) \text{ cm}^{-1}$. O filtro BP_{aS} transmite fótons aS ($\omega_L + \delta$) com δ entre, aproximadamente, 447 e 847 cm^{-1} , enquanto BP_S transmite fótons S ($\omega_L - \delta$) com δ entre 696 e 824 cm^{-1} . A conservação de energia do processo SaS é satisfeita apenas para os pares de fótons Stokes e anti-Stokes com mesmo valor de δ , ou seja, apenas na região de superposição dos filtros, com respeito ao deslocamento Raman, que neste caso será exatamente

a banda de transmissão $BP_S \approx (760 \pm 64) \text{ cm}^{-1}$.

Um forma de medir a contribuição para as coincidências acidentais, devido à detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes que não obedecem a relação de conservação de energia do processo SaS, é realizar um experimento com filtros S e aS tais que não tenham alguma sobreposição nas suas bandas de transmissão com respeito ao valor de δ . Fazendo isso, observamos que processos que não conservam energia contribuem insignificamente para as contagens em coincidência acidentais e, por isso, mesmo que não seja o ideal, filtros com larguras distintas podem não interferir no resultado desde de que as contagens individuais nos APDs não sejam muito altas.

As coincidências acidentais que podem mascarar os processos SaS real e virtual ocorrem predominantemente para fótons dentro da superposição, em relação a δ , das bandas de transmissão BP_{aS} e BP_S , assim, quanto menor sua largura, menor será o número de coincidências acidentais, melhor será o resultado da medida e, conseqüentemente, de $g_{S,aS}^2(0)$. Isso pode ser atingido diminuindo apenas a largura da banda de transmissão BP_S , reduzindo as contagens no APD-S, uma vez que o sinal do lado Stokes do espectro é geralmente mais intenso que o sinal do lado anti-Stokes, sendo inclusive mais poluído, devido à luminescência emitida do sistema e também da amostra.

Um outro ponto a se destacar é que, ao contrário do processo SaS real onde as contagens nos APD's são, predominantemente, devidas ao espalhamento Raman, incluindo os processos S, aS e SaS real, as contagens nos APD's Stokes e anti-Stokes quando analisamos o espalhamento virtual SaS são, predominantemente, devidas ao espectro de fundo, cuja origem pode estar nas fontes de excitação da amostra, na luz ambiente e, como já foi dito, na luminescência da amostra e do sistema que é emitida junto com o sinal Raman, dentre outras possíveis fontes. Idealmente, devido à intensidade do espalhamento SaS virtual, os APD's funcionariam no regime de contagens de pouquíssimos fótons, provavelmente não ultrapassando suas contagens de escuro, se detectassem apenas os fótons provenientes do processo SaS virtual.

O histograma da Figura 4.4 corresponde ao estudo do processo SaS virtual para $\delta = (760 \pm 64) \text{ cm}^{-1}$, com os fótons Stokes em $\varepsilon_S = (760 \pm 64) \text{ cm}^{-1}$ e os fótons anti-Stokes em $\varepsilon_{aS} = (760 \pm 64) \text{ cm}^{-1}$ referentes ao espectro Raman 4.3. Qualquer fóton que seja detectado nos APDs fora dessa faixa contribuem com as coincidências acidentais. O experimento foi feito

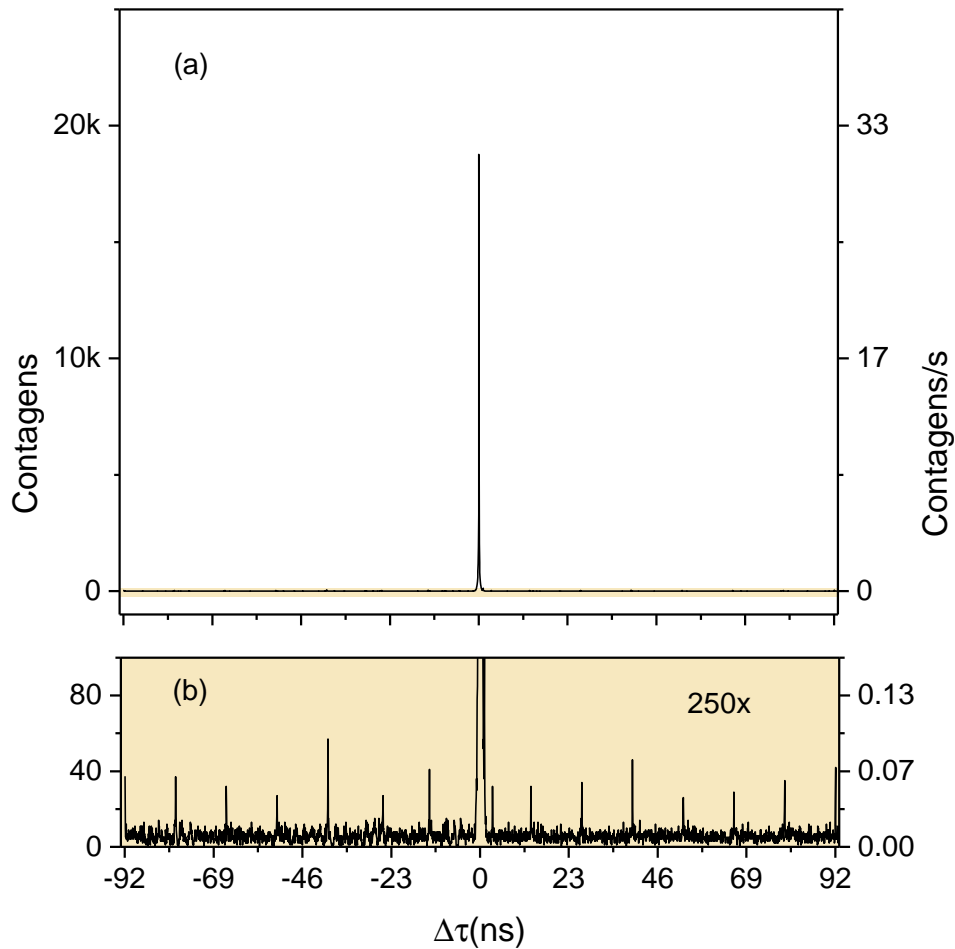


Figura 4.4: (a) Histograma de detecção do processo SaS virtual referente à $\delta = (760 \pm 64)$ cm^{-1} . (b) Ampliação da escala y de (a) próximo a zero, para visualização das contagens acidentais ($\Delta\tau \neq 0$). O histograma foi adquirido durante um tempo de 600 segundos e com uma potência de excitação de aproximadamente 25 mW usando o laser pulsado gerado pelo OPO, com comprimento de onda em 633 nm.

com uma potência de, aproximadamente, 25 mW chegando na amostra. As contagens únicas dos APD's Stokes e anti-Stokes, respectivamente, foram da ordem de 5,6 kHz para o APD-aS e 28 kHz para o APD-S, correspondentes basicamente às áreas hachuradas vermelha e azul do espectro da Figura 4.3 (b), considerando a curva de eficiência de detecção dos APD's 3.11. É importante notar que essas contagens são predominantemente devidas ao ruído das medidas oriundo da amostra e do aparato experimental, no geral, e não representam as contagens individuais dos fótons Stokes e anti-Stokes provenientes do processo SaS virtual, que são extremamente baixas.

Com um tempo de aquisição de 600 segundos (10 minutos), os pares de fótons Stokes e anti-Stokes mediados por um fônon virtual são detectados com uma taxa de aproximadamente 31 contagens por segundo (c/s), correspondente à taxa de contagens em coincidência para $\Delta\tau = 0$. Enquanto as contagens acidentais ($\Delta\tau \neq 0$) são detectadas a uma taxa média de aproximadamente 0,06 (c/s) (Figura 4.4 (b)). Essas taxas resultam em um valor de $g_{S,aS}^2(0) \approx 523$. Com $g_{aS,aS}^2(0) \leq 2$ e $g_{S,S}^2(0) \leq 2$ obtidos a partir autocorrelação Stokes-Stokes e anti-Stokes-anti-Stokes para o processo virtual (veja Apêndice A.1), a desigualdade $\left[g_{S,aS}^2(0)\right]^2 \leq g_{S,S}^2(0)g_{aS,aS}^2(0)$ é violada, comprovando a detecção do processo SaS virtual. Em nossos experimentos, uma característica do processo SaS virtual, em comparação com o SaS real, são os altos valores de $g_{S,aS}^2(0)$ obtidos para potências medianas do laser de excitação da amostra, uma vez que para baixas potências podemos observar altos valores da função correlação para o processo SaS real. Como mostra a Figura 4.4 (a), a taxa de coincidências acidentais para o processo SaS virtual é extremamente baixa comparada com as contagens em $\Delta\tau = 0$. Elas são observadas somente quando ampliamos a escala y do histograma.

4.4 Dependência do espalhamento SaS virtual com a energia dos fótons Stokes e anti-Stokes para a amostra de diamante

Devido à ampla região do espectro Raman em que os pares de fótons Stokes e anti-Stokes podem ser encontrados, o processo SaS virtual é, no mínimo, uma fonte particular de pares de fótons correlacionados que podem ser sintonizáveis em energia ($E_{aS} = \hbar(\omega_L + \delta)$ $E_S = \hbar(\omega_L - \delta)$) a partir da escolha de δ . Essa característica do processo SaS se reflete na dependência da intensidade do espalhamento (I_{SaS}) obtida a partir da taxa de detecção em coincidência para $\Delta\tau = 0$ em função do valor de δ (cm^{-1}).

Para caracterizar a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes provenientes do processo SaS virtual e real, realizamos uma investigação da intensidade do espalhamento Raman correlacionado em função de δ . Para isso, utilizamos da montagem ótica da Figura 4.5 que apresenta de maneira completa todos os elementos óticos utilizados. Nela, substituímos o filtro de interferência passa banda Stokes, BP_S , por um monocromador Oriel 7750 da *Newport* acoplado com uma grade de difração de 1200 linhas/mm. Tal mudança nos permite

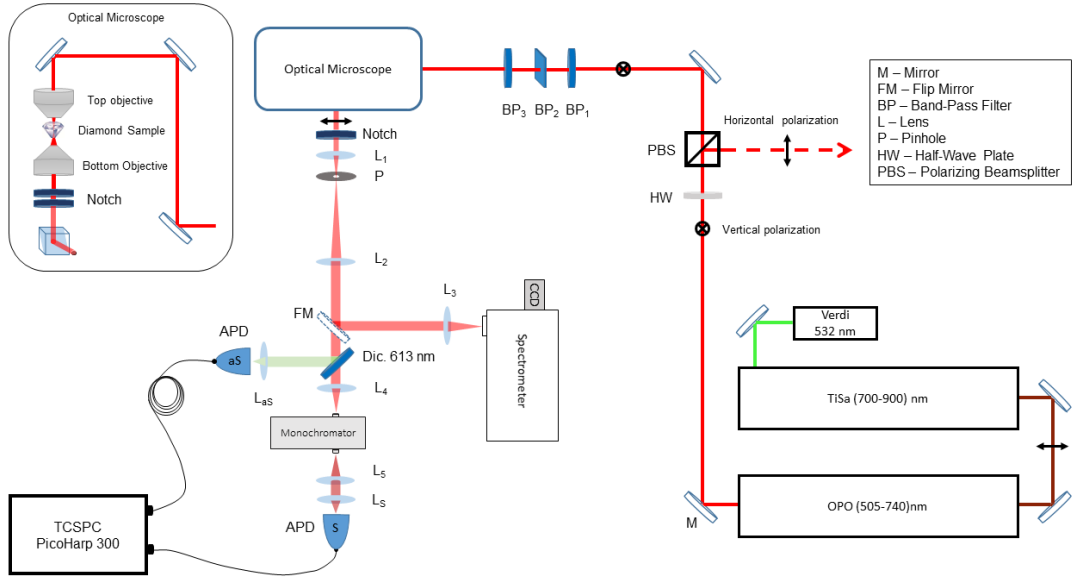


Figura 4.5: Apresentamos a montagem experimental completa, que foi discutida por partes no Capítulo 3. A excitação e iluminação da amostra correspondem à descrição apresentada nas Figuras 3.4 e 3.2. Na detecção, uma lente L_4 focaliza o sinal Stokes no monocromador e a lente L_5 colima o sinal transmitido filtrado pelo mesmo, tal conjunto substitui o filtro passa banda BP_S da Figura 3.9. A figura foi extraída do material suplementar da referência [93].

selecionar o sinal S quase-continuamente com uma resolução média de 30 cm^{-1} (resolução do monocromador - veja Apêndice A.3.1, Figura A.4). Além disso, como o sinal Raman anti-Stokes é geralmente pouco intenso, removemos o filtro BP_{aS} do APD anti-Stokes para que os resultados das medidas não sejam influenciados pela filtragem. Com isso, todo o sinal anti-Stokes, a partir de -400 cm^{-1} , refletido pelo filtro dicróico é focalizado no APD-aS. Isso resulta em um leve aumento das contagens acidentais, devido ao aumento da taxa de contagens únicas, R_{aS} , do APD-aS, diminuindo o valor $g_{S,aS}^2(0)$, porém, sem perda do caráter quântico da correlação.

A caracterização do processo SaS no diamante em função da energia dos fótons Stokes e anti-Stokes espalhados, ou do valor de δ , é apresentado na Figura 4.6. Geralmente a taxa de contagens em $\Delta\tau = 0$ tem duas contribuições: o processo SaS e as coincidências acidentais. A fim de contabilizar apenas a taxa de contagens dos pares de fótons S e aS correlacionados, subtraímos a taxa de coincidências acidentais da taxa de contagem em $\Delta\tau = 0$, correspondente à intensidade $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$. A taxa de coincidências acidentais em $\Delta\tau = 0$ é obtida pela média da taxa de coincidência para valores de $\Delta\tau \neq 0$ (picos da Figura 4.4 (b)), denominada

$\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Assim, definimos

$$I_{SaS}^{\text{corr}} = I_{SaS}(\Delta t = 0) - \bar{I}_{SaS}(\Delta t \neq 0), \quad (4.19)$$

como sendo a intensidade real do espalhamento SaS correlacionado. Reescrevendo I_{SaS}^{corr} como

$$I_{SaS}^{\text{corr}} = I_{SaS}(\Delta t = 0) \left(1 - \frac{\bar{I}_{SaS}(\Delta t \neq 0)}{I_{SaS}(\Delta t = 0)} \right) = I_{SaS}(\Delta t = 0) \left(1 - \frac{1}{g_{S,aS}^2(0)} \right), \quad (4.20)$$

observamos que $I_{SaS}^{\text{corr}} = 0$ corresponde à detecção de processos onde $g_{S,aS}^2(0) = 1$. Além disso, desde de que não observemos o fenômeno de *anti-bunching*, teremos sempre $I_{SaS}^{\text{corr}} \geq 0$.

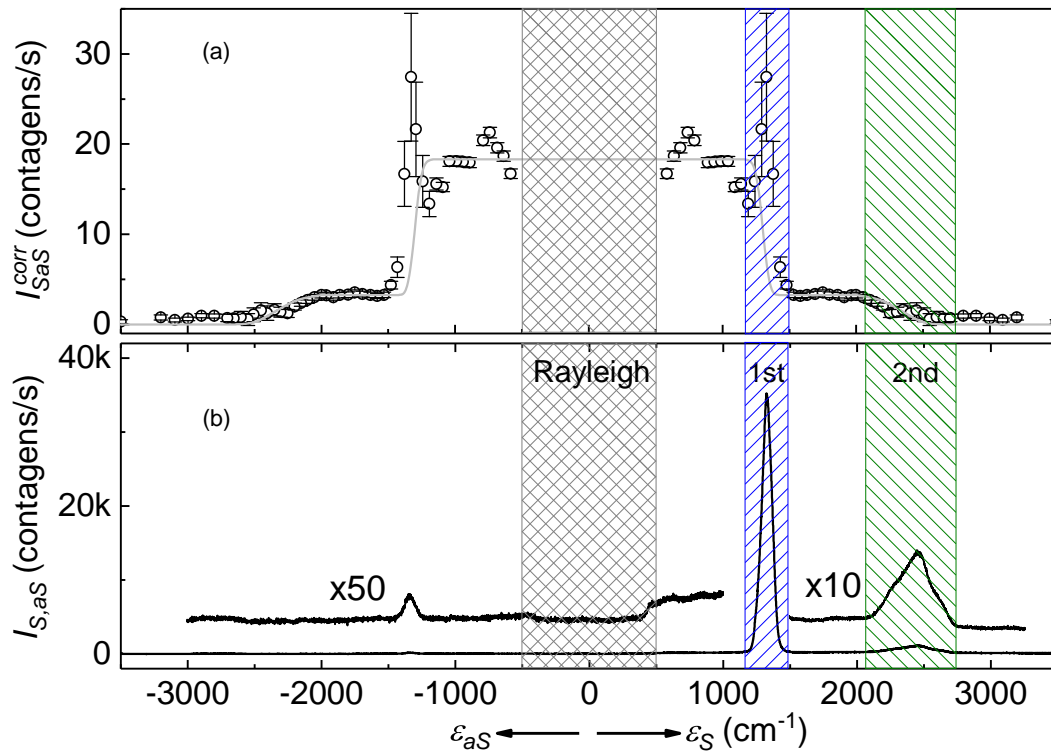


Figura 4.6: Investigação do processo SaS virtual em função de δ , para amostra de diamante. Em (a) os círculos pretos são os dados experimentais, correspondentes ao número de detecção por segundo dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados (definido pela Equação 4.19). As barras de erros são dadas por $\sqrt{N_{SaS}}$ por segundo. Onde N_{SaS} é o número de coincidências em $\Delta\tau = 0$, observadas durante o tempo de aquisição de 600 s por ponto. Enquanto o erro devido as coincidências acidentais é obtido por meio do desvio padrão da média $\bar{I}_{SaS}(\Delta t \neq 0)$. Em (b) temos o espectro Raman do diamante [93].

Cada ponto do gráfico da Figura 4.6 (a) é obtido a partir de um histograma de contagem em coincidência dos fótons Stokes e anti-Stokes adquirido com um tempo de 600 segundos.

Utilizamos o laser OPO em 633 nm com uma potência de excitação da amostra, P_L , de, aproximadamente, 40 mW. Para cada valor de $|\varepsilon_{S,aS}|$ o sistema possui uma diferente eficiência na detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes do processo SaS, devido principalmente à não uniformidade (em relação à λ) das curvas de transmissão das lentes e da eficiência de detecção dos APD's, influenciando no comportamento de $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$. Logo, os dados apresentados são corrigidos pela curva de eficiência total dos sistema, contabilizando as eficiências η_S^T e η_{aS}^T totais de detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes, respectivamente (considerando os componentes mais críticos da montagem ótica). A curva de eficiência da correção dos dados da Figura 4.6 encontra-se no Apêndice A.3.2, Figura A.7.

Uma boa filtragem espectral, tanto do sinal Stokes quanto do sinal anti-Stokes, relativos ao mesmo valor de deslocamento Raman, corrobora com a diminuição das contagens acidentais e melhora os valores de $g_{S,aS}^2(0)$ observados. No entanto, remover o filtro do APD-aS e realizar uma filtragem espectral apenas do sinal Stokes, usando o monocromador, com aproximadamente mesma largura de banda de transmissão (30 cm^{-1}) para cada valor de δ , faz com que a taxa de contagem R_{aS} do APD-aS seja a mesma para cada histograma do resultado da Figura 4.6. Portanto, a variação da taxa de coincidências acidentais irá depender somente da taxa de contagem R_S do APD-S. R_S , por sua vez, varia somente em função de δ , de acordo com a intensidade do sinal do espectro Raman obtido no mesmo experimento (veja Figuras A.2 e A.3). Uma vez que queremos estudar a dependência de I_{SaS} com os valores de δ , desde que o processo SaS não seja mascarado pelo excesso de coincidências acidentais, fica removida a influência da filtragem espectral do sinal SaS sobre o número de pares de fótons correlacionados detectados. No Apêndice A.2 apresentamos alguns dados complementares, como o número de coincidências acidentais e a taxa de contagens no APD-S para cada ponto experimental do gráfico da Figura 4.6 (a).

Analisando o resultado da Figura 4.6 (a), podemos separar $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$, considerando o processo SaS virtual, em 3 regiões em relação a $|\varepsilon_{S,aS}|$ (equivalente a δ):

- Região (1): está compreendida, no espectro Raman da Figura 4.6 (b), entre o pico Raman de primeira ordem e o espalhamento Rayleigh, isto é, de aproximadamente 0 cm^{-1} à 1332 cm^{-1} , e apresenta os maiores valores de I_{SaS}^{corr} , em torno de 18 contagens por segundo. Nesta faixa, δ assume valores menores que a frequência do fônon real $\nu_{\mathbf{q}}$,

isto é, $\delta < \nu_{\mathbf{q}}$. Como o filtro *notch* bloqueia o sinal entre aproximadamente -500 e 500 cm^{-1} , devido a largura do pico do laser de excitação ser aproximadamente 300 cm^{-1} (veja Figura 3.3), conseguimos analisar o processo SaS virtual apenas a partir de 500 cm^{-1} . Além disso, em, aproximadamente, 300 cm^{-1} em torno da frequência do fônon $\nu_{\mathbf{q}} = 1332$ cm^{-1} , o processo SaS real se mistura com o processo SaS virtual.

- Região (2): correspondente à valores de $|\varepsilon_{S,aS}|$ entre aproximadamente 1332 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} . Equivale à região entre o pico Raman de primeira ordem (aproximadamente em 1332 cm^{-1}) e o sinal Raman de segunda ordem do diamante (aproximadamente, 2100 cm^{-1} a 2740 cm^{-1}). Assim como na região (1), o valor de I_{SaS}^{corr} varia pouco com $|\varepsilon_{S,aS}|$, sendo aproximadamente constante, porém, caindo a valores em torno de 3 contagens por segundo, 6 vezes menores que na região (1).
- Região (3): está localizada acima do pico Raman de segunda ordem, relativo a valores de $|\varepsilon_{S,aS}| \gtrsim 2740$ cm^{-1} . Nesta região, o número de pares de fótons Stokes e anti-Soktes correlacionados cai drasticamente indo a aproximante zero logo após o pico Raman, com $I_{SaS}^{\text{corr}} = 0$ para valores de $|\varepsilon_{S,aS}|$ um pouco maiores que 2740 cm^{-1} .

Essas três regiões acima caraterizam a produção de pares de fótons Stokes anti-Stokes no diamante, correspondentes fotônicos aos pares de Cooper ($\delta \neq \nu_{\mathbf{q}}$). As outras regiões de medida correspondem à detecção do processo SaS real. Em torno de aproximadamente 1332 cm^{-1} temos o processo SaS relacionado ao espalhamento Raman de primeira ordem e entre, aproximadamente, 2100 cm^{-1} à 2740 cm^{-1} temos o processo SaS relacionado ao espalhamento Raman de segunda ordem do diamante envolvendo dois fônons com momento $+q$ e $-q$ [94]. Observamos que das três regiões no espectro Raman do diamante correspondentes ao processo SaS virtual, apenas nas regiões (1) e (2) verificamos a produção de pares de fótons S-aS correlacionados. Mais precisamente, notamos que o processo SaS virtual ocorre predominantemente para valores de $|\varepsilon_{S,aS}|$ entre os picos Raman do material, isto é, no caso do diamante, para $|\varepsilon_{S,aS}| < 2\nu_{\mathbf{q}}$.

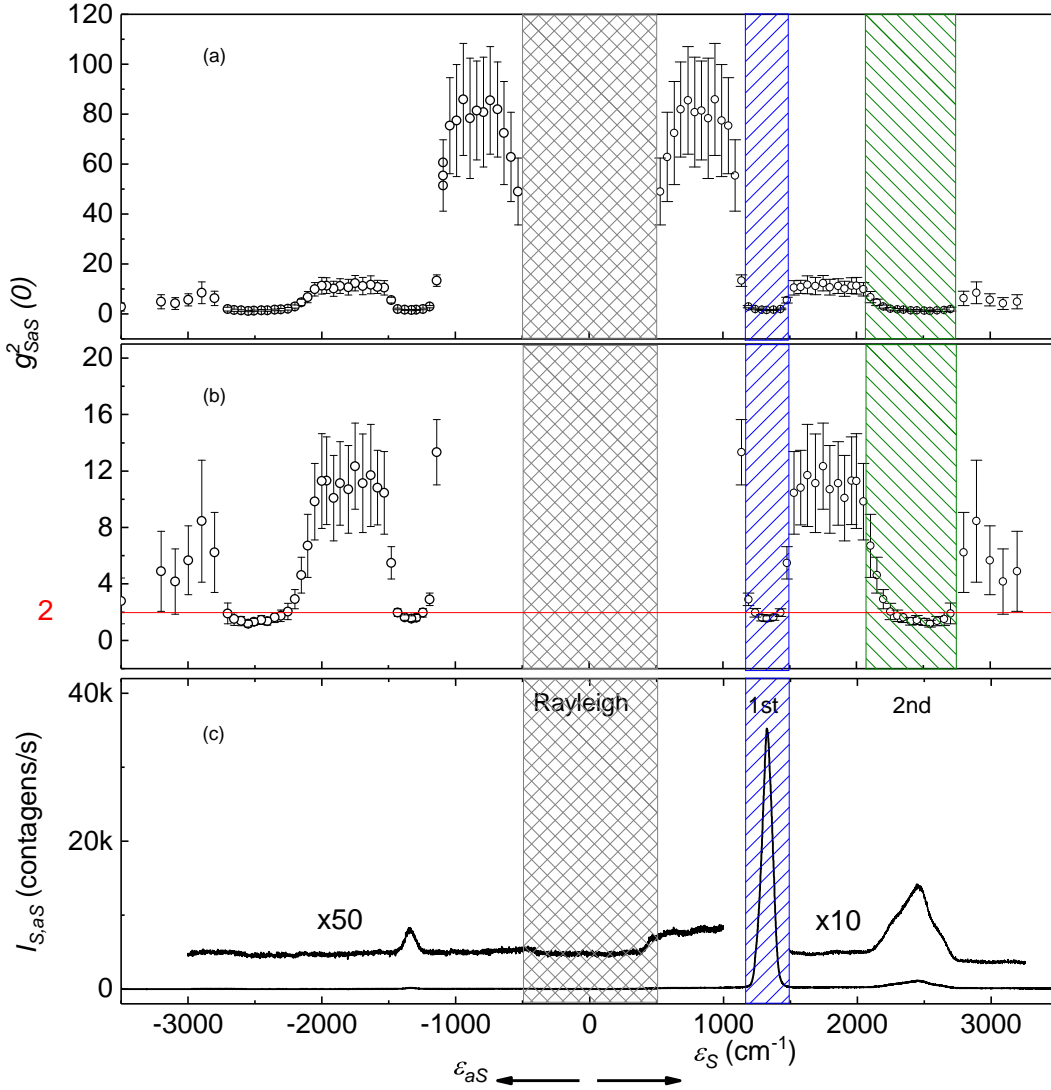


Figura 4.7: Investigação do processo SaS virtual versus δ , para amostra de diamante. Em (a) os círculos pretos são os dados experimentais correspondentes $g^2_{S,aS}(0)$ obtidos para cada ponto do gráfico 4.6. As barras de erro são calculadas a partir da propagação de erros no cálculo de $g^2_{S,aS}(0)$. Em (b), ampliamos a região de $g^2_{S,aS}(0) < 20$. A linha vermelha corresponde à $g^2_{S,aS}(0) = 2$, relativo a estatística térmica das intensidades Stokes e anti-Stokes. Em (c), temos o espectro Raman do diamante como referência para visualizar as regiões de SaS real e SaS virtual [95].

4.4.1 Dependência de $g^2_{S,aS}(0)$ com a energia

A Figura 4.7 (a) mostra os valores de $g^2_{S,aS}(0)$ correspondentes a cada ponto do gráfico $I_{S,aS}^{\text{corr}}(\epsilon_S, \epsilon_{aS})$ (Figura 4.6). A linha vermelha no gráfico da Figura 4.7 (b) corresponde ao limite superior, $g^2_{S,aS}(0) = 2$, que não violaria a desigualdade $\left[g^2_{S,aS}(0) \right]^2 \leq g^2_{S,S}(0) g^2_{aS,aS}(0)$,

assumido que, classicamente, as intensidades I_S e I_{aS} estão relacionadas à estatística térmica da população de fônons no material (Equação 2.26).

Como mostra o resultado, $g_{S,aS}^2(0)$ é maior que 2 para qualquer valor de ε_S e ε_{aS} fora da ressonância, mostrando o caráter quântico da correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes comprovando a detecção do processo SaS virtual. Para valores de $|\varepsilon_{S,aS}| = \nu_q$, ressonantes com os modos vibracionais do diamante, relativos ao processo SaS real, observamos o aumento das coincidências acidentais, devido à não filtragem espectral do sinal anti-Stokes, reduzindo $g_{S,aS}^2(0)$ a valores menores que 2, e assim, mascarando espalhamento Raman real correlacionado, que não é o nosso objeto de estudo no momento. Logo acima do pico Raman de segunda ordem, ainda temos $g_{S,aS}^2(0) > 2$, porém, os valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ reduzem significativamente indo à zero, o que resulta em uma barra de erro da medida de mesma ordem do valor de $g_{S,aS}^2(0)$.

4.5 A interação fóton-fóton (SaS) análoga à interação elétron-elétron (BCS)

Podemos entender melhor o comportamento $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$ quando analisamos o hamiltoniano de interação do processo SaS virtual (Equação 4.15). Olhando para o valor esperado $\langle H_{int}^{pp} \rangle$, observamos que a interação entre os fótons, definida como $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, apresenta dois regimes:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \hbar \nu_{\mathbf{q}}}{(\hbar \omega_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - (\hbar \nu_{\mathbf{q}})^2} \begin{cases} < 0, & |\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \nu_{\mathbf{q}} \\ > 0, & |\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| > \nu_{\mathbf{q}}, \end{cases} \quad (4.21)$$

assim como na interação elétron-elétron da supercondutividade (Equação 2.4).

No denominador de $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, o termo $(\hbar \omega_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})$ corresponde à diferença de energia entre o fóton espalhado ($E_S = \hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$) e a energia do fóton incidente ($E_L = \hbar \omega_{\mathbf{k}}$). Já $E_q = \hbar \nu_{\mathbf{q}}$ é a energia do modo vibracional. A diferença $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})$ é equivalente ao deslocamento Raman no gráfico da Figura 4.6 a menos da constante multiplicativa 2π , isto é, $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})/2\pi = \varepsilon_S$. Além disso, para fins de simplificação, considera-se a velocidade da luz igual a 1, $c = 1$. Observamos que $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ é negativo quando a diferença de energia $E_L - E_S$ é menor que E_q . Ou seja, para deslocamentos Raman $\delta < \nu_q$, existe uma espécie de interação atrativa entre

fótons mediando o processo SaS virtual. Por outro lado, para valores de $\delta > \nu_q$, ou quando $E_L - E_S > E_q$, $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ é positivo e, portanto, correspondente à uma interação fóton-fóton repulsiva.

A interação $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ da Equação 4.21 está relacionada basicamente com a contante de acoplamento fóton-fônon $M_{\mathbf{q}}$ resultante do espalhamento Raman real em $\nu_{\mathbf{q}}$, sendo $I_S \propto M_{\mathbf{q}}^2$. Quando o material apresenta mais de um modo de vibração com frequências $\nu_{\mathbf{q}_1}, \nu_{\mathbf{q}_2} \dots$ e assim por diante, existirão mais de um “potencial” de interação fóton-fóton gerando o espalhamento SaS virtual. No caso do diamante, além do pico Raman de primeira ordem relativo à constante de acoplamento $M_{\mathbf{q}}^{1^\circ}$, temos o espalhamento Raman de segunda ordem ao qual podemos atribuir uma constante de acoplamento $M_{\mathbf{q}}^{2^\circ}$. E, assim, podemos considerar a presença de duas interações: $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ}$ e $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ}$.

Podemos interpretar o resultado da Figura 4.6 assumindo, assim como na teoria BCS da supercondutividade, que teremos a formação dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes mediados por um fônon virtual somente quando a interação, definida pelo hamiltoniano da Equação 4.15, for negativa e, portanto, atrativa. Isto é, apenas para valores de $\varepsilon_{S,aS} < \nu_q$. De imediato, observamos que para a região acima do pico Raman de segunda ordem, onde ambas as interações no diamante são positivas (Região 3), não observamos a formação dos pares fótons SaS, de acordo com nossa interpretação. Além disso, na Região 1, temos as contribuições de $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ}$ e $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ}$ no espalhamento SaS. Já na Região 2, entre os picos Raman de primeira e segunda ordem $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ} < 0$ e $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ} > 0$, logo, o processo SaS ocorre exclusivamente devido à interação $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ}$, o que explica a queda da intensidade $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$ observada e, portanto, as assimetrias de $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$ em relação às frequências do fônon real onde $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ, 2^\circ}$ divergem.

Em termos do deslocamento Raman, dado em cm^{-1} , afim de estimar o valor da interação $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, podemos reescrever Equação 4.21 como

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{M_{\mathbf{q}}^2}{hc} \left[\frac{\nu_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{S,aS}^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2} \right] \begin{cases} < 0, & |\varepsilon_{S,aS}| < \nu_{\mathbf{q}} \\ > 0, & |\varepsilon_{S,aS}| > \nu_{\mathbf{q}}, \end{cases} \quad (4.22)$$

onde $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo. A análise da dependência do espalhamento SaS com as interações no diamante fica mais clara quando

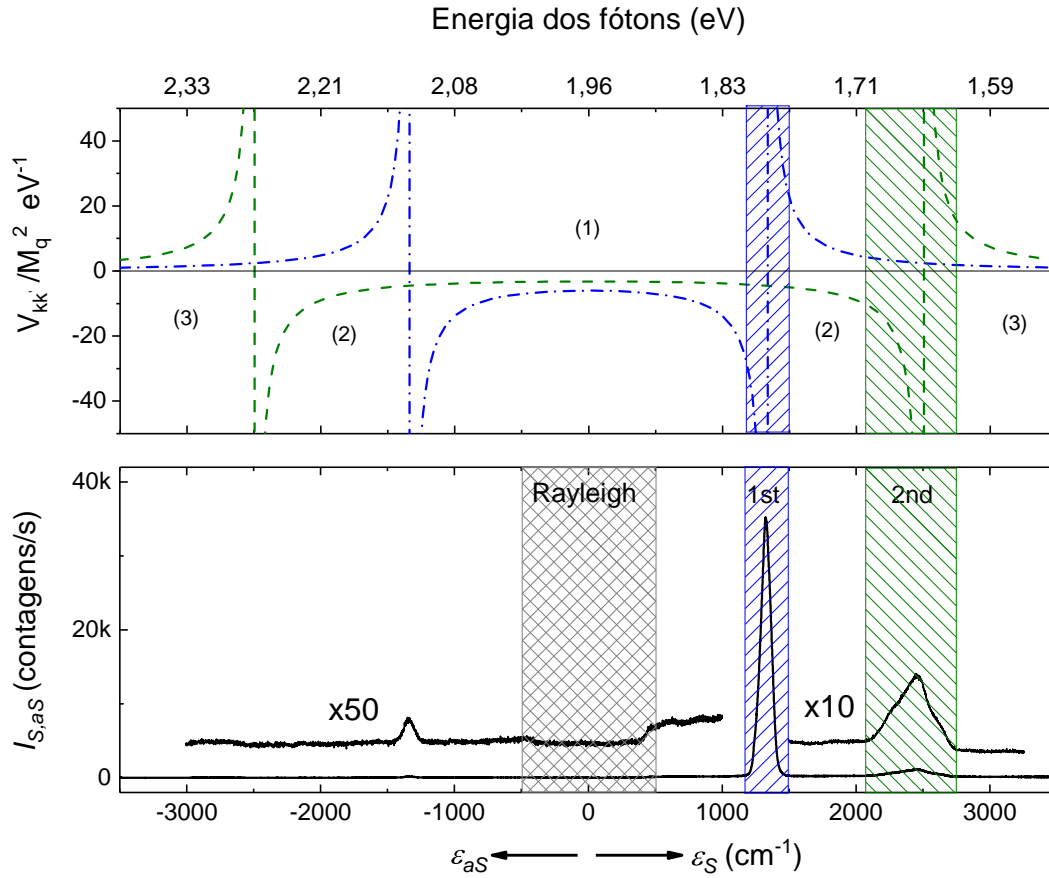


Figura 4.8: O gráfico (a) mostra as interações $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{1^\circ}$ (linha tracejada azul) e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{2^\circ}$ (linha tracejada verde), em função do deslocamento Raman, para as regiões (1) (2) e (3) descritas no texto. (b) Espectro Raman de referência, da amostra de diamante.

plotamos $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ}$ e $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ}$, normalizadas pelas respectivas constantes de acoplamento, em função do deslocamento Raman (Figura 4.8 (a)), onde $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{1^\circ}$ está relacionado ao espalhamento Raman de primeira ordem em torno de $\nu_{\mathbf{q}} = 1332 \text{ cm}^{-1}$ e $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{2^\circ}$ à segunda ordem do espalhamento Raman, em torno de $\nu_{2\mathbf{q}} = 2500 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao pico da densidade de estado vibracionais do diamante em torno de 1250 cm^{-1} (veja Figura 2.6) [94].

4.6 Mistura de quatro ondas e o processo SaS

O hamiltoniano de interação da Equação 4.15, é equivalente ao hamiltoniano

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) \hat{a}_{\mathbf{k}_4}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_3}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1}, \quad (4.23)$$

que descreve, em segunda quantização, qualquer processo envolvendo a interação entre duas partículas [71]. Os operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}_i}^\dagger$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}_j}$ são os operadores criação e destruição, respectivamente, e os \mathbf{k}_i correspondem aos números quânticos dos estados das partículas. Na teoria BCS da supercondutividade, \hat{H}_{int} descreve a interação elétron-elétron mediada por um fônon virtual, com $V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ sendo dado por $W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}$, Equação 2.4. Já em ótica, o hamiltoniano da Equação 4.23 é comumente utilizado para descrever, no formalismo quântico, qualquer processo relacionado à mistura de quatro ondas ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$), ou FWM do inglês *Four Wave Mixing*, sendo $V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ relacionado ao tensor susceptibilidade elétrica de terceira ordem, $\chi^{(3)}$ [96].

Em ótica, a mistura de quatro ondas é descrita pelo termo não linear ($\mathbf{P}^{(3)}$) da polarização induzida no material

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (4.24)$$

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3). \quad (4.25)$$

No espalhamento Raman estimulado, em particular, processos não lineares que são descritos pela polarização não linear $\mathbf{P}^{(3)}$, relacionados ao tensor susceptibilidade Raman $\chi_R^{(3)}$, sob determinadas condições de ressonância são predominantes em relação ao espalhamento Raman espontâneo, sendo esse o ponto chave das técnicas de espectroscopia Raman não linear como *CARS* e *CSRS* (do inglês *Coherent Stokes Raman Scattering*) [97]. Em ambas as técnicas, dois lasers pulsados, um *pump* e um *probe*, de frequências ω_p e ω_{pr} , respectivamente, são focalizados na amostra, induzindo uma resposta não linear da mesma que depende de ω_p e ω_{pr} ($\mathbf{P}^3(\omega_p, \omega_{pr})$). Quando a diferença de frequência $\omega_p - \omega_{pr}$ é igual à frequência ν_q de algum modo de vibração do material temos a geração do sinal CARS. A frequência ω_{pr} é, neste caso, igual à frequência do espalhamento Stokes (ω_s) [96].

A produção de pares de fótons Stokes (*idler*) e anti-Stokes (*signal*) correlacionados tem sido estudada dentro do arcabouço teórico da mistura de quatro ondas, relacionado ao tensor susceptibilidade eletrônico $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ [98]. Neste contexto, por exemplo, Siyuan Shi et al. [99] observam a produção de pares de fótons correlacionados em proteínas fluorescentes devido ao FWM degenerado ($2\omega_p = \omega_i + \omega_s$), apesar de o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes

estar presente nas mesmas frequências *idler* e *signal*, isto é, $\omega_i = \omega_S$ e $\omega_s = \omega_{aS}$. Já Kim Fook Lee et al. [100] fizeram o estudo em um filme de nanotubos de carbono. No entanto, são em fibras óticas que são reportadas a maioria das observações experimentais de tais pares de fótons correlacionados via FWM e FWM degenerado, satisfazendo as condições de casamento de fase da guia de onda [101–108]. Em tais experimentos, o espalhamento Raman surge como ruído nas medidas contribuindo somente com as coincidências acidentais [109–111]. Enquanto em aplicações do processo SaS real, como por exemplo na memória quântica Raman, é o espalhamento FWM que se comporta como ruído [112].

O CARS, sendo um caso particular da mistura degenerada de quatro ondas com $\omega_{aS} = 2\omega_L - \omega_S$ e $\mathbf{k}_{aS} = \mathbf{k}_L + \mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S$, tem uma contribuição com a intensidade I_{aS} do sinal anti-Stokes, que é proporcional ao quadrado da susceptibilidade Raman ($I_{CARS} \propto |\chi_R^{(3)}(\omega_{aS})|^2$) [96], sendo

$$\chi_R^{(3)}(\omega_S) \propto \frac{\epsilon_0(\partial\alpha/\partial q)_0^2}{\nu_{\mathbf{q}}^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 + 2i(\omega_L - \omega_S)\gamma}, \quad (4.26)$$

onde γ é uma constante de amortecimento, ϵ_0 é permissividade elétrica no vácuo e $(\partial\alpha/\partial q)_0$ é a derivada da polarizabilidade em relação às coordenadas normais de vibração [96]. O processo SaS sob o ponto de vista das relações de conservação de energia e momento, Equação 2.27, é também uma mistura degenerada de quatro ondas, ou um FWM degenerado espontâneo sem a presença do laser *probe* externo na frequência do espalhamento Stokes. O *probe*, neste caso, seria o processo Stokes espontâneo do SaS.

Devido à semelhança do processo SaS com a produção de pares de fótons correlacionados descritos via o formalismo teórico da mistura degenerada de quatro ondas, especulava-se que a intensidade I_{SaS}^{corr} pudesse ser descrita pela parte real ($Re[\chi_R^{(3)}]$) do tensor susceptibilidade Raman $\chi_R^{(3)}$ (Equação 4.26), com $I_{SaS}^{\text{corr}}(\delta) \propto |Re[\chi_R^{(3)}(\delta)]|^2$. Entretanto, até o presente tal modelo é incapaz de descrever as assimetrias de I_{SaS}^{corr} em torno das frequências reais de vibração do material (ver Seção 4.7). Apesar disso, dada a semelhança com $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, $Re[\chi_R^{(3)}]$ pode nos ajudar a elucidar qualitativamente o que seria uma interação atrativa entre fótons, equivalente à interação elétron-elétron da supercondutividade, que está relacionada à resposta não linear do material à incidência de um laser de alta intensidade.

4.7 Simplificando $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$

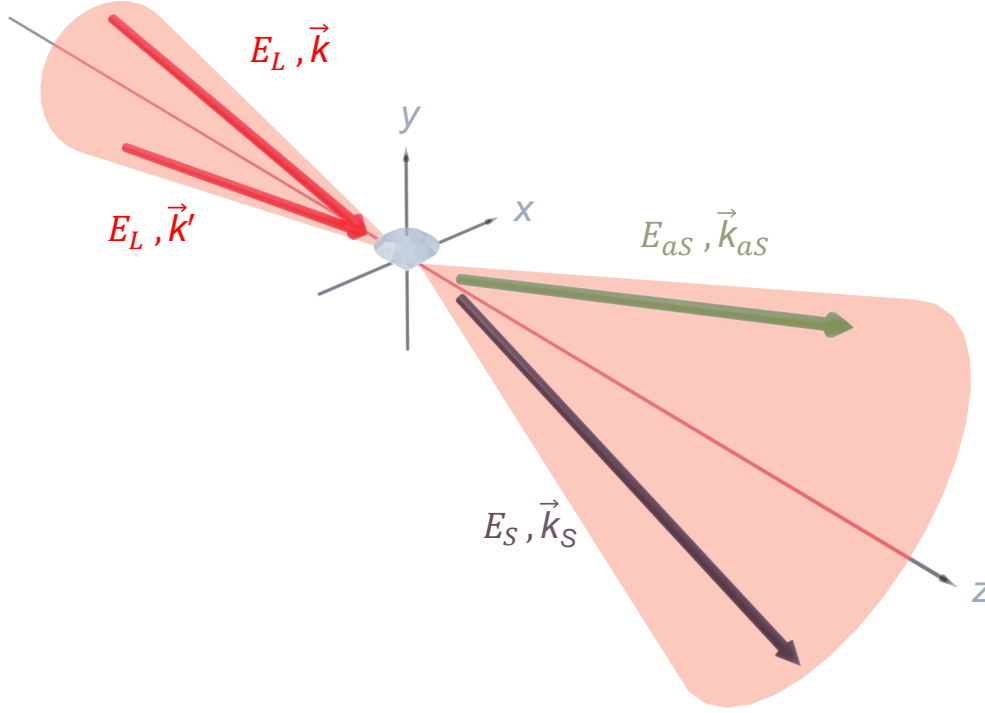


Figura 4.9: Esquema mostrando o espalhamento inelástico fóton-fóton, onde $\mathbf{k}_{aS} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$ e $\mathbf{k}_S = \mathbf{k} - \mathbf{q}$

Assim como $\chi_R^{(3)}$, a interação $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ descrita pela Equação 4.22 não é capaz de descrever as assimetrias de I_{SaS}^{corr} abaixo e acima de uma frequência de fônon. Entretanto, observando que o hamiltoniano de interação da Equação 4.15, que descreve a formação dos pares de fótons SaS mediante o espalhamento fóton-fóton (Figura 4.9), pode ser escrito análogo ao hamiltoniano H_{BCS} , Equação 2.5, como,

$$H_{int}^{pp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}, \quad (4.27)$$

buscamos, assim como na teoria BCS apresentada no Capítulo 2, aplicar a mesma simplificação à $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, considerando, como discutido na Seção 4.5, que o espalhamento SaS virtual ocorre somente para $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} < 0$. Portanto, consideramos que $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ assume um valor constante negativo igual a $-V$ para $|\varepsilon_{S,aS}| < \nu_{\mathbf{q}}$, sendo nulo para outros valores de $\varepsilon_{S,aS}$, análogo ao que é feito

na Equação 2.7 dos pares de Cooper eletrônicos. Isto é,

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}} = \begin{cases} -V_0, & |\varepsilon_{S,aS}| < \nu_{\mathbf{q}} \\ 0, & |\varepsilon_{S,aS}| > \nu_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad (4.28)$$

Sendo a interação mediada por fônons, V_0 é proporcional à eficiência do espalhamento fóton-fônon, $M_{\mathbf{q}}^2$, e pode ser obtido diretamente da intensidade do espalhamento Raman Stokes, sendo $I_S \propto M_{\mathbf{q}}^2$. Logo, para o diamante temos

$$|V_0^{1^\circ,2^\circ}| = C^{1^\circ,2^\circ} A_S^{1^\circ,2^\circ}, \quad (4.29)$$

onde $A_S^{1^\circ,2^\circ}$ são as áreas abaixo dos picos Raman Stokes de primeira (1°) e segunda ordem (2°), obtidos experimentalmente do espectro Raman de referência do dimante, Figura 4.8 (b).

4.8 *Gap* de super-transparência

Como vimos na Seção 2.1, uma das principais características da supercondutividade é a existência de um *gap* de energia entre o estado supercondutor e o estado normal do material. De maneira análoga, teremos no processo SaS virtual um *gap* de super-transparência.

No processo SaS, o sistema vai do estado inicial $|\psi_0\rangle$ correspondente ao estado do laser de excitação da amostra e dos modos Stokes e anti-Stokes térmicos, para um estado quântico $|\psi_f\rangle$ final, por meio da interação \hat{H}_{int} . Considerando que o estado inicial do laser de excitação da amostra seja um estado coerente denotado por $|\alpha_L\rangle$, com $|\alpha_L| \gg 1$, podemos assumir que seus modos não mudam no processo SaS. Além disso, supondo inicialmente que não existem fótons em outras frequências, isto é, os modos Stokes e anti-Stokes são inicialmente estados de vácuo $|vac\rangle = |0_S 0_{aS}\rangle$, podemos escrever: $|\psi_0\rangle = |\alpha_L\rangle |00\rangle$. O estado $|\psi_f\rangle$ é obtido via primeira ordem da teoria de perturbação dependente do tempo, sendo dado por

$$|\psi_f\rangle = e^{-iH_{int}t} |\psi_0\rangle \sim \left(\mathbf{1} + i\hat{H}_{int} \frac{dt}{\hbar} \right) |\psi_0\rangle, \quad (4.30)$$

com o hamiltoniano H_{int} igual ao hamiltoniano de interação da Equação 4.27

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}, \quad (4.31)$$

que pode ser simplificado como

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (4.32)$$

lembrando que o estado coerente $|\alpha_L\rangle$ é um autoestado dos operadores aniquilação de fótons $b_{\mathbf{k}_L}$ com autovalor α_L , sendo \mathbf{k}_L um modo do laser. O termo $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ é dado, então, por

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]}, \quad (4.33)$$

sendo denominado *gap* de super-transparência. $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ está relacionado à probabilidade de ocorrência do espalhamento do processo SaS, isto é, à probabilidade de transição $p = |\langle \text{SaS} | \psi_f(t) \rangle|^2$, onde $|\text{SaS}\rangle = |\alpha_L\rangle |1_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} 1_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ corresponde à criação de um par de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados a partir do estado de vácuo de fônons. p pode ser escrito como,

$$p = \left| \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha^2 V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle 1_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} 1_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} | b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger | \text{vac} \rangle \frac{dt}{\hbar} \right|^2, \quad (4.34)$$

com $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ (Equação 4.33) sendo reescrito como $\Delta = V_0 |\alpha|^2$ considerando a simplificação da interação $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 4.28. Assim, podemos escrever a probabilidade de transição p como

$$p = \left(\Delta \frac{dt}{\hbar} \right)^2, \quad (4.35)$$

A partir da Equação 4.35, podemos descrever a dependência da taxa de produção de pares de fótons SaS em função do deslocamento Raman ($I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_{S,aS})$), como

$$I_{SaS}^{\text{corr}} = \Delta k \left| \alpha_L^2 V_0 \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 R_L \quad (4.36)$$

para $\varepsilon_{S,aS} < \nu_{\mathbf{q}}$, onde $|\alpha_L|^2$ é o número médio de fótons por pulso de laser. Considerando

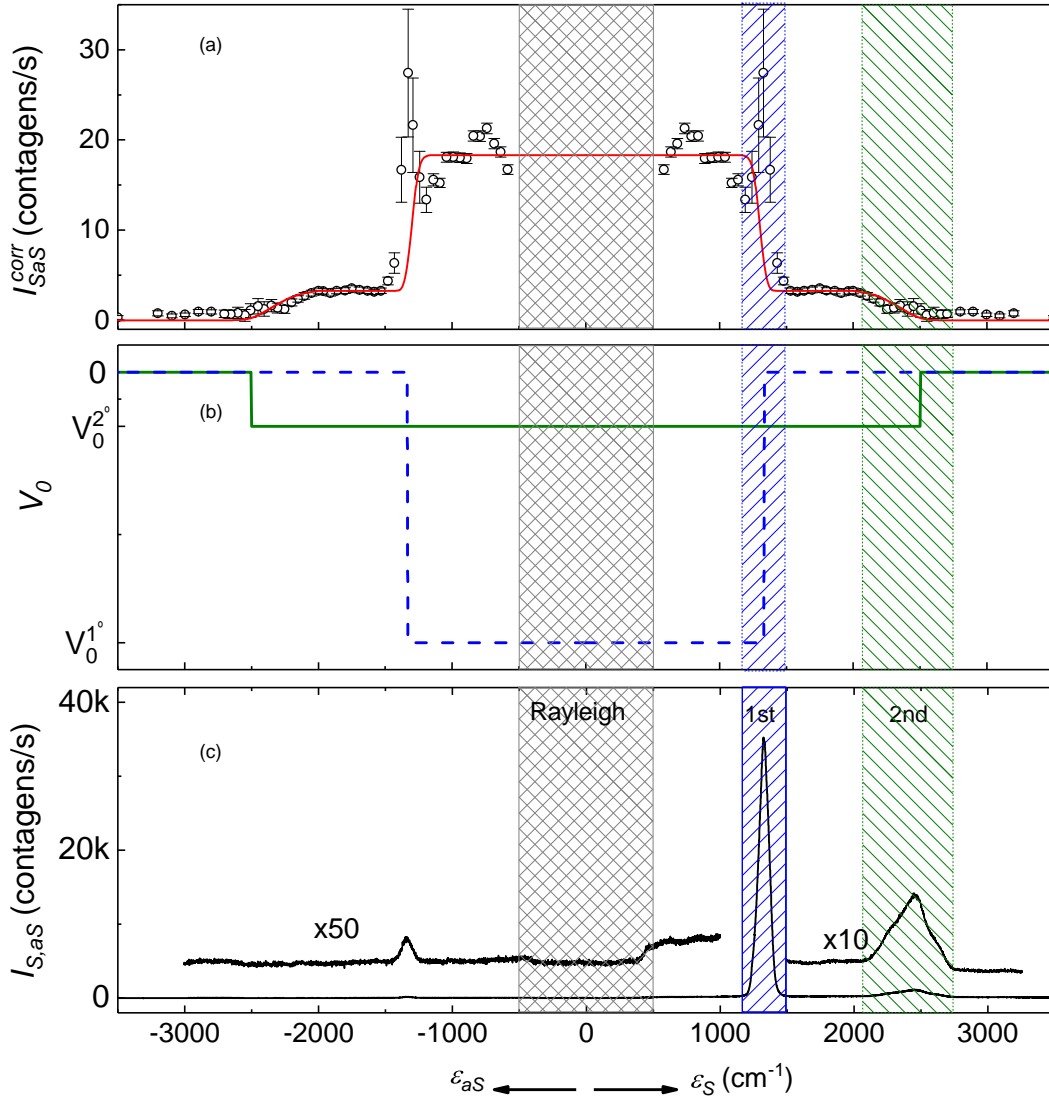


Figura 4.10: O gráfico (a) mostra os dados experimentais de $I_{SaS}^{corr}(\epsilon_{S,aS})$ ajustados pela Equação 4.28 utilizando o potencial simplificado $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{2^\circ}$ (linha tracejada azul) e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{1^\circ}$ (linha sólida verde) da figura (b). Em (c) temos novamente o espectro Raman de referência, da amostra de diamante.

$P_L = 40$ mW a potência de excitação da amostra do laser OPO em 633 nm, $|\alpha_L|^2 \approx 1,8 \times 10^9$ fótons. Δk é a coleção espectral obtida experimentalmente a partir da taxa entre a resolução do monocromador e faixa espectral onde o potencial é não nulo, sendo igual a 1332 cm $^{-1}$ para $V_0^{1^\circ}$ e 2500 cm $^{-1}$ para $V_0^{2^\circ}$. R_L é a taxa de repetição do laser (76 MHz) e T_L é a largura temporal do pulso do laser (≈ 200 fs).

Como podemos ver na Figura 4.10 (a), a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste dos dados experimentais utilizando a Equação 4.36, por meio dos potenciais de interação simpli-

ficados $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{1^\circ}$ e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{2^\circ}$ (Figura 4.10 (b)) determinados a partir da Equação 4.29, considerando as constantes $C^{1^\circ} = 5,75 \times 10^{-22}$ e $C^{2^\circ} = 3,35 \times 10^{-21}$ [eV cm s]. Tal simplificação de $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\mathbf{q}}$, idêntica à utilizada na teoria BCS, explica o comportamento assimétrico de $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_{S,aS})$ colocando os fótons Stokes e anti-Stokes do processo SaS virtual como análogos fotônicos aos pares de Cooper.

Por fim, acreditamos que a fim de se observar outras analogias entre o processo SaS virtual e os fenômenos da supercondutividade, tal como a supercorrente, seja preciso explorar o valor de $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, Equação 4.33, elevando a interação a valores comparáveis às energias do sistema (energia dos fótons ou dos fônons).²

4.9 Explorando a dependência de Δ com a potência do laser de excitação

A potência do laser de excitação, $P_L = |\alpha_L|^2 \hbar\omega_L R_L$, determina o número de fótons incidentes na amostra. Usando um laser em 633 nm ($\hbar\omega_L = 1,96$ eV) com $P_L = 40$ mW, em torno de $1,3 \times 10^{17}$ ($R_L |\alpha_L|^2$) fótons incidem na amostra por segundo. A taxa de produção dos pares de fótons correlacionados observada é próxima à 20 (pares/segundo) para processos virtuais com $\varepsilon_{S,aS} = 900$ cm⁻¹, o que corresponde à criação de, aproximadamente, um par de fótons SaS correlacionado a cada 10^{16} fótons incidentes na amostra.

Explorando a dependência de $\Delta = \alpha_L^2 V_0$ com P_L , dada por

$$\Delta = \frac{P_L}{\hbar\omega_L R_L} V_0, \quad (4.37)$$

observamos que a eficiência do espalhamento SaS aumenta com a potência de excitação da amostra fazendo com que

$$I_{SaS}^{\text{corr}} = \Delta k \left| \frac{P_L}{\hbar\omega_L R_L} V_0 \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 R_L = \frac{\Delta k}{R_L} \left| \frac{V_0 T_L}{\hbar\omega_L \hbar} \right|^2 P_L^2 \quad (4.38)$$

apresente um comportamento quadrático com P_L . Para comprovar esse comportamento, investigamos a dependência do espalhamento SaS $I_{SaS}(P_L)$ para os processo SaS virtual em

²Os resultados apresentados neste capítulo encontram-se publicados nos artigos [84] e [93]

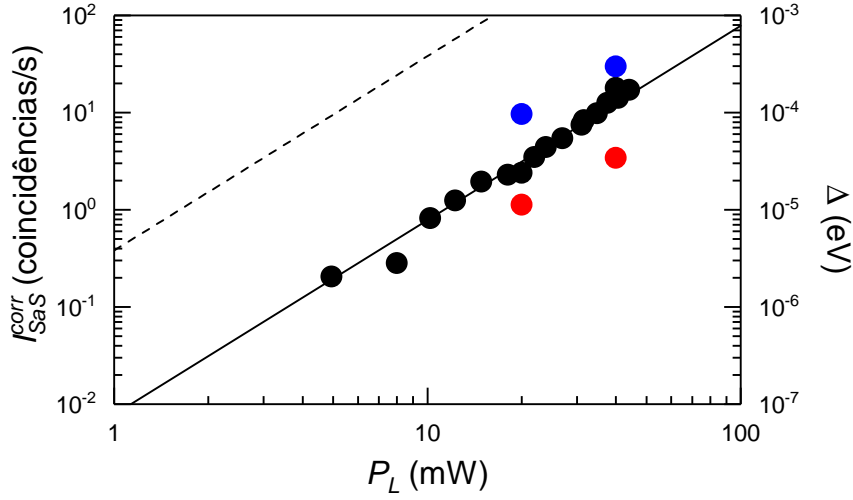


Figura 4.11: Taxa de produção de pares de fótons SaS I_{SaS}^{corr} em função da potência do laser de excitação. Os círculos pretos ajustado pela linha sólida, correspondem à medida de $I_{SaS}^{\text{corr}}(P_L)$ para o diamante em $\varepsilon_{S,aS} = 900 \text{ cm}^{-1}$. Apresentamos também 2 medidas extras em 20 mW e 40 mW para $\varepsilon_{S,aS} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (dados em vermelho) e para $\varepsilon_{S,aS} = 1332 \text{ cm}^{-1}$, este último correspondente ao processo real (dados em azul). O eixo ao lado direito do gráfico mostra a energia de interação Δ calculada a partir da taxa de contagem (Equação 4.36). A linha tracejada representa o valor esperado da energia de interação proposta para o grafeno [8, 57].

$|\varepsilon_{S,aS}| = 900 \text{ cm}^{-1}$ e 1700 cm^{-1} no diamante. Na Figura 4.11, a linha sólida corresponde ao comportamento quadrático da intensidade do espalhamento SaS virtual, $I_{SaS}^{\text{corr}} \propto P_L^2$. O eixo direito do gráfico mostra a evolução da energia de interação Δ com a potência de excitação da amostra. Observamos que tanto a intensidade (I_{SaS}^{corr}) do processo SaS virtual em 900 cm^{-1} (pontos pretos) quanto em 1700 cm^{-1} (pontos vermelhos) possuem um comportamento quadrático com a potência de excitação da amostra, assim como o processo SaS real em 1332 cm^{-1} , como foi observado por Kasperczyk et al. [58].

O aumento da energia de interação Δ por meio do laser de excitação da amostra contribui com o aumento da intensidade do espalhamento SaS através do incremento das coincidências em $\Delta\tau = 0$ proporcional a P_L^2 . Este comportamento fica claro na Figura 4.12, onde temos o número de coincidências (N_{SaS}) acumuladas durante um tempo de aquisição de 600 segundos, em função de P_L . Na Figura 4.12 (a), apresentamos os valores $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ para $\varepsilon_{S,aS} = 881 \text{ cm}^{-1}$ e na Figura 4.12 (a) (b) para $\varepsilon_{S,aS} = 1700 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, observamos que o aumento da potência do laser de excitação também contribui com o aumento das coincidências acidentais, sobretudo para altas potências, onde $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ passa a assumir um

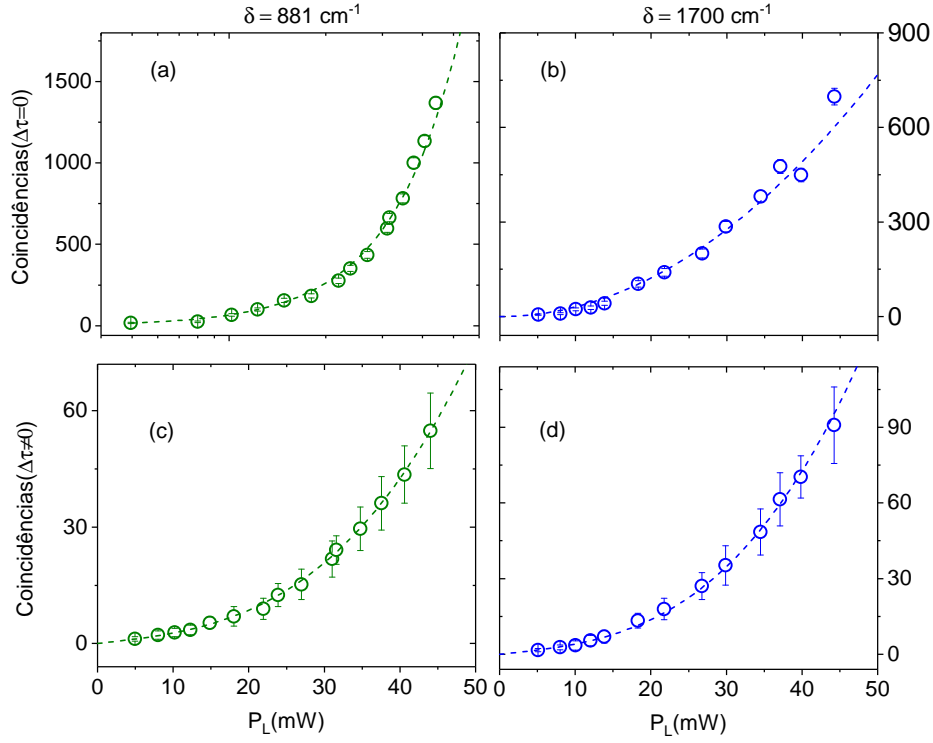


Figura 4.12: Dependência das coincidências no processo SaS virtual com a potência do laser de excitação. Apresentamos o número de coincidências ($N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) acumuladas durante 600 s em função de P_L , para os processo SaS virtual (a) em $\varepsilon_{S,aS} = 881 \text{ cm}^{-1}$ e (b) em $\varepsilon_{S,aS} = 1700 \text{ cm}^{-1}$, selecionando o sinal S apenas, por meio do monocromador, utilizando a montagem experimental apresentada na Figura 4.5. As linhas tracejas correspondem à um ajuste quadrático com a potência do laser $N_{SaS}(\Delta\tau = 0) = CP_L^2$ onde C é uma constante. Em (c) e (d) apresentamos as coincidências acidentais ($N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$) para $\varepsilon_{S,aS} = 881 \text{ cm}^{-1}$ e $\varepsilon_{S,aS} = 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As linhas tracejadas correspondem à um ajuste igual à $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0) = aP_L + bP_L^3$, sendo a e b constantes.

comportamento cúbico com P_L , isto é, $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0) \propto P_L^3$, sendo linear para baixos valores de P_L . Assim também acontece no processo SaS real tanto no diamante, como observado por Kasperczyk [58], quanto na água (ver Capítulo 7) [56, 57], sendo que a principal diferença entre ambos são os valores limiares de P_L onde o comportamento cúbico das coincidências acidentais começa a prevalecer em relação a seu regime linear, ficando comparáveis ao número de coincidências $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. No processo SaS real, devido à ressonância com a frequência do fônon real, o espalhamento Raman térmico irá comandar o aumento de $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ e o regime de potência onde $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ começa a superar o aumento de $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, que é menor do que no processo virtual.

Esse comportamento de $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ para o processo SaS virtual com

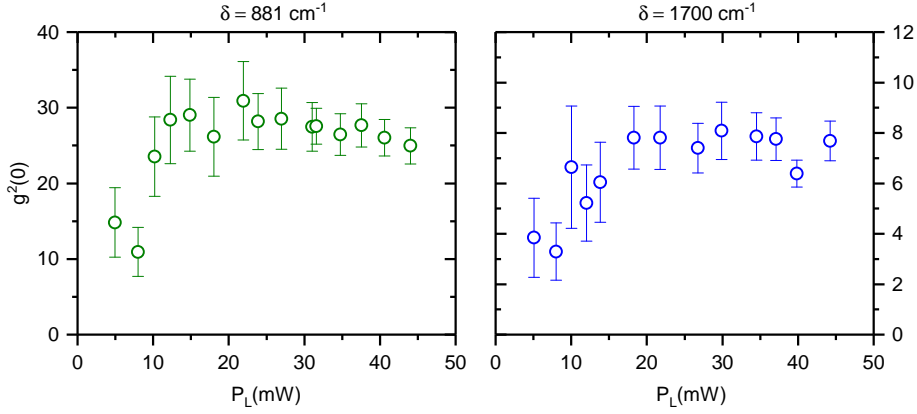


Figura 4.13: Dependência de $g^2_{SaS}(0)$ com a potência (P_L) do laser de excitação da amostra de diamante, para o espalhamento SaS virtual em $\varepsilon_{SaS} = 881 \text{ cm}^{-1}$ (dados em verde) e $\varepsilon_{SaS} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (dados em azul). $g^2_{SaS}(0)$ foi obtido a partir da razão entre as coincidências apresentadas na Figura 4.12.

a potência de excitação do laser se reflete nos valores de $g^2_{SaS}(0)$, determinado pela razão $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)/N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, com os regimes linear e não linear de $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ ficando evidentes. A Figura 4.13 mostra a dependência de $g^2_{SaS}(0)$ para os processos virtuais, referentes às contagens da Figura 4.12. Dado que a dependência de $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ com a potência P_L é sempre quadrática, ao menos no regime de potência em que estudamos o fenômeno, o comportamento de $g^2_{SaS}(0)(P_L)$ será determinado basicamente por $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)(P_L)$. Para baixas potências, $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ ainda é pequeno, comparado com as coincidências acidentais que possuem uma dependência linear com P_L nesse regime e, portanto, $g^2_{SaS}(0)$ assume pequenos valores. À medida que aumentamos a potência P_L , devido ao aumento $N_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ com P_L^2 , $g^2_{SaS}(0)$ começa a crescer atingindo um certo platô. Nessa faixa intermediária de potência, $N_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)(P_L)$ começa a mudar para o regime não linear de P_L e para altas potências passa a ser proporcional à P_L^3 o que faz com que $g^2_{SaS}(0)$ comece a cair com o inverso de P_L , isto é, $g^2_{SaS}(0) \propto (1/P_L)$.

Podemos dizer, assim, que o regime de potências em que $g^2_{SaS}(0) \propto (1/P_L)$, onde a correlação passa a assumir valores clássicos, define o limite superior do valor da interação Δ que podemos atingir explorando a sua dependência com a potência, sem a perda do caráter quântico da correlação da medida. Para o processo SaS real no diamante, $g^2_{SaS}(0)$ cai a valores clássicos rapidamente como observado por Kasperczyk et al. [8, 58]. Já para o processo SaS virtual, devido a ausência do espalhamento Raman térmico, a queda de $g^2_{SaS}(0)$ é postergada.

Não observamos o regime $g_{SaaS}^2(0) \propto (1/P_L)$, pois em nossos experimentos não conseguimos atingir a potência necessária para que isso aconteça. Adotando uma projeção, a partir dos ajustes das coincidências $N_{SaaS}(\Delta\tau = 0)$ e $N_{SaaS}(\Delta\tau \neq 0)$ da Figura 4.12, estimamos que $g_{SaaS}^2(0)$ cai a valores menores que 2 para $P_L > 500$ mW. Utilizando o laser 633 nm, obtemos um máximo de 50 mW de potência. Contudo, nessa faixa já começamos a observar uma tendência de queda de $g_{SaaS}^2(0)$, principalmente para $\varepsilon_{SaaS} = 881$ cm⁻¹ (Figura 4.13 à esquerda).

Apesar de ser uma maneira imediata, elevar o valor de Δ , via aumento da potência do laser de excitação, a valores da interação onde novos fenômenos físicos análogos à supercondutividade possam aparecer não parece ser a alternativa mais viável visto que aumentar deliberadamente o valor de P_L pode acarretar danos à própria amostra. Algumas alternativas podem estar relacionadas à exploração do fenômeno em outros materiais, como o próprio grafeno (ver linha tracejada na Figura 4.11) [8, 59], ou em outras configurações experimentais alterando, por exemplo, a energia do laser de excitação a fim de favorecer o espalhamento Raman, fonte de geração do **Pares de Cooper Fotônicos**.

CAPÍTULO 5

SAS REAL VERSUS SAS VIRTUAL - A POLARIZAÇÃO NO PROCESSO SAS E O TEMPO DE VIDA DO FÔNON

Neste capítulo, estudamos a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no espalhamento Raman correlacionado SaS real e virtual. Observando que o processo SaS ocorre predominantemente na mesma polarização do laser de excitação da amostra, implementamos um experimento de *pump-probe* com pump e probe em polarizações ortogonais para a investigação do tempo de vida do fônion real, além da dinâmica temporal do espalhamento SaS virtual, elucidando a diferença fundamental entre estes processos, relacionada à dinâmica da troca de fônions entre o espalhamento Stokes e anti-Stokes.

5.1 A montagem Experimental

Para a investigação experimental da polarização e do tempo de vida do fônion no processo SaS, utilizamos da montagem ótica apresentada na Figura 5.1. O feixe de laser 633 nm que sai do OPO com uma polarização horizontal (H) é dividido em 2 por um divisor de feixe (BS - 50:50) que transmite 50% da potência do laser e reflete os outros 50 %. O feixe refletido passa por uma placa de meia onda (HWP) e tem sua polarização mudada para vertical (V). Já o feixe com polarização H, que é transmitido pelo BS, passa por uma linha de atraso antes de ser recombinado com o feixe de polarização V no PBS, que é um divisor de feixes polarizado. O PBS reflete o feixe com polarização H e transmite o feixe de polarização V. Os dois feixes

V e H formam agora um trem de pulsos com polarizações V e H intercalados (Figura 5.2). A distância temporal entre os pulsos de mesma polarização (T_L) é fixa e definida pela taxa de repetição do laser ($\Gamma_L = 76$ MHz), sendo $T_L = 1/\Gamma_L \approx 13,2$ ns. A separação temporal ($\delta\tau$) entre os pulsos de polarização ortogonal é definida pela diferença de caminhos que os feixes de polarização V e H percorrem, sendo dada pela linha de atraso.

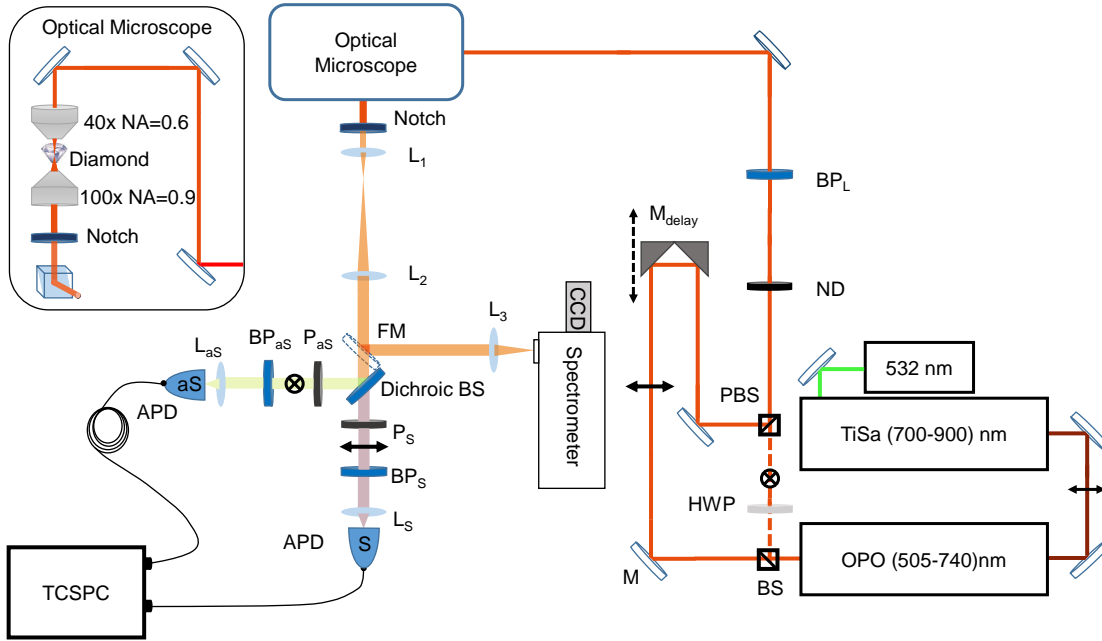


Figura 5.1: Montagem experimental para a investigação da polarização e tempo de vida no processo SaS: Um feixe de laser com pulsos de polarização ortogonal é produzido introduzindo uma linha de atraso que controla a distância temporal entre os pulso de polarização V e H. Dois polarizadores são inseridos no sistema de detecção em coincidência para a seleção da polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes. O comprimento da linha de atraso pode ser alterado, movendo o conjunto de espelhos M_{delay} , na direção indicada pela seta dupla tracejada. A polarização V, representada pelo símbolo \otimes e a polarização H representada por \longleftrightarrow são definidas em relação à mesa ótica. FM é um espelho que pode ser removido da montagem ótica para realizar o experimento de contagem em coincidência, enquanto os outros espelhos (M) estão fixos.

O feixe de laser recombinado (HV) é então enviado ao microscópio ótico, sendo focalizado na amostra. A potência do feixe é controlada por um conjunto de filtros de absorção ótica (ND). O sinal Raman coletado é analisado no espectrômetro como descrito na Seção 3.2 e o espalhamento SaS é estudado como descrito na Seção 3.3, utilizando o sistema de detecção em coincidência. Aqui, como estamos interessados em estudar a polarização no processo SaS, adicionamos dois polarizadores lineares, P_{aS} e P_S , antes dos filtros de interferência

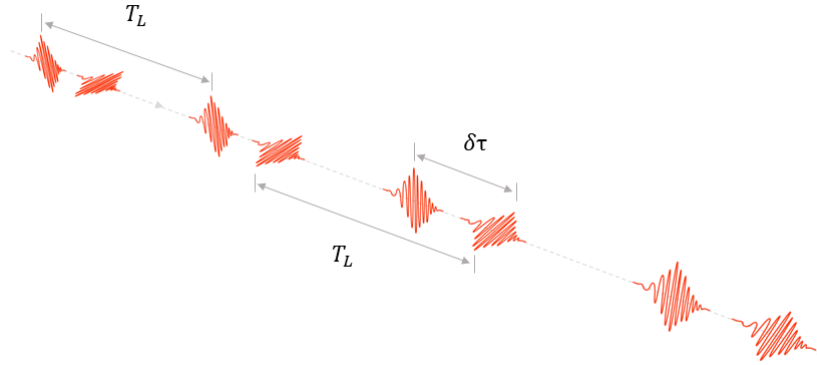


Figura 5.2: Trem de pulso com polarização ortogonal produzido na montagem ótica mostrada na Figura 5.1. T_L corresponde à separação temporal entre os pulsos de mesma polarização, enquanto $\delta\tau$ é a distancia temporal entre os pulsos de polarizações ortogonais, V e H. O valor de $\delta\tau$ é controlado pelo comprimento da linha de atraso (ver Fig. 5.1), movendo o conjunto de espelhos M_{delay} .

passa banda BP_{aS} e BP_S , para selecionar a polarização dos fótons anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

5.2 A polarização no processo SaS

Excitando a amostra apenas com o feixe de laser de polarização H (bloqueando o feixe de polarização V), analisamos a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes criados no processo SaS real e SaS virtual em quatro geometrias de espalhamento distintas apresentadas na Figura 5.3. Cada geometria pode ser caracterizada como $(L_{Pol}; S_{Pol}, aS_{Pol})$ em termos da polarização do laser de excitação (L_{Pol}) da polarização do sinal Stokes (S_{Pol}) e da polarização do sinal anti-Stokes (aS_{Pol}). Assim, estudamos o processo SaS nas configurações (H;H,H) onde o par de fótons tem a mesma polarização do laser, na geometria (H;V,V), onde o par de fótons tem a mesma polarização (V) ortogonal à polarização do laser (H), e nas configurações (H;H,V) e (H;V,H) onde os fótons Stokes e anti-Stokes têm polarizações ortogonais sendo que em (H;H,V) o fóton Stokes tem a mesma polarização do laser e em (H;V,H) o fóton anti-Stokes tem a mesma polarização do laser.

Nós investigamos a polarização no processo SaS real do diamante, correspondente ao espalhamento Raman de primeira ordem, mediado por fônons reais de frequência $\nu_{\mathbf{q}} = 1332$

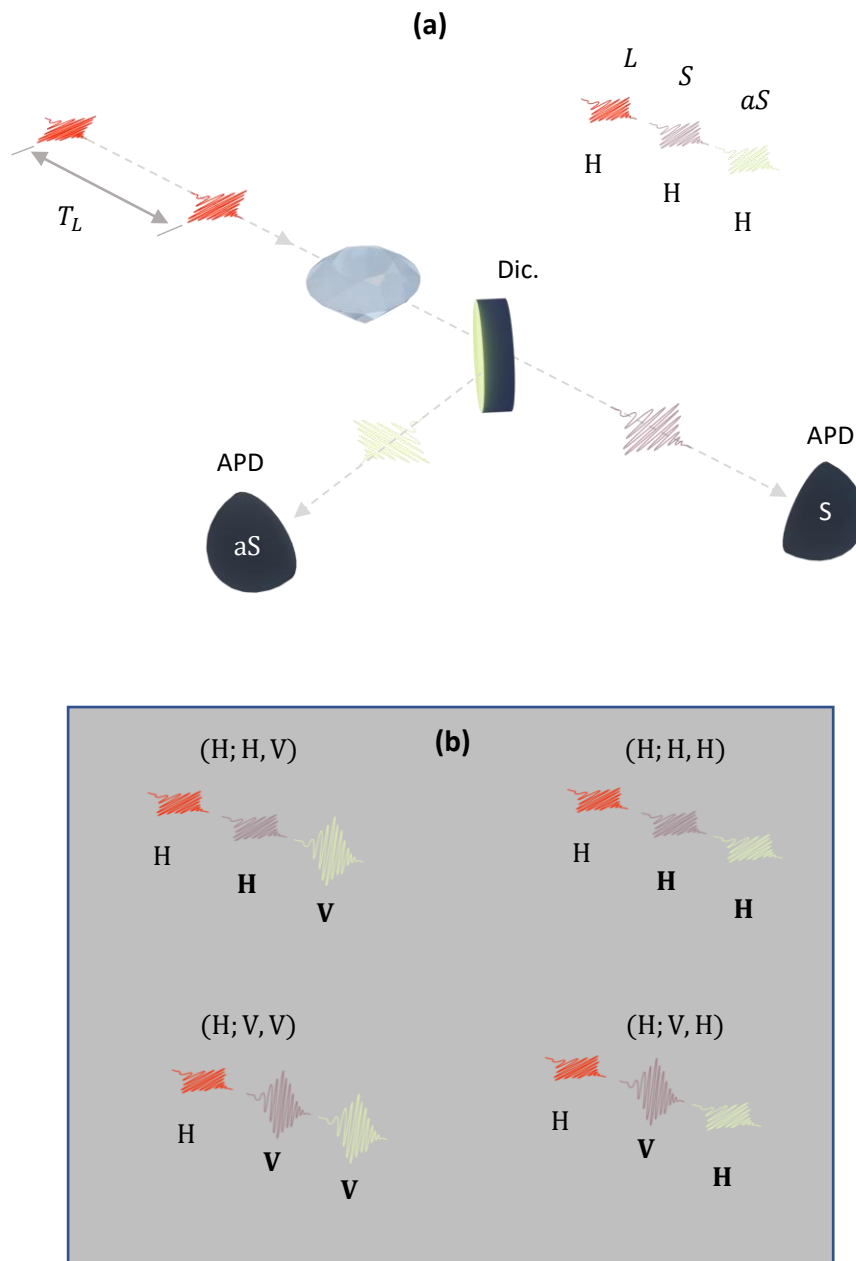


Figura 5.3: Configurações das medidas de polarização. Em (a) apresentamos a configuração de medida de polarização (H;H,H), onde o laser com uma polarização H excita a amostra e os espalhamentos Raman correlacionados Stokes e anti-Stokes na mesma polarização do laser são analisados nos APDs. As outras configurações de medidas são apresentadas em (b). A identificação da polarização do laser (L), do sinal Stokes (S) e anti-Stokes (aS) são feitas conforme esquema de cores apresentado em (a).

cm^{-1} , e no processo SaS virtual correspondente a $\delta = 900 \text{ cm}^{-1}$ (aqui o δ em frequência é dado conforme Cap. 4 na Fig. 4.2, não relacionado ao tempo entre os pulsos V e H).

Neste experimento, utilizamos um conjunto de filtros de interferência passa banda Stokes (BP_S) e anti-Stokes (BP_{aS}) para substituir o monocromador, cuja eficiência possui uma forte dependência com a polarização da luz incidente. Para o processo SaS real usamos os filtros $BP_S=FF01-690/9$ e $BP_{aS}=FF01-575/15 + FF01-600/37$, enquanto no processo virtual usamos os filtros $BP_{aS}=FF01-605/15$ e $BP_S =FF01-655/40 + FF01-681/24$, todos da *Semrock*. Na investigação do processo SaS real, excitamos a amostra com $P_L \approx 3$ mW do laser em 633 nm e os histogramas foram adquiridos com um tempo de acumulação de 900 segundos (devido ao intenso espalhamento Raman Stokes descorrelacionado, as contagens no APD-S saturavam para $P_L > 3$ mW). No processo SaS virtual usamos $P_L \approx 40$ mW e um tempo de aquisição de 300 segundos. Como a medida é realizada fora da ressonância com a energia do fônon, podemos utilizar potências mais elevadas sem que as contagens dos APDs saturem. Em todas as medidas, utilizamos uma iris antes do dicroico para filtragem das coincidências acidentais. O papel de filtragem da iris nos experimentos envolvendo a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ficará mais claro no próximo capítulo.

Plotamos os resultados em gráficos de barras, como mostra a Figura 5.4, onde temos no eixo x a polarização do sinal Stokes e no eixo y a polarização do sinal anti-Stokes. Cada barra corresponde a uma geometria de espalhamento ($L_{Pol}; S_{Pol}, aS_{Pol}$). A barra vermelha representa a geometria (H;H,H) a barra verde a configuração (H;V,H), a barra azul a medida (H;H,V) e a barra rosa representa a medida (H;V,V). Todos os gráficos localizados à esquerda Figura 5.4 (a-d) são medidas do processo SaS virtual enquanto os gráficos localizados a direita (e-h) equivalem ao processo SaS real.

Notamos que o processo SaS, tanto real quanto virtual, ocorre predominantemente na configuração (H;H,H) como mostram os gráficos (a-c) e (e-g) da Figura 5.4, com a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes igual à polarização do laser de excitação. No processo SaS real e virtual, aproximadamente 90% dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes têm a mesma polarização do laser de excitação. Os 10% restantes são divididos aproximadamente igualmente nas geometrias (H;V,H), (H;H,V) e (H;V,V), ($\approx 3\%$ dos pares). Na Figura 5.5, para o processo SaS virtual, e na Figura 5.6, para o processo SaS real, apresentamos os histogramas das medidas de onde extraímos as informações apresentadas na Figura 5.4.

As coincidências acidentais, mostradas nas Figuras 5.4 (b) e (f), também assumem maiores

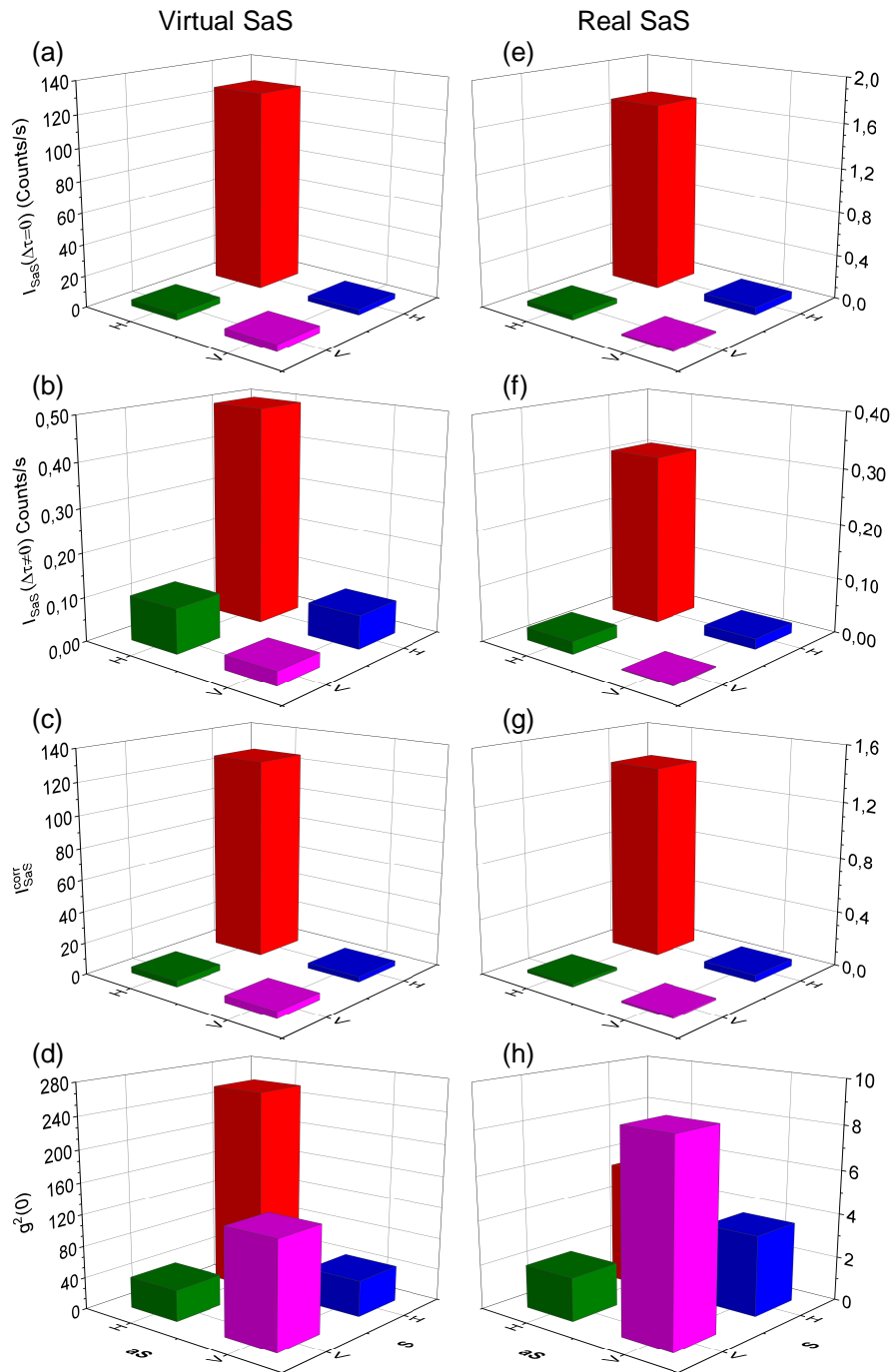


Figura 5.4: Medidas de polarização no processo SaS. Os gráficos à esquerda correspondem a medidas de polarização no processo SaS virtual, enquanto os da direita ao processo SaS real. Em (a) e (e) temos as contagens em $\Delta\tau = 0$. Em (b) e (f) apresentamos as coincidências acidentais em $\Delta\tau \neq 0$. Em (c) e (g) temos os valores de $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ e em (d) e (h) apresentamos os valores de $g^2_{SaS}(0)$ [113]

valores na configuração (H;H,H), porém são reduzidas quando selecionamos as polarizações Stokes e anti-Stokes ortogonais à polarização do laser (H;V,V). Isso ocorre principalmente de-

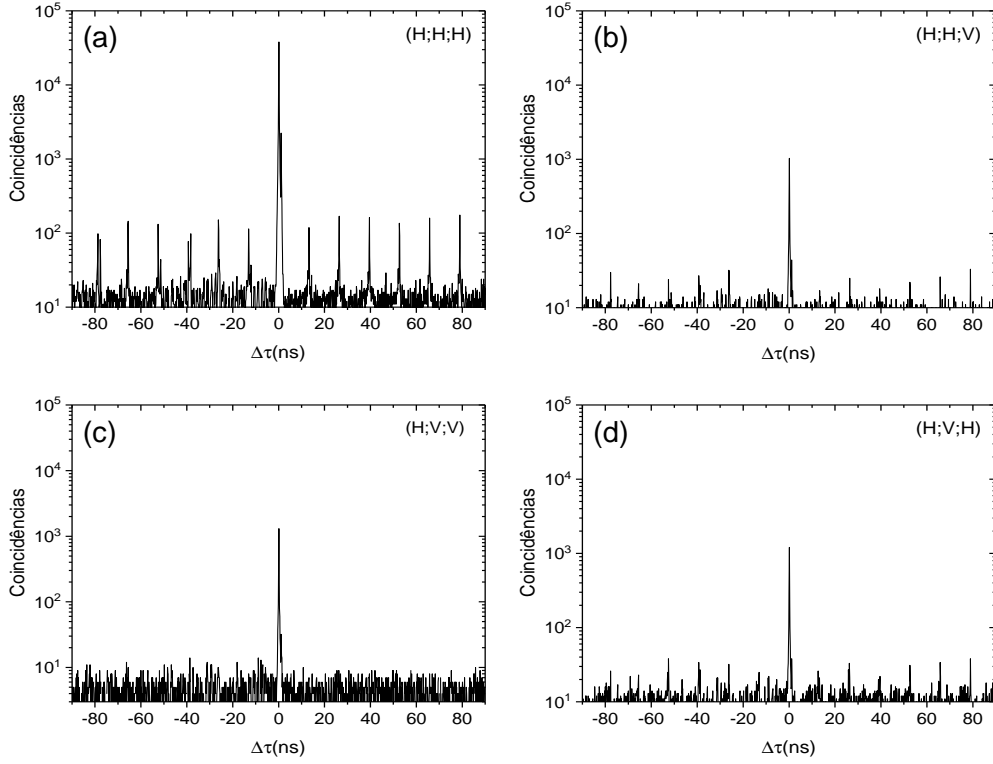


Figura 5.5: Apresentamos os histogramas das medidas do processo SaS virtual nas configurações: (a) (H;H;H), (b) (H;H;V), (c) (H;V;V) e (d) (H;V;H). A escala y, (em logaritmo) corresponde às coincidências acumuladas durante um tempo de 300 segundos. A potência de excitação do laser: $P_L \approx 40$ mW.

vido ao espalhamento Raman descorrelacionado do diamante ter predominantemente a mesma polarização do laser de excitação da amostra [94]. Assim, na configuração (H;V;V) as contagens únicas dos APDs (R_S e R_{aS}) reduzem drasticamente em comparação às contagens na configuração (H;H;H). Sendo H a polarização do laser de excitação, R_S vai de 120 kHz na polarização H pra 7 kHz na polarização V, enquanto R_{aS} vai de 0,7 kHz em H para 0,09 kHz na polarização V, se aproximando das contagens no escuro do APD. Com isso, a função de correlação $g_{SaS}^2(0)$, que assume os maiores valores na configuração (H;H;H) para o processo SaS virtual, no processo real apresenta um valor maior na configuração de medida (H;V;V) (veja Figural 5.4 (d) e (h)). Tal comportamento pode ser observado analisando diretamente os histogramas das medidas dos processos SaS real apresentados na Figura 5.6, e SaS virtual, na Figura 5.5. Observamos ainda que $g_{SaS}^2(0) > 2$ para todas as configurações, comprovando a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes quanticamente correlacionados nas geometrias de espalhamento estudadas, exceto para o processo SaS real na geometria (H;H;V), em

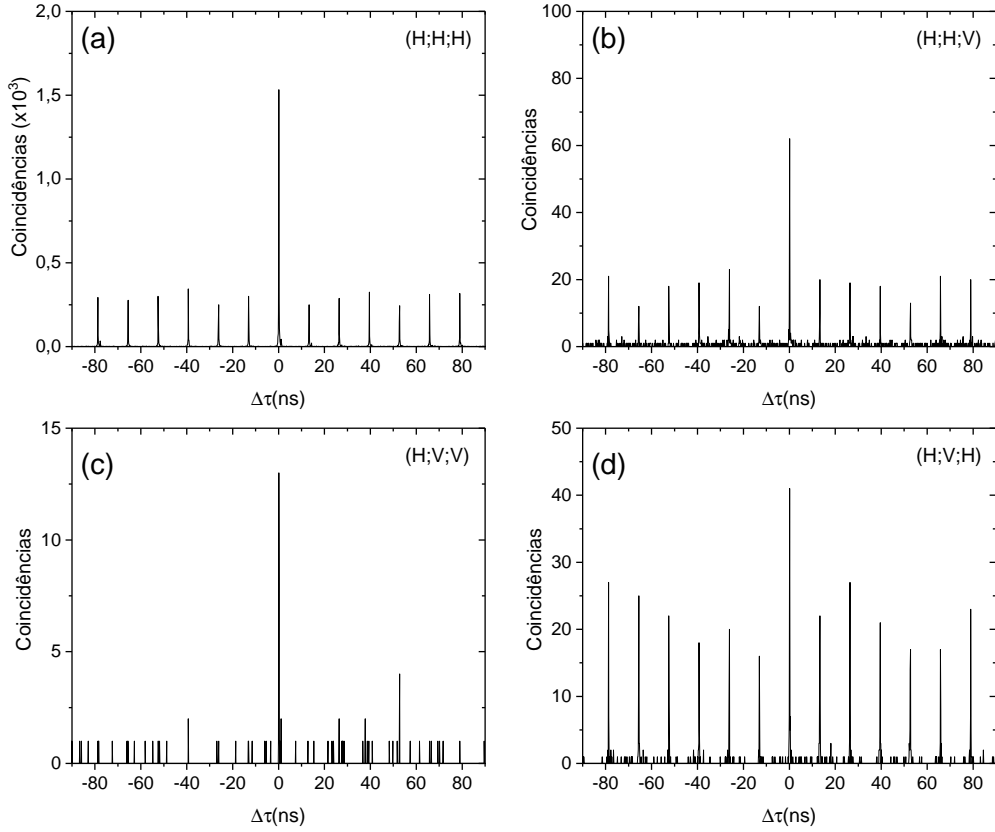


Figura 5.6: Apresentamos os histogramas das medidas do processo SaS virtual nas configurações: (a) (H;H;H), (b) (H;H;V), (c) (H;V;V) e (d) (H;V;H). A escala y corresponde às coincidências acumuladas durante um tempo de 900 segundos. Utilizamos uma potência de excitação da amostra $P_L \approx 3$ mW.

que o processo SaS pode estar sendo mascarado pelas contagens acidentais, neste experimento específico.

A filtragem das coincidências acidentais que a seleção em polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes promove é observada de maneira mais clara na Figura 5.7, onde mostramos também o resultado das medidas realizadas sem os polarizadores. Os valores de $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ diminuem significativamente quando usamos os polarizadores. Observamos ainda que as coincidências acidentais (Figura 5.7 (a)) seguem o mesmo comportamento da multiplicação das taxas de contagens únicas dos APDs Stokes e anti-Stokes $R_S R_{aS}$, (Figura 5.7 (c)). Elas ditam o comportamento de $g_{SaS}^2(0)$ (Figura 5.7 (d)) nas geometrias de espalhamento (H;V;V), (H;V;H) e (H;H;V), uma vez que a taxa de contagem em coincidência, $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ (Figura 5.7 (b)) é, aproximadamente, a mesma em tais configurações ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0) \approx 1,2$). No processo SaS real observamos que $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ é maior na configuração (H;H;H), reduzindo

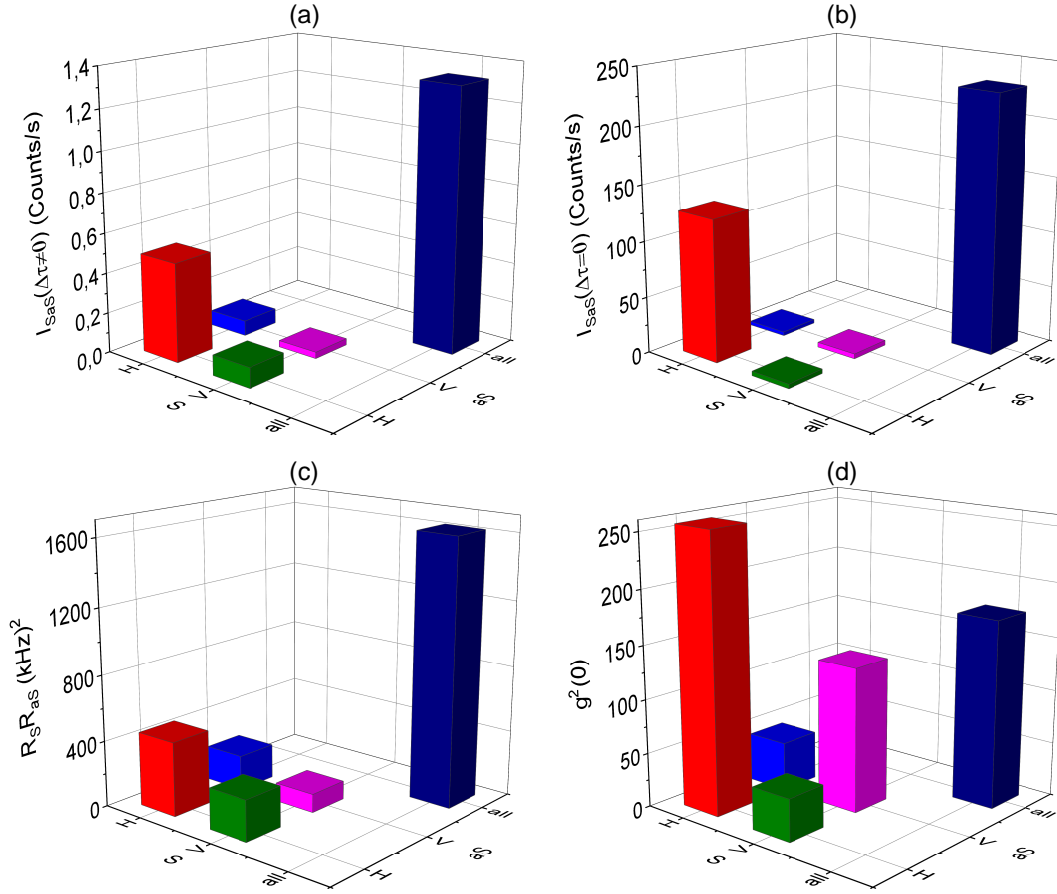


Figura 5.7: Medidas de polarização no processo SaS virtual. A barra azul escuro (all;all), mostra o resultado da medida sem filtragem em polarização, removendo os polarizadores da montagem ótica. Em (a) temos as coincidências acidentais, em (b) as coincidências em $\Delta\tau = 0$, em (c) apresentamos a multiplicação das taxas de contagens únicas nos APDs Stokes e anti-Stokes ($R_S R_{as}$) em (d) temos o valor de $g_{SaS}^2(0)$.

significativamente nas outras configurações, porém seguindo certa ordem de intensidade, sendo dada por $(H;H,V) > (H;V,H) > (H;V,V)$, como mostram os histogramas da Figura 5.6.

Por fim, com os resultados de polarização do processo SaS apresentados, não somos capazes de dizer se o estado de polarização dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes, descritos na base $\{H;V\}$, são uma superposição de estados quânticos como por exemplo

$$|SaS\rangle_{VH} = \beta_{HH} |H_S; H_{as}\rangle + \beta_{HV} |H_S; V_{as}\rangle + \beta_{VH} |V_S; H_{as}\rangle + \beta_{VV} |V_S; V_{as}\rangle, \quad (5.1)$$

com $|\beta_{HH}|^2 + |\beta_{HV}|^2 + |\beta_{VH}|^2 + |\beta_{VV}|^2 = 1$, ou uma mistura estatística podendo caracterizar um estado quântico emaranhado, requerendo futuras investigações. Os subíndices as e S ,

denotam a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes, sendo esta uma pergunta ainda em aberto.

5.3 Tempo de vida do fônon no processo SaS real e virtual

Na seção anterior, vimos que os pares de fótons Stokes e anti-Stokes do processo SaS são produzidos, predominantemente, na mesma polarização do laser de excitação no caso específico, na configuração (H;H,H). Entretanto, H é apenas uma referência em relação ao laboratório e, considerando a simetria do cristal de diamante, o mesmo resultado seria esperado para um laser com polarização V, ou seja, o espalhamento seria, majoritariamente, na configuração (V;V,V). Nesta seção, mostraremos os resultados da combinação dessas duas características do processo SaS para a implementação da técnica de *pump-probe* que nos permite a investigação do tempo de vida do fônon na amostra.

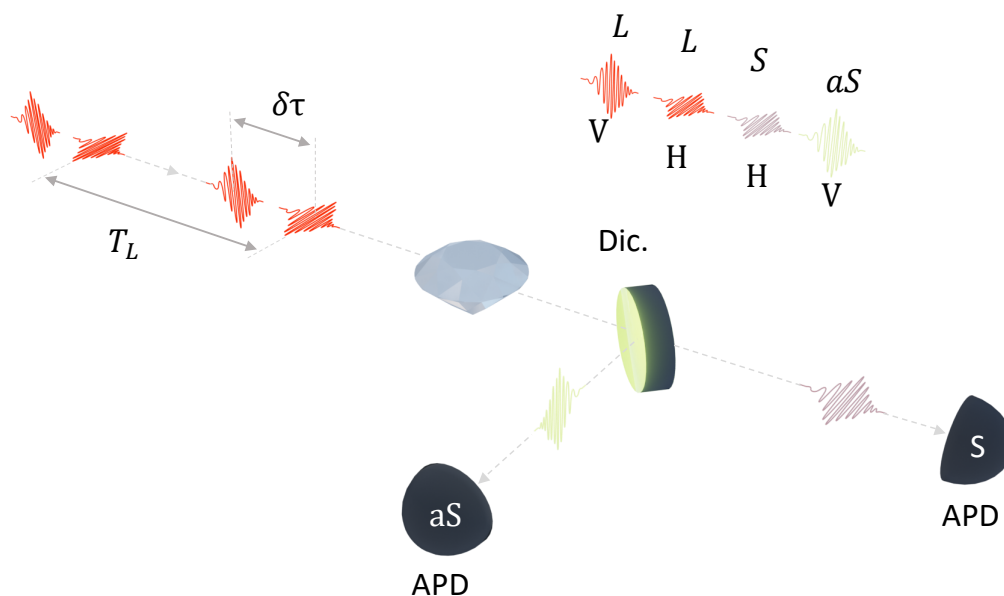


Figura 5.8: Configuração *pump-probe* para investigação do processo SaS. Dois pulsos de laser com polarizações ortogonais H e V atingem a amostra. O espalhamento Stokes com polarização H, proveniente do primeiro pulso, é enviado ao APD-S e o espalhamento anti-Stokes, proveniente do segundo pulso, é enviado ao APD-aS. A distância entre pulsos de mesma polarização é $T_L = 1/\Gamma_L$ e o atraso $\delta\tau$ entre pulsos de polarização ortogonal é controlado pela linha de atraso da montagem mostrada na Figura 5.1. A filtragem em polarização é realizada por dois polarizadores lineares colocados em frente dos APDs, não mostrados na figura.

Aqui, desbloqueamos o feixe de polarização V e iluminamos a amostra com dois feixes

de laser: um de polarização H e o outro de polarização V (como mostra a Figura 5.2). Na configuração de *pump-probe* utilizando o processo SaS (veja Figura 5.8), um primeiro pulso de laser com polarização H gera o espalhamento Stokes criando um fônon na amostra, em seguida, um segundo pulso de laser com polarização V, atrasado temporalmente ($\delta\tau$) em relação ao pulso H, atinge a amostra consumindo o fônon gerado no processo Stokes, espalhando um fóton anti-Stokes e criando um par de fótons SaS correlacionado de polarizações cruzadas. Considerando que os fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS são predominantemente espalhados com a mesma polarização do laser de excitação da amostra e, também, que o fônon criado no espalhamento Stokes pode participar do processo anti-Stokes, espalhando um fóton com polarização ortogonal ao fóton S (como mostram os histogramas (b) e (d) da Figura 5.6), enviamos os fótons Stokes com polarização H, prioritariamente gerados pelo pulso H, ao APD-S, e os fótons anti-Stokes com polarização V, originários em sua maioria do pulso de polarização V, são detectados no APD-aS. Assim, mapeamos o espalhamento Stokes no feixe de polarização H e o processo anti-Stokes na feixe de polarização V.

Com a distância temporal entre os pulsos ($\delta\tau$) na configuração de *pump-probe* sendo controlada pela linha de atraso, nós medimos a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}), definida pelo número de coincidências observadas no histograma em $\Delta\tau = 0$, em função da variação $\delta\tau$ de -2 picossegundos à + 13 ps. Os valores negativos equivalem à chegada do pulso de polarização V na amostra antes do pulso H. A Figura 5.9 mostra o resultado da medida de $I_{SaS}(\delta\tau)$ para o processo real, relativo ao fônon em 1332 cm^{-1} (pontos e curva vermelhos), e para o processo SaS virtual correspondente à $\varepsilon_{S,aS} = 900\text{ cm}^{-1}$ (pontos e curva azuis).

Observamos que aqui, I_{SaS} corresponde à produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes com polarizações ortogonais H e V, respectivamente, (veja Figura 5.8) apresentando, inicialmente, duas contribuições individuais independentes de $\delta\tau$, tanto para o processo SaS virtual quanto para o processo real. Uma contribuição é relativa ao pulso de laser H que gera espalhamento SaS na configuração (H;H,V) (como mostram os histogramas das Figuras 5.5 (b) e 5.6 (b)). A outra contribuição é proveniente do pulso de polarização V, que deve gerar o espalhamento SaS na configuração (V;H,V). Ambas as contribuições para o processo SaS real são apresentadas na Figura 5.9 pela estrela rosa referente a geometria (H;H,V) e pela estrela verde correspondente a (V;H,V). Elas são obtidas excitando a amostra apenas com um único

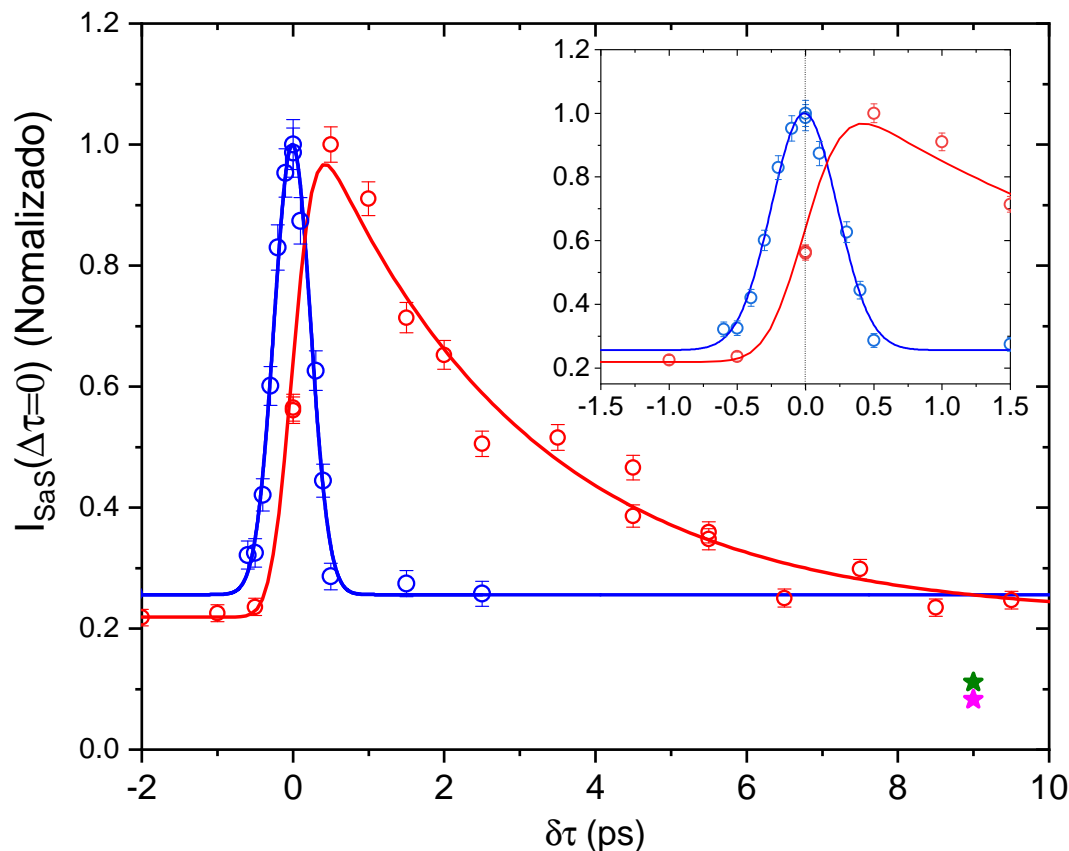


Figura 5.9: Espalhamento SaS real e virtual para o diamante em função do atraso temporal $\delta\tau$ entre os pulsos H e V. Os círculos azuis correspondem à medida de $I_{SaS}(\delta\tau)$ para o processo SaS virtual em 900 cm^{-1} e os círculos vermelhos são relativos ao processo SaS real em 1332 cm^{-1} . As barras de erro são dadas por \sqrt{N} , onde N é o número total de coincidências observadas em $\Delta\tau = 0$. As estrelas em $\delta\tau = 9\text{ ps}$ representam as contribuições individuais do feixe de polarização H (rosa) e V (verde). Na inserção temos uma ampliação da escala $\delta\tau$, onde a linha pontilhada em $\delta\tau = 0\text{ ps}$, corresponde à sobreposição dos pulsos H e V [113].

feixe de polarização H ou V e definem a linha de base do experimento em função de $\delta\tau$.

Quando excitamos a amostra com dois pulsos de polarizações ortogonais, é conveniente expressarmos a geometria de espalhamento como $(L_{Pol}^1, L_{Pol}^2; S_{Pol}, aS_{Pol})$, onde L_{Pol}^1 e L_{Pol}^2 representam, respectivamente, a polarização do primeiro e do segundo pulsos. Logo, estamos interessados na configuração (H,V;H,V), mais precisamente, no processo onde o fóton Stokes de polarização H é gerado no pulso H e o anti-Stokes de polarização V é gerado no pulso V.

Para o estudo de $I_{SaS}(\delta\tau)$, começamos alinhando nosso sistema em $\delta\tau = 0$, isto é, sobrepondo os pulsos H e V. Para isso, utilizando uma amostra de grafeno, movemos os espelhos M_{Delay} (Figura 5.1) buscando atingir o máximo da luminescência emitida pela mesma, que

ocorre para $\delta\tau = 0$ [114], determinando assim a sobreposição dos pulsos. Uma vez determinada a posição dos espelhos M_{Delay} onde $\delta\tau = 0$ ps, substituímos a amostra de grafeno pela amostra de diamante e começamos a estudar o espalhamento SaS na geometria (V,H;H,V) em função de $\delta\tau$.

5.3.1 Processo SaS real

Analisando primeiro o processo SaS real, cujos dados são apresentados na cor vermelha na Figura 5.9, observamos inicialmente que o número de coincidências cresce à medida que aumentamos o atraso entre os pulsos H e V, com I_{SaS}^{real} atingindo um valor máximo em torno de $\delta\tau \approx 0,5$ ps. Em seguida, I_{SaS}^{real} começa a cair até atingir um valor constante, $I_{SaS}^{real} \approx 0,2$, para altos valores de $\delta\tau$, que é resultado da soma das contribuições individuais dos pulsos V e H, para o espalhamento SaS nas geometrias (V;H,V) e (H;H,V), respectivamente. Já para valores negativos de $\delta\tau$, como mostra a assimetria dos dados, temos somente a contribuição individual de cada feixe para o espalhamento SaS. O que é esperado, uma vez que o processo anti-Stokes real só acontece após a criação do fônon no processo Stokes e para valores negativos de $\delta\tau$ o pulso V chega à amostra antes do pulso H, e assim não observaremos o espalhamento SaS na geometria (H,V;H,V).

A dependência com $\delta\tau$ do espalhamento SaS na geometria (H,V;H,V) pode ser explicada fenomenologicamente considerando que, ao excitar a amostra com um pulso de laser de polarização H, com um perfil Gaussiano de intensidade $I(t) \propto \exp(-t^2/\sigma_L^2)$, o espalhamento Stokes gera uma população de fônons na amostra que decai espontaneamente com o tempo, relacionado ao tempo de vida do fônon na amostra. Esta população de fônons em um tempo $\delta\tau$ após o pulso H atingir a amostra é a responsável pelo espalhamento anti-Stokes devido a incidência do pulso V.

Podemos descrever a probabilidade de criação de um fônon na amostra em um tempo $[t_0, t_0 + dt_0]$ mediante o espalhamento Stokes como sendo proporcional à intensidade do laser incidente, isto é,

$$p_S(t_0) dt_0 = A e^{-2t_0^2/\sigma_L^2} dt_0, \quad (5.2)$$

onde A depende da seção de choque do espalhamento Raman e $\sigma_L = w/(2\sqrt{\ln 2})$, sendo w a

largura à meia altura do pulso do laser de excitação da amostra. Dado que o fônon foi criado no tempo t_0 , a probabilidade de que ele sobreviva até um tempo t é dada por

$$P(t | t_0) = e^{-(t-t_0)/\tau_P} \Theta(t - t_0), \quad (5.3)$$

onde τ_P é o tempo característico de decaimento do fônon e $\Theta(t)$ é a função degrau. Aqui, assumimos que o fônon decai espontaneamente. Assim, a probabilidade de que um fônon seja criado no intervalo $[t_0, t_0 + dt_0]$ e sobreviva até o tempo t é dada por

$$\begin{aligned} p_f(t, t_0) dt_0 &= p_S(t_0) P(t | t_0) dt_0 \\ &= A e^{-2t_0^2/\sigma_L^2} e^{-(t-t_0)/\tau_P} \Theta(t - t_0) dt_0. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Portanto, dada a incidência de um pulso de laser na amostra em um tempo $t = 0$, a probabilidade de se encontrar, em um tempo t'' , um fônon produzido no espalhamento Stokes pode ser escrita como

$$P_f(t'') = A \int_0^\infty e^{-2(t''-t')^2/\sigma_L^2} e^{-t'/\tau_P} dt'. \quad (5.5)$$

Agora, se um segundo pulso de laser atingir a amostra em um tempo $\delta\tau$ após a incidência do primeiro pulso, a probabilidade de que ocorra um espalhamento anti-Stokes em um tempo $[t_1, t_1 + dt_1]$, devido à absorção de um fônon criado no processo Stokes do primeiro pulso, é proporcional à intensidade do segundo pulso e à probabilidade de se encontrar um fônon criado no primeiro pulso (Equação 5.5), isto é,

$$p_{aS}(t_1, \delta\tau) dt_1 = B P_f(t_1) e^{-2(t_1-\delta\tau)^2/\sigma_L^2} dt_1, \quad (5.6)$$

onde B é outra constante que agora depende da seção de choque do espalhamento Raman anti-Stokes. Assim, podemos descrever a probabilidade de que um segundo pulso de laser, atrasado em $\delta\tau$ em relação ao pulso H, produza um fóton anti-Stokes, gerando um par de fótons SaS correlacionado, dado que o fóton Stokes já foi criado, como

$$P_{SaS}(\delta\tau) = \int_{-\infty}^\infty p_{aS}(t_1, \delta\tau) dt_1. \quad (5.7)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 P_{\text{SaS}}(\delta\tau) &= A\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma_L \int_0^\infty e^{-(t'-\delta\tau)^2/2\sigma_L^2} e^{-t'/\tau_P} dt' \\
 &= B e^{-\delta\tau/\tau_P} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\delta\tau}{\sqrt{2}\sigma_L} - \frac{\sigma_L}{\sqrt{2}\tau_P} \right) \right],
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

com $B = A\pi\sigma_L^2 e^{\sigma_L^2/(2\tau_P^2)}/2$ e sendo erf a função erro. Podemos, assim, descrever a intensidade do espalhamento SaS na configuração (H,V;H,V) como

$$I_{\text{SaS}}(\delta\tau) = C_{\text{SaS}} P_{\text{SaS}}(\delta\tau) + I_{\text{SaS}}^{\text{SP}}, \tag{5.9}$$

onde $I_{\text{SaS}}^{\text{SP}}$ é uma constante que não depende de $\delta\tau$ e representa a soma da intensidade do espalhamento SaS gerado por um único pulso de laser, nas configurações (V;H,V) e (H;H,V). Os dados experimentais, normalizado, da intensidade $I_{\text{SaS}}(\delta\tau)$ são ajustados pela Equação 5.9, correspondente à linha sólida vermelha na Figura 5.9, considerando um pulso de laser de largura $w = 0,4$ ps. Como resultado do ajuste, obtemos $\tau_P = (2,8 \pm 0,3)$ ps e $I_{\text{SaS}}^{\text{SP}} = 0,22 \pm 0,02$. Observamos assim que o máximo de $I_{\text{SaS}}^{\text{real}}(\delta\tau)$ ocorre em um tempo, $w < \delta\tau \ll \tau_P$, isto é, em um tempo suficiente longo ($\delta\tau > w$), para que a população de fônons criados no processo SaS dentro do primeiro pulso seja máxima, porém muito menor que o tempo de vida do fônon, para que não tenhamos tempo hábil para os fônons óticos criados começarem a decair.

Após sua criação na amostra de diamante, o fônon ótico pode decair, dentro de um tempo τ_P , em dois fônons acústicos devido, sobretudo, às anarmonicidades da rede cristalina, mantendo o equilíbrio térmico da amostra [115]. Esse tempo de decaimento, τ_P , é denominado tempo de vida desse fônon ótico. Diversos métodos têm sido empregados na determinação de τ_P [116, 117], seja olhando para a largura de linha do espalhamento Raman [118] ou implementando uma técnica semelhante ao *pump-probe* [119]. Lee, KC et al. [120], utilizando da técnica de *Transient Coherent Ultrafast Phonon Spectroscopy* (TCUPS), determinou o tempo de coerência do fônon ótico no diamante $\tau_C \approx 5,7$ ps em uma amostra semelhante a que estudamos. Contudo, τ_C é aproximadamente 2x maior que o tempo de vida do fônon τ_P , isto é, $\tau_C/\tau_P \approx 2$ [13, 121], o que resulta em $\tau_P \approx 2,85$ ps, aproximadamente o mesmo valor que encontramos em nosso experimentos.

Em experimento similar, Anderson et al. [122], utilizando da produção de pares de fótons

Stokes e anti-Stokes correlacionados, implementaram o *pump-probe* com dois feixes de cores distintas para estudar a dinâmica temporal das correlações quânticas no espalhamento Raman, reportando, no diamante, em temperatura ambiente, a preparação de um modo vibracional no estado de Fock $n=1$ [123], o que gera inúmeras possibilidades de estudo e aplicações quânticas do processo SaS.

5.3.2 Processo SaS virtual

O processo SaS virtual, como já discutimos, está relacionado à dinâmica dos estados vibracionais virtuais do nosso sistema que, devido à incerteza em energia (ΔE), possuem um tempo de vida extremamente curto comparado ao tempo de vida do fônon real. Assim, quando analisamos a intensidade do espalhamento SaS virtual na configuração (H,V;H,V), como mostram os dados em azul da Figura 5.9, $I_{\text{SaS}}^{\text{vir}}(\delta\tau)$ é máximo para $\delta\tau = 0$ ps, quando os pulsos H e V estão sobrepostos. À medida que inserimos um atraso temporal entre os pulsos, seja negativo ou positivo, como mostra a simetria dos dados, o número de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados cai, indo a valores próximos à 25% do número máximo observado para $\delta\tau \approx \pm 0,5$ ps, correspondente à soma das contribuições individuais do pulso H e do pulso V para o espalhamento SaS virtual nas configurações (H;H,V) e (V;H,V), respectivamente. Isso indica que o espalhamento SaS virtual só acontece quando há alguma superposição dos pulsos V e H.

Em nossos experimentos, analisando a luminescência da amostra de grafeno que utilizamos para alinhar o sistema em $\delta\tau = 0$ ps, estimamos a largura do pulso do laser de excitação da amostra (w) em torno de 0,4 ps. Assim, $I_{\text{SaS}}^{\text{vir}}(\delta\tau)$ é ajustado pela convolução de duas Gaussianas de largura a meia altura (FWHM) igual a 0,4 ps, correspondente à convolução dos dois pulsos H e V do laser. Isso indica que o espalhamento SaS virtual acontece em uma escala de tempo muito menor que a largura do pulso do laser, tempo esse que não conseguimos mensurar, pois somos limitados à resolução temporal do nosso sistema de excitação e detecção.

Acreditamos que utilizando um pulso de laser extremamente curto, da ordem de 10 fs (que é aproximadamente o tempo de interação do laser com a amostra), sejamos capazes de determinar a dinâmica do processo SaS virtual. Especulamos que nesta escala de tempo, assim como no processo SaS real, o fóton Stokes é, necessariamente produzido primeiro que o

processo anti-Stokes, uma vez que estamos trabalhando no regime de poucos fônons e, assim, nosso sistema se encontra no estado vibracional fundamental, o que inviabiliza a ocorrência do processo aS antes do processo S.

5.4 Função correlação $g_{SaS}^2(0)$

Na Figura 5.10 apresentamos os valores para a função de correlação de segunda ordem $g_{SaS}^2(0)$ em função do atraso entre os pulso H e V, comprovando que estamos lidando sempre com o processo SaS correlacionado ($g_{SaS}^2(0) \geq 2$). Para o espalhamento SaS virtual, $g_{SaS}^2(0)$ tem o mesmo comportamento que $I_{SaS}^{vir}(\delta\tau)$, apresentando o valor máximo em $\delta\tau = 0$ ps (Figura 5.10 (b)), relativo à geometria de espalhamento (H,V;H,V). Já para o processo SaS real, $g_{SaS}^2(0)$ é máximo em $\delta\tau = 0,5$ ps, assim como $I_{SaS}^{real}(\delta\tau)$ que apresenta o valor máximo em $\delta\tau \approx 0,5$ ps.

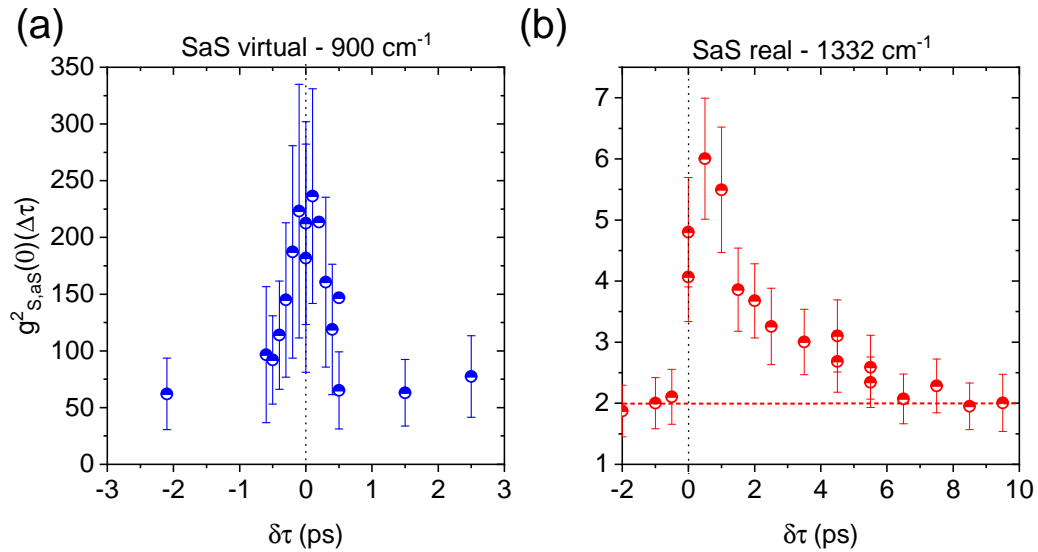


Figura 5.10: Dependência de $g_{SaS}^2(0)$ com o atraso $\delta\tau$ entre os pulsos H e V na geometria de espalhamento (H,V;H,V). Em (a), apresentamos os valores de $g_{SaS}^2(0)$ para o processo SaS virtual e em (b), para o processo SaS real. A linhas pontilhadas correspondem a $\delta\tau = 0$ ps. Os valores são extraídos dos mesmos histogramas de contagem em coincidência que geraram os resultados mostrados na Figura 5.9. A linha pontilhada vermelha corresponde à $g_{SaS}^2(0) = 2$.

Um breve comentário sobre Emaranhamento em polarização

O emaranhamento é uma das principais características de um sistema quântico, sendo estudado de sistemas microscópicos como átomos e moléculas [124, 125] a objetos macroscó-

pios [126–128]. Neste contexto, a polarização da luz tem sido explorada constantemente na produção de pares de fótons emaranhados com aplicações em ótica e informação quântica, sendo estes usados, por exemplo, no teletransporte quântico [129, 130] e na memória quântica Raman [131].

A produção de pares de fótons emaranhados em polarização, observada via conversão paramétrica [132], também foi reportada na mistura de quatro ondas [133] em fibra ótica em uma configuração experimental semelhante à utilizada neste capítulo para investigar o tempo de vida do fônon. Assim, os resultados de polarização apresentados nestes capítulo, relacionados a altos valores de $g_{SaS}^2(0)$, colocam o processo SaS como possível fonte de pares de fótons Stokes e anti-Stokes emaranhados em polarização. Entretanto, é necessária uma investigação experimental focada na violação da desigualdade de Bell (CHSH [134], por exemplo) para verificação de tal propriedade.

A possibilidade de o processo SaS virtual gerar pares de fótons Stokes e anti-Stokes emaranhados pode possibilitar o emprego destes no estudo de fenômenos óticos/quânticos, tais como a transparência induzida eletromagneticamente [135] e o cancelamento de dispersão [136] que, talvez, possam ser encarados como análogos aos fenômenos físicos da supercondutividade, como a propagação de elétrons com resistência elétrica nula no supercondutor.

CAPÍTULO 6

TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO NO PROCESSO SAS

No processo SaS, além da correlação temporal quântica e da correlação em energia, espera-se, também, que exista uma correlação espacial entre o fóton Stokes e o fóton anti-Stokes relacionada à conservação de momento no espalhamento Raman correlacionado. A verificação direta dessa propriedade envolve a análise da função de correlação espacial, $g_{SaS}^2(\mathbf{r}_{aS}, \mathbf{r}_S)$, onde $(\mathbf{r}_{aS}, \mathbf{r}_S)$ representa a posição de detecção do par de fótons S-aS, sendo \mathbf{r}_{aS} a posição de detecção do fóton anti-Stokes e \mathbf{r}_S do fóton Stokes.

A Figura 6.1 ilustra um perfil espacial do espalhamento SaS. Nela, dois fótons de vetores de onda \mathbf{k}_L e \mathbf{k}'_L , provenientes do laser de excitação da amostra, são espalhados inelasticamente por meio do processo SaS gerando um fóton Stokes que se propaga na direção do vetor de onda \mathbf{k}_S e um fóton anti-Stokes que se propaga na direção de \mathbf{k}_{aS} . Como em nosso experimento a luz espalhada é colimada na direção \hat{z} , os fótons Stokes e anti-Stokes são encontrados em uma posição (x,y) fixa em relação ao perfil transversal do feixe, sendo que as posições \mathbf{r}_{aS} e \mathbf{r}_S dependem das características geométricas da objetiva de coleta do sinal Raman. Devido à conservação de momento no processo SaS, uma vez conhecido o momento dos fótons do laser, o momento do fóton anti-Stokes ($\hbar\mathbf{k}_{aS}$) será determinado pelo momento do fóton Stokes espalhado, isto é, $\hbar\mathbf{k}_{aS} = \hbar\mathbf{k}_L + \hbar\mathbf{k}'_L - \hbar\mathbf{k}_S$, levando a uma correlação espacial entre o espalhamento Stokes e o espalhamento anti-Stokes, uma vez que $|\mathbf{k}_{aS}|$ e $|\mathbf{k}_S|$ são determinados pela frequência angular dos fótons (ω_S e ω_{aS}).

Até o momento, estudamos o processo SaS do ponto de vista da correlação temporal

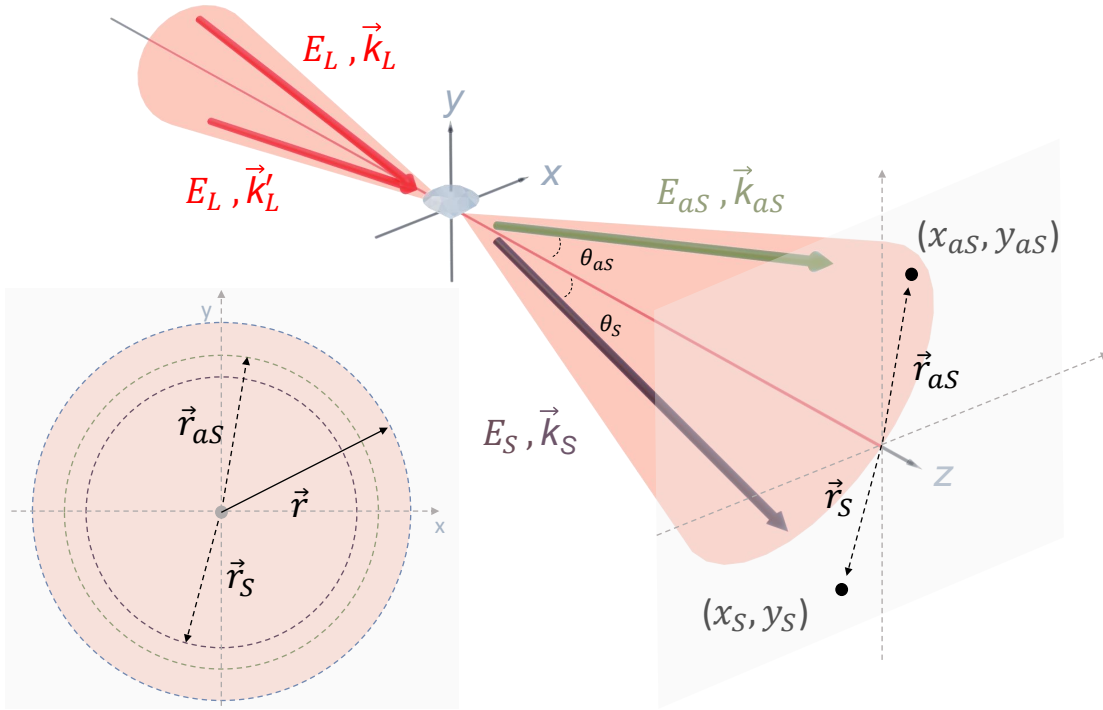


Figura 6.1: Ilustração do perfil espacial do espalhamento SaS. Os vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' correspondem ao momento dos fótons de energia E_L , do laser de excitação da amostra, enquanto os vetores de onda \mathbf{k}_S e \mathbf{k}_{aS} estão relacionados ao momento dos fótons Stokes e anti-Stokes, respectivamente. No canto inferior esquerdo, temos um corte em z , mostrando o perfil transversal do feixe com os vetores \mathbf{r}_{aS} e \mathbf{r}_S relativos ao ângulo do espalhamento Stokes (θ_S) e anti-Stokes (θ_{aS}), respectivamente, medidos em relação ao eixo z . Aqui, \mathbf{r}_{aS} e \mathbf{r}_S são determinados pelas relações de conservação de momento do processo SaS. \mathbf{r} é um vetor qualquer, representado um ponto (x,y) no feixe colimado.

ignorando a correlação em momento, uma vez que todos os sinais Raman Stokes e anti-Stokes são focalizados nos respectivos detectores. Em uma investigação experimental de $g_{SaS}^2(\mathbf{r}_{aS}, \mathbf{r}_S)$, as lentes L_S e L_{aS} das montagens óticas apresentadas até agora deveriam ser removidas, o detector APD-S deveria ser colocado na posição \mathbf{r}_S e o detector APD-aS na posição \mathbf{r}_{aS} , como ilustrado na Figura 6.1. Entretanto, este tipo de experimento ainda não foi possível devido, principalmente, à baixa taxa de produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes observadas. Mesmo focalizando todo o sinal Raman nos detectores, por exemplo, para o processo real estudado no diamante, referente ao modo vibracional em $\nu_{\mathbf{q}} = 1332 \text{ cm}^{-1}$, e usando o monocromador, nós obtemos uma taxa de detecção de aproximadamente 28 pares de fótons por segundo para $P_L \approx 40 \text{ mW}$ (veja Figura 4.6) o que resulta em aproximadamente 9 pares de fótons por mm^2 , considerando que o feixe espalhado tem um diâmetro da ordem

do diâmetro do laser, em torno de 2 mm. Para o processo SaS virtual, com $P_L \approx 40$ mW e utilizando filtros de interferência relativamente largos, obtemos $I_{SaS}(\Delta\tau = 0) \approx 230$, sem filtrar a polarização (veja Figura 5.7 (b)), o que resulta em apenas 73 pares de fótons por mm^2 . Considerando que nosso detector tem uma área de aproximadamente $50 \mu\text{m}^2$, o que corresponderia à resolução espacial da medida, observaríamos apenas 0,0038 coincidências por segundo em condições experimentais ideais.

Contudo, apesar de ainda não conseguirmos estudar $g_{SaS}^2(\mathbf{r}_{aS}, \mathbf{r}_S)$, fomos capazes de obter informações a respeito da distribuição radial dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes no feixe Raman colimado, analisando a intensidade dos espalhamentos SaS em função do módulo do vetor \mathbf{r} , isto é, $I_{SaS}(r)$, em um experimento relativamente simples, como descrito a seguir.

6.1 Análise angular do espalhamento SaS - a transferência de perfil de amplitude do laser para o processo SaS

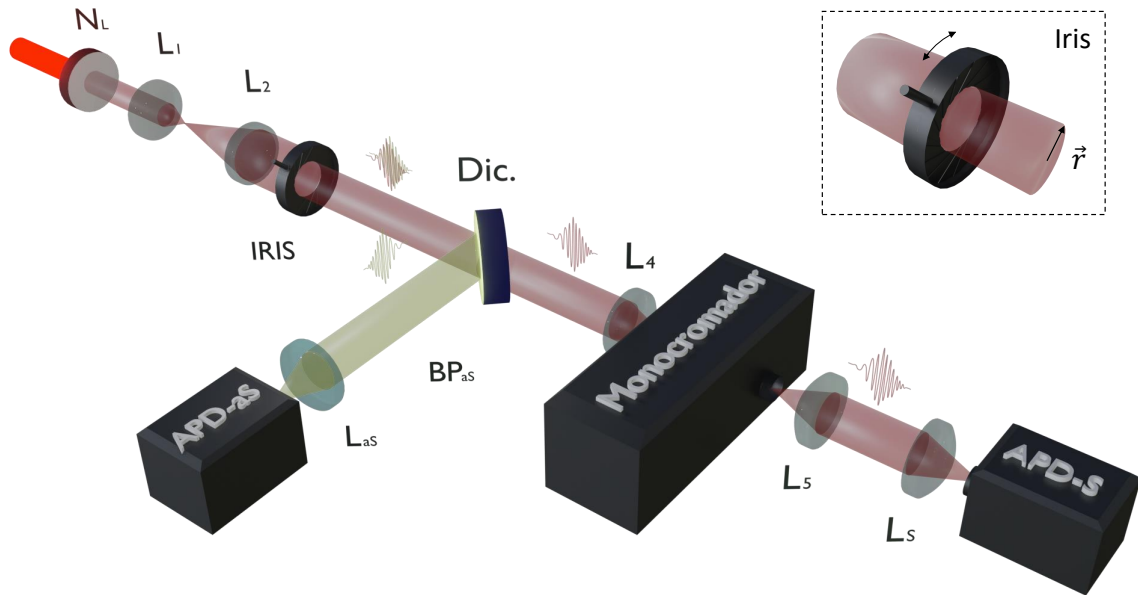


Figura 6.2: Montagem experimental com a íris. Uma íris é inserida entre a lente L_2 e o dióptico. A abertura da íris controla o diâmetro do feixe transmitido. O restante do aparato é o mesmo do utilizado no Capítulo 4. A lente L_1 tem uma distância focal de 50 mm e a lente L_2 de 250 mm. Esse conjunto amplia 5x o diâmetro do feixe colimado que sai do microscópio. Utilizamos o laser pulsado em 633 nm, excitando a amostra com uma aproximadamente 30 mW de potência. Os espectros foram adquiridos com um tempo de acumulação de 1 segundo.

Como um estudo preliminar a respeito da conservação de momento no processo SaS, analisamos a distribuição dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ao longo da seção transversal do feixe do sinal Raman colimado da amostra. Para isso, utilizamos a mesma montagem ótica apresentada no Capítulo 4, Figura 4.5, porém, inserindo, entre a lente L_2 e o dicróico, uma íris de raio variável e centralizada com o feixe, como mostra a Figura 6.2. O espalhamento angular dos fótons é, então, analisado limitando o ângulo sólido coletado pelo sistema de detecção por meio da variação da abertura circular da íris que controla o valor do raio, r , ou do diâmetro do feixe transmitido.

Primeiro, direcionando ao espectrômetro o sinal filtrado pela íris, analisamos o espalhamento angular dos sinais Raman Stokes e anti-Stokes descorrelacionados referentes ao modo de vibração de frequência em 1332 cm^{-1} . Para isso, excitando a amostra com aproximadamente 30 mW do laser pulsado do OPO em 633 nm, examinamos a intensidade dos espalhamentos S (I_S) e aS (I_{aS}) em função da abertura da íris, representada pelo valor do seu raio r . Variamos r de 0 a 10 mm e obtivemos um espectro Raman da amostra para cada valor do raio, como mostrado na Figura 6.3. Com a intensidade sendo obtida pela área do pico Raman em 1332 cm^{-1} para o processo Stokes e em -1332 cm^{-1} para o processo anti-Stokes, nós plotamos $I_{S,aS}$ em função de r , como mostrado na Figura 6.4. Os valores de $I_S(r)$ e $I_{aS}(r)$ correspondem, respectivamente, aos símbolos \oplus em azul e vermelho.

Com o mesmo alinhamento, também analisamos o espalhamento angular do laser transmitido através da amostra de diamante. Para isso, removemos os filtros *notch* da montagem ótica e reduzimos a potência P_L a valores de intensidade possíveis de serem detectadas no espectrômetro sem a saturação das contagens no mesmo ($P_L \sim 1\mu\text{W}$). Variando a abertura da íris, um espectro do laser foi adquirido para cada valor de r , assim como foi feito para os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes na Figura 6.3. Os dados do laser são representados na Figura 6.4 pelo símbolo \oplus na cor verde.

Agora, para analisar o processo SaS, direcionamos o sinal Raman ao sistema de detecção em coincidência, como mostra a montagem ótica da Figura 6.2. Estudamos novamente o processo SaS real em 1332 cm^{-1} e o processo SaS virtual em 900 cm^{-1} . Um histograma de contagem em coincidência foi adquirido para cada valor de abertura da íris (representada por r) de onde extraímos os números de coincidências e as detecções acidentais, obtendo os

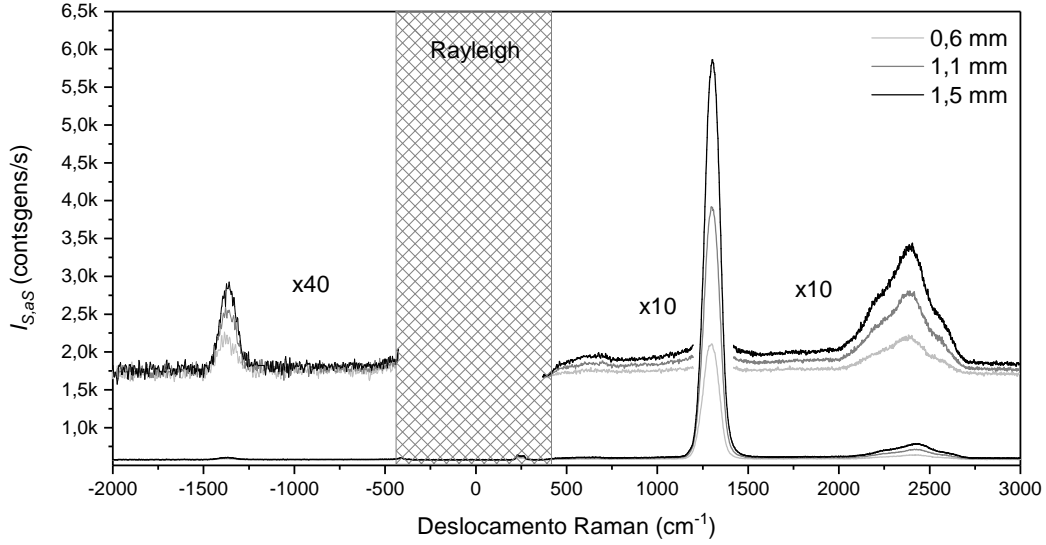


Figura 6.3: Apresentamos uma análise espectral angular dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes. Os três espectros foram adquirido para três diferentes valores de r : 0,6 mm, 1,1 mm e 1,5 mm.

valores de I_{SaS}^{corr} e $g_{SaS}^2(0)$, definidos pelas equações 4.19 e 3.43, respectivamente. Na Figura 6.4, apresentamos os valores normalizados das intensidades dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes descorrelacionados (I_S e I_{aS} , respectivamente), da intensidade do laser ($I_L(r)$) e de I_{SaS}^{corr} para o processo SaS real e virtual, além das coincidências acidentais para o processo real.

Analisando apenas as intensidades I_{aS} (em azul) e I_S (em vermelho), observamos que ambas assumem valor máximo para a íris completamente aberta, correspondente a $r_{open} = 10$ mm, caindo continuamente a medida que diminuimos o valor de r . Isso mostra que os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, independentes, espalham fótons em todas as direções, como esperado para o espalhamento da luz devido a fônons [137]. Esse comportamento difere do laser não interagente, que atravessa a amostra sem sofrer qualquer desvio angular significativo, com uma propagação predominantemente na direção z . Como mostram os dados, a intensidade do laser ($I_L(r)$) permanece constante à medida que reduzimos a abertura angular da íris até r atingir um valor em torno de $r_0 \approx 2$ mm (raio do feixe de laser colimado), quando $I_L(r)$ começa a cair.

Quando olhamos para o espalhamento Raman correlacionado SaS, observamos que tanto a

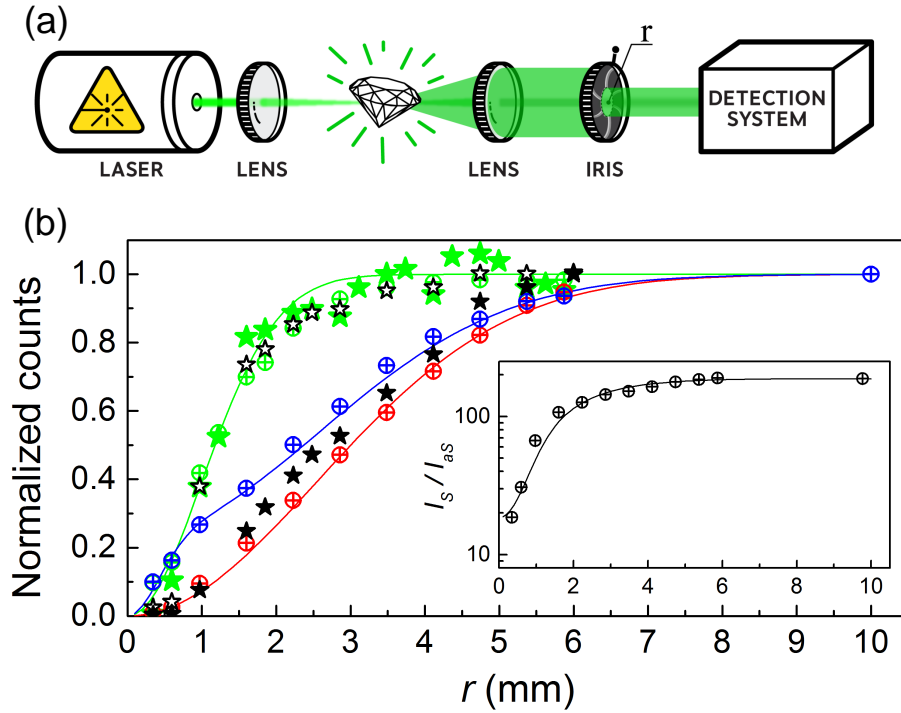


Figura 6.4: Análise angular do espalhamento SaS virtual para $\delta = 900 \text{ cm}^{-1}$ e do espalhamento SaS real referente ao modo $\nu_q = 1332 \text{ cm}^{-1}$, no diamante. (a) Versão simplificada do aparato experimental que permite analisar o espalhamento Raman angular recolhendo a luz espalhada pela amostra, e bloqueando os raios externos do feixe com o auxílio de uma íris de abertura numérica variável (r). (b) Dependência com r das intensidades normalizadas: dos espalhamentos Raman Stokes ($I_S(r)$, dados em vermelho) e anti-Stokes ($I_{aS}(r)$, dados em azul), do laser transmitido através da amostra ($I_L(r)$, círculos em verde), do processo SaS real, onde apresentamos I_{SaS}^{corr} (estrelas pretas abertas) e as coincidências acidentais ($I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, estrelas pretas preenchidas) e do processo SaS virtual ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, estrelas verdes). As intensidades $I_{aS}(r)$ e $I_S(r)$ são obtidas a partir da análise espectral do espalhamento Raman do diamante, contabilizando a área do pico Raman de primeira ordem anti-Stokes e Stokes, respectivamente. O mesmo foi feito para $I_L(r)$ (ver texto). O processo SaS real foi estudado excitando a amostra com 46 mW e filtrando o sinal aS com o filtro FF01-583/22 e o sinal S usando o monocromador. Já para o processo SaS virtual excitamos a amostra com $P_L = 43 \text{ mW}$ e usamos o filtro FF01-605/15 no APD-aS. O gráfico inserido mostra a razão $(I_S(r)/I_{aS}(r))$ [93].

intensidade I_{SaS}^{corr} (estrelas pretas abertas) para o processo real quanto o número de coincidências ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) no processo virtual (dados representado pelas estrelas verdes), possuem o mesmo perfil de intensidade do laser de excitação da amostra. Ao contrário do SaS virtual, no processo real as contagens acidentais, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ (estrelas pretas sólidas), provenientes do espalhamento Raman decorrelacionado, são significativas e possuem um comportamento similar a I_S e I_{aS} .

Considerando que tanto a intensidade do laser ($I_L(r)$) quando as intensidades Stokes (I_S) e anti-Stokes (I_{aS}) exibem um perfil Gaussiano, estas são ajustadas (ver linhas sólidas na 6.4) pela equação

$$I(r)/I_{\text{open}} = 1 - e^{(-2r^2/r_0^2)}, \quad (6.1)$$

onde obtemos para o laser $r_0 = 2,0 \pm 0,2$ mm, enquanto o sinal Stokes é espalhado em com um perfil Gaussiano de intensidade com $r_0 = (5,1 \pm 0,2)$ mm. Já a intensidade do espalhamento anti-Stokes é ajustada considerando duas Gaussianas, referentes às duas contribuições para I_{aS} : uma contribuição térmica e outra devida ao espalhamento SaS correlacionado. Os fótons aS espalhados a partir da população de fônons térmicos da amostra contribuem significativamente para I_{aS} em grandes ângulos de espalhamento, para valores de r superiores a 2 mm, enquanto o processo SaS contribui espalhando fótons para $r < 2$ mm, região em que estão concentrados os pares de fótons correlacionados, equivalente ao perfil de transmissão do laser. Esses dois regimes, térmico e correlacionado, do espalhamento anti-Stokes ficam evidentes quando olhamos para a razão $I_S(r)/I_{aS}(r)$, como mostra o gráfico inserido na Figura 6.4. Observamos que a medida que diminuimos a abertura circular da íris, $I_S(r)$ e $I_{aS}(r)$ caem aproximadamente à mesma taxa, até que a razão $I_S(r)/I_{aS}(r)$ começa a diminuir significativamente a partir de $r_0 \approx 2$ mm. Nesse regime, a intensidade $I_S(r)$ cai mais rápido do que $I_{aS}(r)$ devido à contribuição extra para a intensidade anti-Stokes proveniente do processo SaS.

Os resultados discutidos até agora mostram que os pares de fótons Stokes e anti-Stokes do processo SaS atravessam o material seguindo o mesmo caminho do laser incidente não interagente com a amostra, fenômeno análogo à transferência do perfil de amplitude na conversão paramétrica [138, 139] e, também, análogo à interpretação de uma supercorrente fotônica que não é espalhada pelo material.

6.1.1 Análise angular da função de correlação

As Figuras 6.5 e 6.6 mostram os valores da função de correlação normalizada de segunda ordem, $g_{SaS}^2(0)$, em função da abertura da íris, r . Para o processo SaS real, Figura 6.5, $g_{SaS}^2(0)$ assume valores em torno de 2 (linha tracejada vermelha) para a íris completamente aberta,

mostrando que o espalhamento Raman térmico é o principal responsável pelos espalhamento Stokes e anti-Stokes. Entretanto, à medida que fechamos a íris, bloqueando o espalhamento Raman para grandes ângulos, observamos que $g_{SaS}^2(0)$ começa a crescer assumindo valores não clássicos, isto é, $g_{SaS}^2(0) > 2$, sendo máxima para o valor mínimo de r . Tal comportamento, juntamente com o resultado $I_S(r)/I_{aS}(r)$ (Figura 6.4), indica que a contribuição do processo SaS para a intensidade anti-Stokes passa a ser relevante para baixos ângulos de espalhamento, dentro do perfil de transferência do laser. Isso mostra que podemos utilizar a íris como um filtro espacial para o espalhamento SaS, bloqueando o espalhamento Raman não correlacionado.

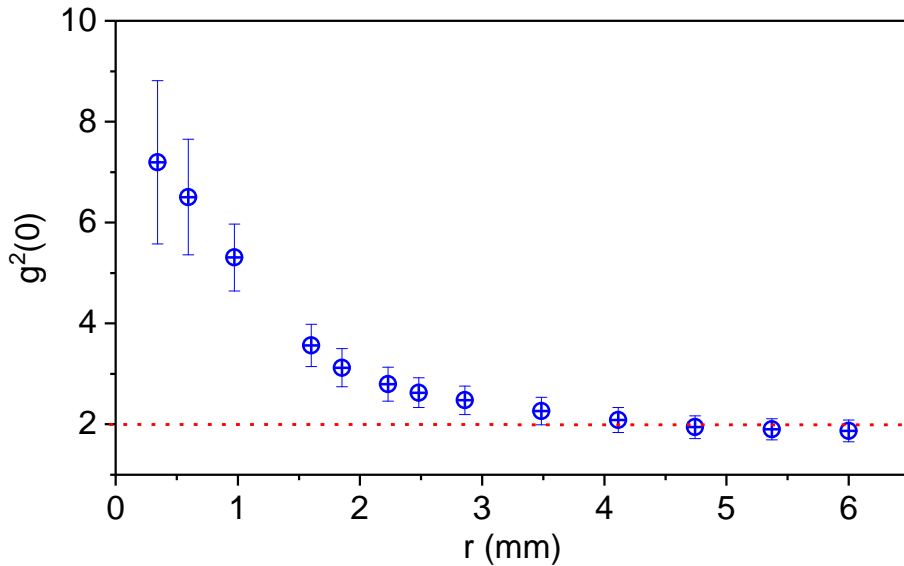


Figura 6.5: Análise angular do espalhamento SaS real: $g_{SaS}^2(0)$ em função da abertura da íris. A linha vermelha tracejada corresponde a $g_{SaS}^2(0) = 2$. Tais resultados são extraídos dos mesmos histogramas que geraram o resultado mostrado na Figura 6.4. As barras de erro são obtidas a partir das estatísticas de detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes [95].

Como o processo SaS virtual é observado fora da ressonância com o fônon, a ausência de qualquer outro espalhamento na frequência de detecção dos fótons S-aS, faz com que os pares de fótons detectados sejam predominantemente devidos ao espalhamento Raman correlacionado, fazendo com que $g_{SaS}^2(0)$ assumam altos valores (não clássicos) para qualquer valor de r . Porém, o máximo da função de correlação ocorre para $r \approx 1,5$ mm, com $g_{SaS}^2(0)$ caindo a partir desse valor e se aproximando de zero para $r < 0,5$ mm. Isso indica que o processo SaS pode não ocorrer para $r \rightarrow 0$ mm. Importante frisar, entretanto, que quando

realizamos o experimento para pequenas aberturas da íris, as condições de alinhamento se tornam mais críticas e os resultados podem ser afetados pelo desalinhamento do sistema, logo, experimentos mais cuidadosos devem ser realizados, como será visto na próxima seção.

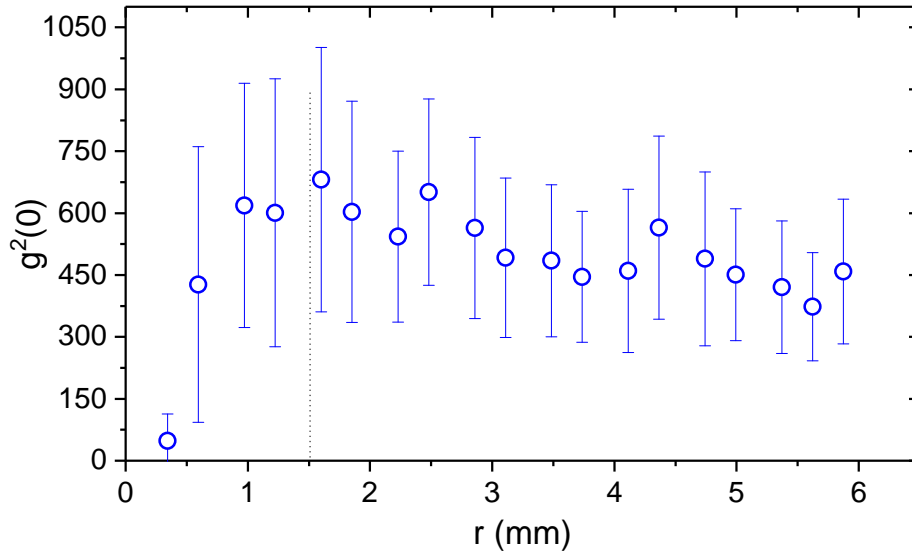


Figura 6.6: Análise angular do espalhamento SaS virtual: $g_{SaS}^2(0)$ em função da abertura da íris. A linha vermelha tracejada corresponde a $g_{SaS}^2(0) = 2$. Tais resultados são extraídos dos mesmos histogramas que geraram os resultados mostrados na Figura 6.4. As barras de erros são obtidas a partir das estatísticas de detecção dos fótons Stokes e anti-Stokes [95].

6.2 Análise do espalhamento SaS para pequenos ângulos

Como forma de contornar os problemas de alinhamento quando analisamos o processo SaS para pequenas aberturas da íris e, assim, estudar o espalhamento SaS para pequenos ângulos, restringimos o ângulo de coleta do sinal Raman substituindo a lente L_1 da montagem ótica por uma objetiva da Nikon de abertura numérica 0.25 e distância de trabalho de 7 mm. Assim, o sinal que é transmitido através da íris resulta dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes em pequenos valores de θ_S e θ_{aS} (Figura 6.1). Logo, podemos analisar com mais cuidado o comportamento de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ para a região da Figura 6.4 entre aproximadamente 0 mm e 3 mm.

Novamente, a abertura da íris foi variada de aproximadamente 0 a 7 mm, entretanto, agora com o feixe expandido, isso equivale a analisar o processo SaS para pequenos ângulos de espalhamento. A Figura 6.7 apresenta os valores normalizados da intensidade do laser e de

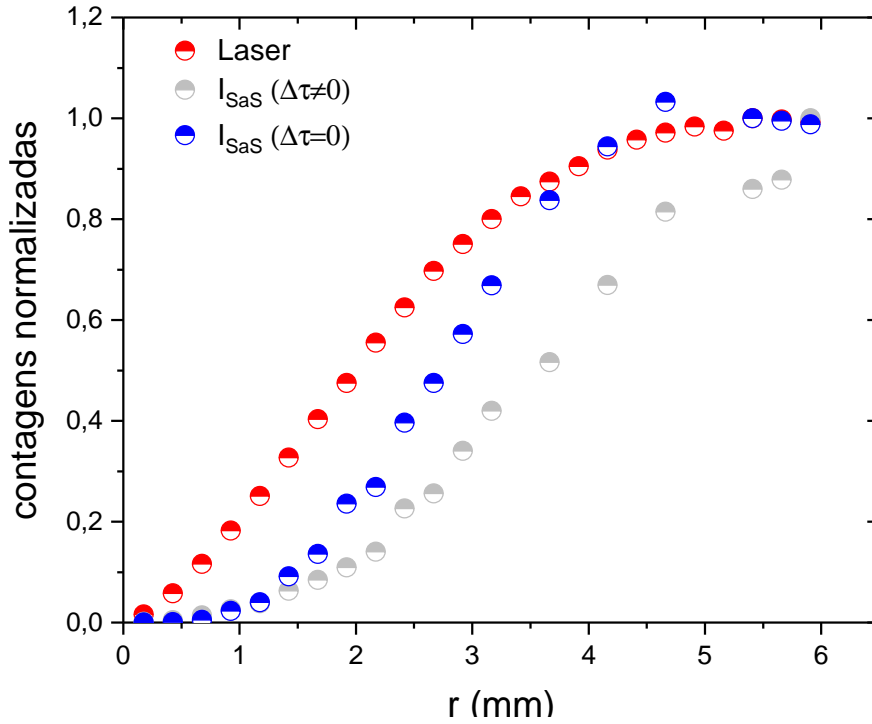


Figura 6.7: Análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos. Apresentamos os valores normalizados da intensidade do laser, do número de coincidência $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, e das contagens acidentais $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ para o processo SaS virtual em 900 cm^{-1} . No experimento de contagem em coincidência de fótons, excitamos a amostra com o laser OPO em 633 nm com uma potência de aproximadamente 30 mW . Cada histograma foi adquirido com um tempo de aquisição de 300 segundos . Utilizamos nos APDs os filtros de interferência $BP_{aS} = \text{FF01-605/15}$ e $BP_{aS} = \text{FF01-681/24} + \text{FF01-655/40}$, ambos da *Semrock*. Devido aos altos valores de $g_{SaS}^2(0)$, o número médio de coincidências acidentais é duas ordens de grandeza menor do que as coincidências em $\Delta\tau = 0$, assim o comportamento de $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ é determinado basicamente por $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$.

$I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ para o processo SaS virtual em 900 cm^{-1} em função da abertura (r) da íris. Observamos que o número de coincidência, correspondente a $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, cai mais rapidamente do que a intensidade do laser, indicando que, apesar da transferência do perfil de intensidade do laser para o processo SaS, a transferência de momento no espalhamento Raman correlacionado faz com que os fótons Stokes e anti-Stokes sejam sempre espalhados em algum ângulo θ_S e θ_{aS} , respectivamente, não nulos, na configuração de espalhamento Raman frontal, não observando, assim, pares de fótons SaS para $r \approx 0 \text{ mm}$.

Uma vez que os fótons Stokes e anti-Stokes se propagam no diamante com diferentes índices de refração [140], denominados aqui de η_S e η_{aS} , respectivamente, os módulos dos momentos desses fótons são determinados pelas suas frequências angulares e por η_S e η_{aS} ,

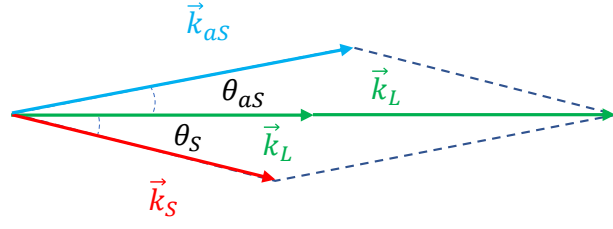


Figura 6.8: Esquema mostrando a conservação de momento no processo SaS. As setas ilustram o vetor momento dos fótons Stokes (\mathbf{k}_S), anti-Stokes (\mathbf{k}_{aS}) e do laser (\mathbf{k}_L). Os ângulos $\theta_{S,aS}$ correspondem ao desvio dos fótons Stokes e anti-Stokes da propagação colinear dos fótons do laser, devido a conservação de momento.

isto é,

$$k_S = \frac{\eta_S \omega_S}{c}, \quad k_{aS} = \frac{\eta_{aS} \omega_{aS}}{c}, \quad (6.2)$$

onde, como já vimos, as frequências ω_S e ω_{aS} obedecem a relação de conservação de energia $2\omega_L = \omega_S + \omega_{aS}$. Logo, para um material com uma dispersão normal como o diamante, quando consideramos uma propagação colinear dos fótons do laser, para que ocorra a conservação de momento no processo SaS, isto é, para que a relação $2\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS}$ seja satisfeita, os fótons Stokes e anti-Stokes são espalhados em pequenos ângulos θ_S e θ_{aS} , respectivamente, como mostra a Figura 6.8, explicando o comportamento de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ à medida que diminuimos a abertura circular da íris (mostrado na Figura 6.7), desviando da propagação colinear dos fótons do laser que não interagem com a amostra.

Outro aspecto interessante do espalhamento angular do processo SaS diz respeito aos valores observados da função de correlação normalizada de segunda ordem, $g_{SaS}^2(0)$, em função da abertura da íris. Analisando $g_{SaS}^2(0)$ fica claro que esta possui um máximo para r em torno de 2 mm, com seu valor chegando a aproximadamente 1600. O valor de $r = 2$ mm, referente ao máximo de $g_{SaS}^2(0)$, difere do valor de r onde ocorre o máximo das coincidências, $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, que assim como $g_{SaS}^2(0)$ cai, indo a zero quando fechamos a íris. Na figura 6.10, apresentamos 3 histogramas referentes aos experimentos de contagem em coincidência de fótons: para $r = 5,90$ mm, para $r = 1,92$ mm (relativo ao valor máximo de $g_{SaS}^2(0)$) e para $r = 0,18$ mm (valor mínimo de r). Comparando os histogramas (a) e (b) que apresentam a mesma

escala, observamos que o máximo da correlação ocorre quando o número de coincidências acidentais é significativamente reduzido, contudo, observando ainda uma produção relevante de pares de fótons SaS.

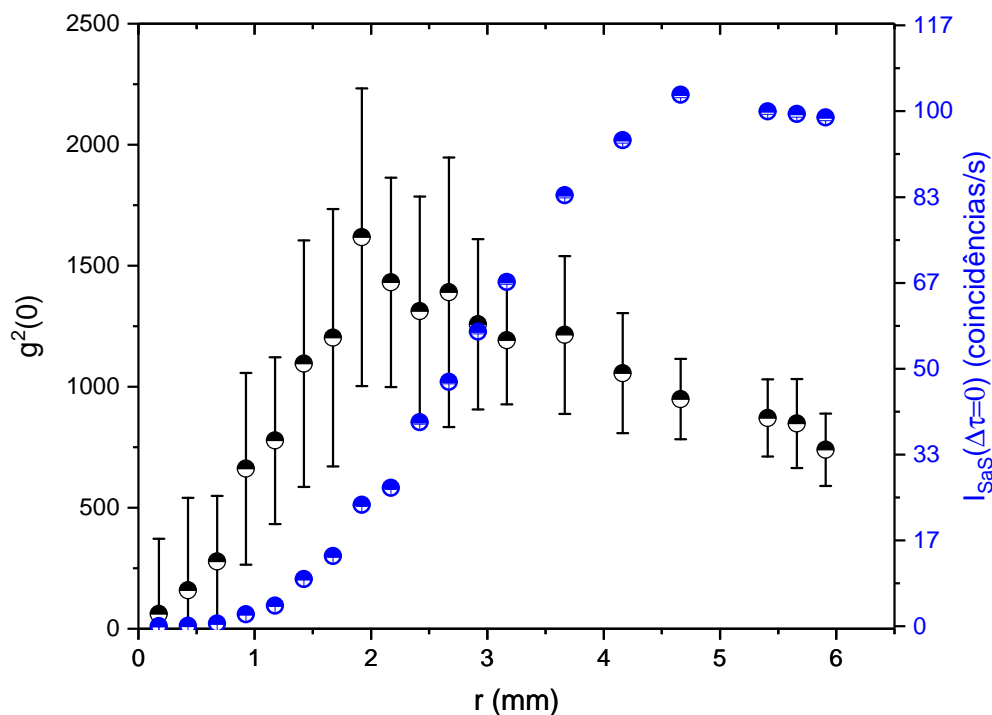


Figura 6.9: Análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos. Apresentamos os valores das coincidências $I_{\text{SaS}}(\Delta\tau = 0)$ e de $g^2_{\text{SaS}}(0)$, em função de r . Os resultados são extraídos dos mesmos experimentos da Figura 6.7. As barras de erros de $g^2_{\text{SaS}}(0)$ são calculadas a partir da propagação de erro, considerando o desvio padrão da média das coincidências acidentais, para $I_{\text{SaS}}(\Delta\tau \neq 0)$, e $\sqrt{N_{\text{SaS}}}$ que é o erro relativo às coincidências em $\Delta\tau = 0$ (N_{SaS}).

Os dados apresentados até aqui, neste capítulo, representam um estudo preliminar da correlação espacial dos fótons Stokes e anti-Stokes e corroboram o entendimento qualitativo do espalhamento SaS. Entretanto é necessário um estudo mais aprofundado a fim de entender melhor a correlação espacial no processo, mostrando a conservação de momento e, assim, tentar estabelecer uma analogia entre a supercondutividade e os pares de Cooper fotônicos buscando, supostamente, uma relação entre a supercorrente e o fenômeno da transferência de momento aqui observado.

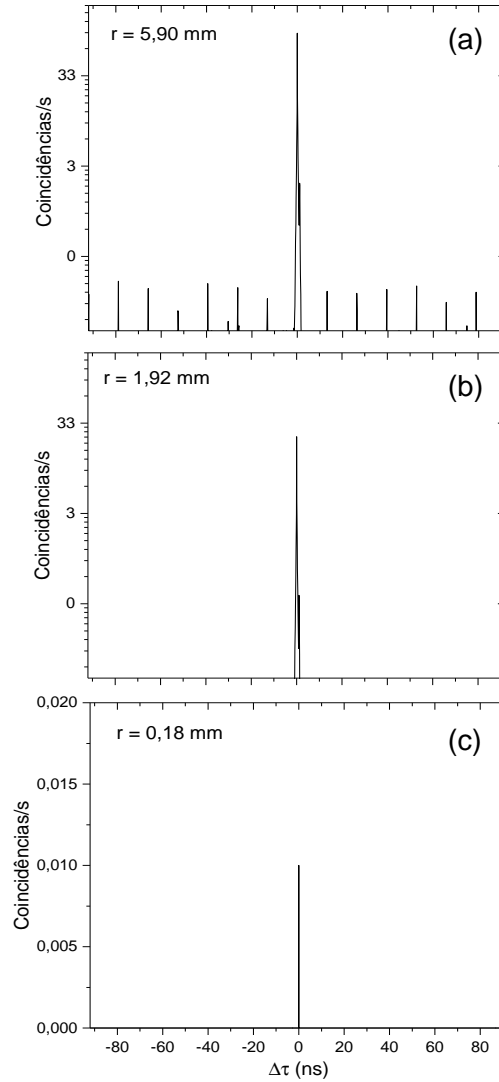


Figura 6.10: Apresentamos 3 histogramas referentes à análise do espalhamento SaS virtual para pequenos ângulos. (a) Histograma para $r = 5,90$ mm, região do gráfico onde $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ apresenta valores constantes, em torno de seu valor máximo. A íris promove apenas uma filtragem das coincidências acidentais. (b) Histograma obtido com $r = 1,92$ mm, referente ao valor máximo de $g_{SaS}^2(0)$. Observamos uma redução significativa das contagens acidentais, elevando o valor da função correlação, apesar da queda de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$. (c) Histograma referente ao valor mínimo de r , onde observamos a queda tanto de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ quanto de $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Todos os histogramas são relativos aos dados da Figura 6.7.

CAPÍTULO 7

PARES DE COOPER FÓTÔNICOS EM MEIOS TRANSPARENTES EM GERAL

Até aqui, apresentamos os resultados do estudo da correlação no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes na amostra de diamante, abordando as principais características do fenômeno. Contudo, observamos que o processo SaS virtual (assim como o real) ocorre em amostras transparentes em geral, desde que a mesma apresente algum modo de vibração ativo em Raman. Além do diamante, via experimentos de contagem em coincidência de fótons, nós também verificamos a presença do espalhamento SaS virtual em amostras como vidro, quartzo e Nitreto de Boro hexagonal (hBN). Em líquidos, o processo SaS também foi objeto de estudos reportados na dissertação de mestrado de Arthur Patrocínio [141]. Foi observada a presença do processo SaS em amostras líquidas como acetonitrila, butanol, ciclohexano, metanol, decano, hexano, propanol, tolueno e água [84].

A produção de pares de fótons S-aS correlacionados é comprovada pela observação de altos valores, não clássicos, da função de correlação cruzada normalizada de segunda ordem, $g_{SaS}^2(0)$. A Figura 7.1 apresenta os valores de $g_{SaS}^2(0)$ obtidos a partir do experimento de contagem em coincidências de fótons Stokes e anti-Stokes do espalhamento Raman para 8 amostras líquidas. Para fins de comparação, os experimentos foram realizados de forma sequencial, mantendo o sistema sempre com o mesmo alinhamento. Entretanto, os resultados podem ser influenciados por pequenas flutuações na intensidade e frequência do laser de excita-

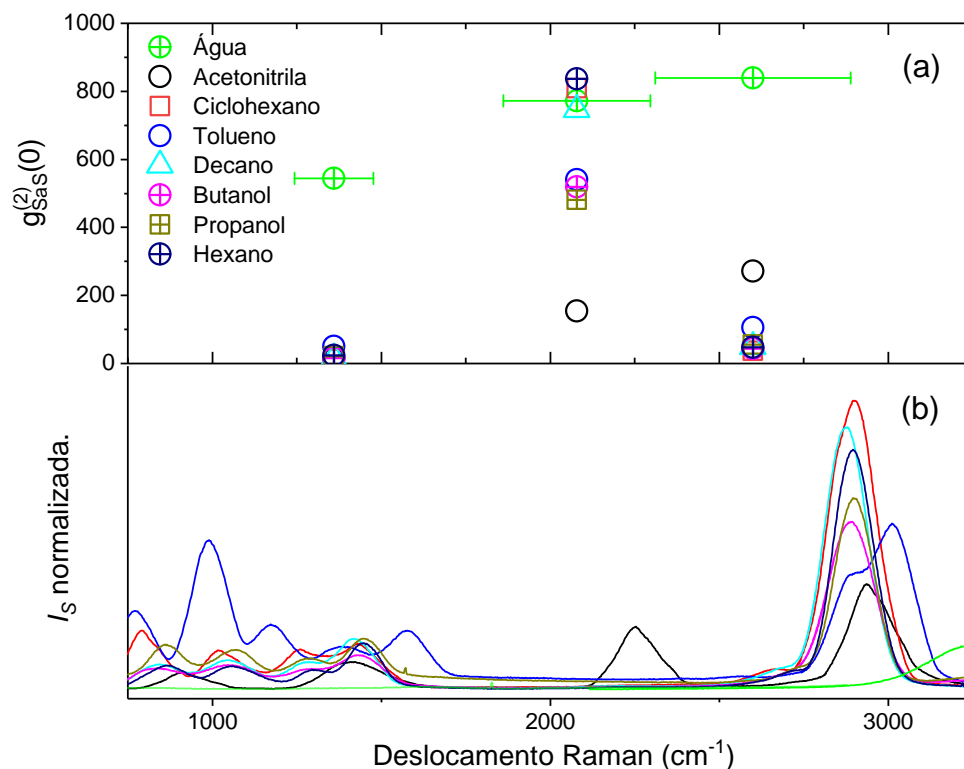


Figura 7.1: SaS em amostras líquidas transparentes. (a) Apresentamos os valores de $g_{SaS}^{(2)}(0)$ para 8 líquidos transparentes, de acordo com a legenda, medidos para três valores diferentes de δ , correspondentes a 1360 cm^{-1} , 2079 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} . As barras de erros em x correspondem a superposição ($|\delta|$) das bandas de transmissão dos filtros Stokes e anti-Stokes utilizados. Os experimentos foram realizados com uma potência de laser aproximadamente constante, em torno de 30 mW. Em (b) temos os espectros Raman de cada uma das amostras, sendo o eixo y correspondente à intensidade do espalhamento Raman normalizada. Uma discussão mais detalhada sobre esses dados encontra-se na dissertação [141] e estão publicados no artigo [84].

ção da amostra. Nesse experimento, foram utilizados três conjuntos de filtros de interferência em frente a cada um dos APDs. As barras de erros correspondem à superposição das bandas de transmissão de cada conjunto BP_{aS} e BP_{aS} . A Figura 7.2 apresenta as coincidências, equivalente a $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, e as contagens acidentais relativas aos processos descorrelacionados, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$.

Quando analisamos as três regiões de medidas para cada amostra separadamente, observamos que o número de pares de fótons SaS observados, bem como os valores da função de correlação, dependem da largura dos filtros e também se a amostra apresenta algum modo de

vibração naquela região. Observamos que, apesar de a água apresentar baixas contagens em coincidência, obtemos altos valores de $g_{SaS}^2(0)$ na mesma. Já o tolueno apresenta altos valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, mas também de contagens acidentais, devido à luminescência emitida pela amostra, contribuindo para a queda nos valores de $g_{SaS}^2(0)$, mas ainda assim sendo não clássicos.

Com os estudos realizados até o momento, ainda não está claro quais são as principais propriedades dos materiais que influenciam na produção de pares dos Cooper fotônicos. No entanto, quando analisamos a intensidade do espalhamento SaS (Figura 7.2), notamos que a taxa de produção dos pares de fótons correlacionados, referente ao processo SaS virtual, é maior quanto maior for a intensidade do espalhamento Raman convencional (I_S), referente ao modo de vibração ν_q responsável por criar a interação atrativa que gera o processo SaS virtual, de acordo com o hamiltoniano de interação

$$H_{int}^{pp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}. \quad (7.1)$$

A eficiência do espalhamento Raman está relacionada ao elemento de matriz $M_{\mathbf{q}}$, com $I_S \propto M_{\mathbf{q}}^2$, enquanto a intensidade do espalhamento SaS é proporcional a V_0^2 (Equação 4.22). Portanto, espera-se que a taxa de produção dos pares de Cooper fotônicos, I_{SaS}^{corr} seja proporcional a $M_{\mathbf{q}}^4$, isto é, $I_{SaS}^{corr} \propto M_{\mathbf{q}}^4$, ou seja, $I_{SaS}^{corr} \propto I_S^2$. Uma vez que a intensidade Raman é proporcional à área abaixo do pico (A_{Raman}), o comportamento $I_{SaS}^{corr} \propto M_{\mathbf{q}}^4$ fica evidente quando plotamos I_{SaS}^{corr} para o processo SaS virtual em 2079 cm^{-1} , em função de A_{Raman}^2 , Figura 7.3. Foram escolhidas apenas as amostras que exibem um pico Raman em torno de 2900 cm^{-1} , referente as vibrações moleculares C-H e O-H, responsáveis pela interação atrativa em 2079 cm^{-1} .

Uma vez que A_{Raman} fornece uma estimativa da seção de choque do espalhamento, todos os experimentos foram feitos com a mesma montagem experimental descartando a influência dos fatores geométricos no resultado. Logo, a tendência de crescimento linear de I_{SaS}^{corr} em função de A_{Raman}^2 , para diferentes amostras que possuem o mesmo modo de vibração, indica que a intensidade do espalhamento SaS virtual é governada pela eficiência do espalhamento Raman resultante dos fônons reais, ou dos modos vibracionais moleculares, reforçando a

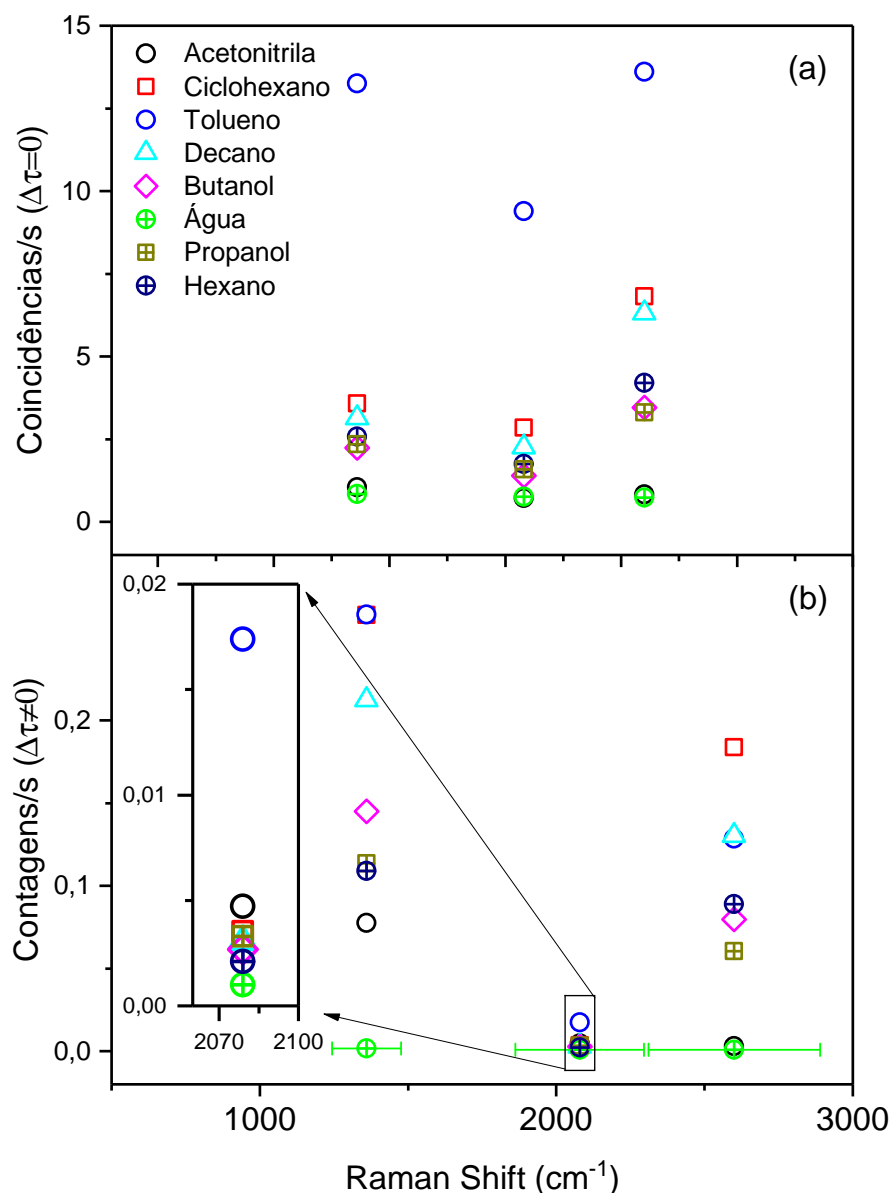


Figura 7.2: SaS em amostras líquidas transparentes. (a) Apresentamos os valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ para os 8 líquidos transparentes, de acordo com a legenda, medidas para três valores diferentes de deslocamentos Raman: 1360 cm^{-1} , 2079 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} . As barras de erros em x correspondem à superposição ($|\delta|$) das bandas de transmissão dos filtros Stokes e anti-Stokes utilizados. Os experimentos foram realizados com uma potência de laser aproximadamente constante, em torno de 30 mW. Em (b) temos as coincidências acidentais, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Uma discussão mais detalhada sobre esses dados encontra-se na dissertação [141] e estão contidos na informação suplementar do artigo [84].

analogia do espalhamento SaS virtual com os pares de Cooper fônicos. Entretanto, novos experimentos são necessários para compreender melhor esse comportamento.

Além dessa investigação geral, presente também na dissertação de mestrado [141], estuda-

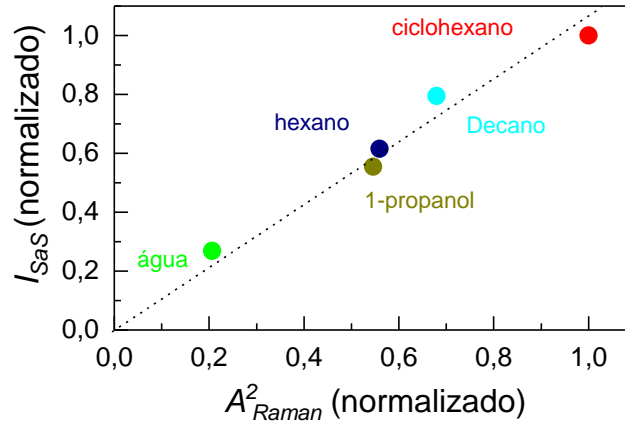


Figura 7.3: SaS em amostras transparentes. $I_{SaS}^{corr}(2079\text{cm}^{-1})$ em função da área do pico Raman acima de 2079 cm^{-1} (ver picos em 2900cm^{-1} na Fig.7.1 (b)), para diferentes hidrocarbonetos e para a água. Todas as amostra foram medidas com a mesma potência, $P_L = 30\text{ mW}$, utilizando o laser em 633 nm .

mos de forma mais aprofundada o espalhamento SaS em duas amostras líquidas, a água e o Decano, validando a teoria apresentada no Capítulo 4 e generalizando as observações experimentais feitas no diamante, que utilizamos nos outros estudos, principalmente, por apresentar uma maior intensidade do espalhamento SaS, devido a maior eficiência no espalhamento Raman.

7.1 Pares de Cooper fotônicos na água

O processo SaS real já vinha sendo estudado na amostra de água observando a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados referentes aos modos de vibração moleculares [56,57]. Utilizando basicamente do mesmo aparato experimental apresentado nos capítulos anteriores, usando filtros de interferência para filtrar os sinais Stokes e anti-Stokes, nós também estudamos o espalhamento SaS virtual na mesma, escolhendo adequadamente os conjuntos de filtros passa-banda, BP_S e BP_{aS} , fora da ressonância com o espalhamento Raman descorrelacionado.

7.1.1 O espectro Raman da água

Com uma estrutura molecular composta por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, H_2O , a água apresenta apenas 3 modos de vibração designados por $\nu_1 = 3490 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ [142] (veja Figura 7.4). Esses três modos de vibração são

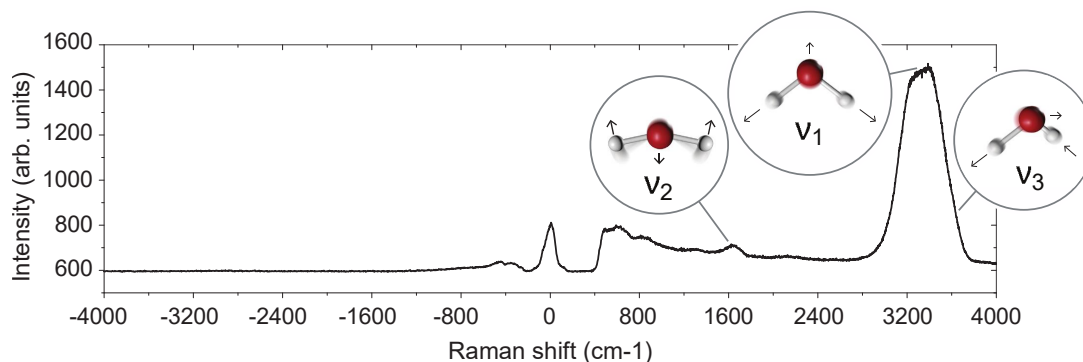


Figura 7.4: Espectro Raman Stokes (positivo) e anti-Stokes (negativo) da água, mostrando os modos de vibração $\nu_1 = 3490 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ da molécula. O pico em 0 cm^{-1} corresponde a fuga do laser que é transmitido através do conjunto de filtros *notch* utilizados para bloqueá-lo. O gráfico foi extraído da referência [56].

ativos em Raman e caracterizam espectralmente a água. Existe, também, um pico em torno de 3290 cm^{-1} correspondente ao espalhamento Raman de segunda ordem do modo de vibração em ν_2 . Além disso, a água também apresenta um espalhamento em baixas frequências devido às rotações moleculares [142].

7.2 O processo SaS virtual na água

Nós investigamos o espalhamento SaS virtual na água utilizando conjuntos de filtros de interferência passa banda Stokes e anti-Stokes centrados em λ_S e λ_{aS} , e de larguras $\Delta\lambda_S$ e $\Delta\lambda_{aS}$, respectivamente. A sobreposição das bandas de transmissão desses filtros fornece o valor de δ , em cm^{-1} , referente à troca virtual de energia entre os fótons ($\omega_S = \omega_L - \delta$ e $\omega_{aS} = \omega_L + \delta$). Tais conjuntos de filtros são apresentados na Tabela 7.1.

Assim como no diamante, a comprovação do espalhamento SaS virtual na água se deu via medida da função correlação de segunda ordem, $g_{SaS}^2(0)$ e violação da desigualdade $g_{SaS}^2(0) \leq \sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)} = 2$. Tal violação é mostrada na Figura 7.5 onde temos duas medidas: uma

$\lambda_S(\Delta\lambda_S)$ (nm)	$\lambda_{aS}(\Delta\lambda_{aS})$ (nm)	Deslocamento Raman ($\pm\text{cm}^{-1}$)
661(11)	605(15)	672
670(10)	600(10)	892
689(60)+655(23)	583(22)+620(60)	1008
680(10)+685(13)	591(6)	1135.5
700(13)+681(24)	575(15)+600(37)	1360
700(13)+689(23)	575(15)+600(37)	1401
700(13)+725(40)	559(34)+583(22)	1623.5
720(10)	560(10)	1925
730(10)	560(10)	2079
750(10)	550(10)	2418
760(12)	560(40)+525(50)	2600
786(22)	531(22)	3100
785(lp)+842(sp)	520(10)	3468
850(10)	525(50)	3912

Tabela 7.1: Lista de filtros usados no experimento com a amostra de água, dados em termos do comprimento de onda central da banda de transmissão ($\lambda_{S,aS}$) e da sua largura ($\Delta\lambda_{S,aS}$), em nm, além do valor do deslocamento Raman em cm^{-1} em relação ao laser em 633 nm, correspondente ao centro da superposição das bandas de transmissão dos filtros. Os subscritos S/aS correspondem às filtragens Stokes/anti-Stokes.

excitando a amostra com 20 mW e outra com $P_L = 40$ mW. Observamos inicialmente que, o aumento da potência aumenta o numero de contagens acidentais fazendo com que os maiores valores de $g_{S,aS}^2(0)$ sejam observados para $P_L = 20$ mW.

Na água, $g_{S,aS}^2(0)$ assume valores da ordem de 800 para os processos virtuais, enquanto o limite clássico, dado pela estatística térmica da população vibracional, é 2. No gráfico 7.5, as barras de erros correspondem à superposição das bandas de transmissão dos filtros $BP_{S,aS}$ utilizados. Nós observamos que o máximo da correlação acontece para o processo SaS virtual em torno de 2418 cm^{-1} , fora da ressonância com qualquer processo Raman real. Como esperado, nos picos Raman o espalhamento descorrelacionado da água contribui com o aumento das contagens acidentais, diminuindo o valor de $g_{S,aS}^2(0)$, sobretudo na região em torno de 3500 cm^{-1} . Entretanto, o modo de vibração ν_2 da molécula de água espalha inelasticamente pares de fótons SaS correlacionados, com um valor de $g_{S,aS}^2 \approx 250$, indicando que o processo SaS tem uma contribuição relevante para a intensidade do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes em torno de 1640 cm^{-1} , já estudadas nas referências [56, 57].

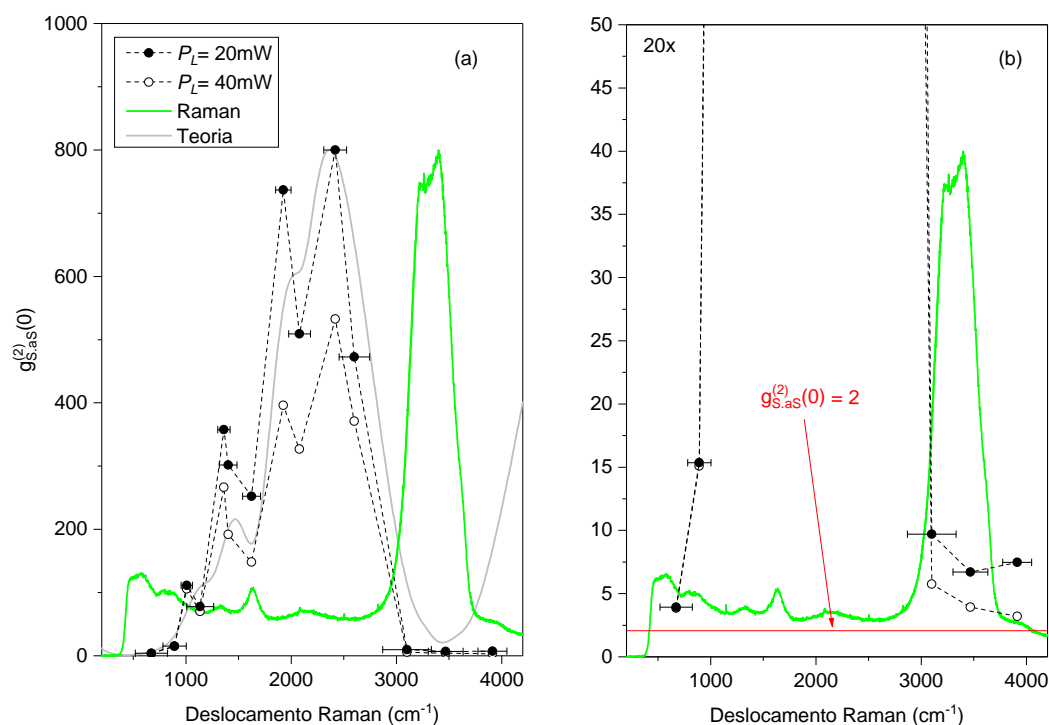


Figura 7.5: Função correlação Stokes-anti-Stokes, $g_{SaS}^2(0)$ para diferentes valores de deslocamento Raman na água. A linha sólida verde corresponde ao espectro Raman Stokes da água, enquanto a linha cinza corresponde à previsão teórica de $g_{SaS}^2(0)$. Apresentamos os experimentos referentes a duas potências de excitação da amostra: $P_L = 40$ mW e $P_L = 20$ mW. Os resultados foram extraídos dos histogramas obtidos com um tempo de aquisição de 1 hora. A amostra foi excitada com o laser em 633 nm. Em (b) temos ampliação da escala y para mostrar os valores mais baixos de $g_{SaS}^2(0)$. A linha vermelha corresponde ao limite clássico da função correlação, $g_{SaS}^2(0) = 2$. O gráfico (a) encontra-se no material suplementar da referência [84].

Observamos que o valor de $g_{SaS}^2(0)$ varia em função do deslocamento Raman, sobretudo, devido a presença de processos descorrelacionados que contribuem para o aumento das contagens acidentais. Além das quedas acentuadas em torno dos picos Raman, $g_{SaS}^2(0)$ cai em torno de 2079 cm^{-1} onde os pares de fótons são detectados em ressonância com o espalhamento Raman resultante da combinação do modo ν_2 com vibrações intermoleculares da água [143]. Abaixo de 900 cm^{-1} a queda de $g_{SaS}^2(0)$ é explicada devido às contribuições rotacionais das moléculas para o espalhamento inelástico da luz [144]. Acima de 3500 cm^{-1} o valor de $g_{SaS}^2(0)$ cai, indo ao limite clássico, 2. Já acima de 4000 cm^{-1} , o nosso sistema de medidas não possui eficiência para a detecção dos fótons Stokes, contudo, como vimos, o processo SaS ocorre apenas para a região atrativa da interação fóton-fóton e, assim, não deveremos observar a pro-

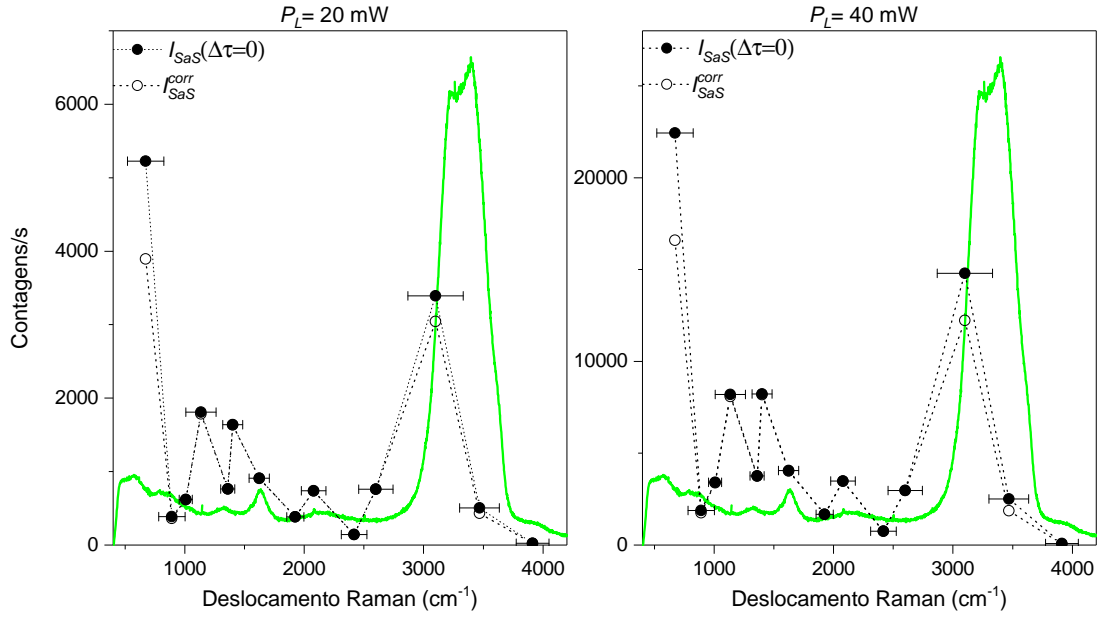


Figura 7.6: Coincidências em $\Delta\tau = 0$ na água para diferentes valores de deslocamento Raman na água. Utilizamos duas potências de laser: $P_L = 20$ mW e $P_L = 40$ mW. As barras de erros correspondem à superposição (deslocamento Raman em cm^{-1} em relação a excitação em 633 nm) das bandas de transmissão dos conjuntos de filtros. Definimos: $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta t = 0) - \bar{I}_{SaS}(\Delta t \neq 0)$ (Equação 4.19). Usamos o laser em 633 nm e o tempo de aquisição de 1 hora para cada histograma que gera cada um dos pontos dos gráficos. A linha sólida verde, corresponde ao espalhamento Stokes da água, para referência.

dução de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados para valores de deslocamento Raman acima do pico em torno de 3500 cm^{-1} .

Nos experimentos com a água, ao utilizarmos filtros de interferência passa banda relativamente largos para filtragem do sinal Raman nos APDs Stokes e anti-Stokes, nossos dados são influenciados significativamente pela largura destes, sobretudo pela largura da sobreposição das bandas, bem como pelo seu formato e eficiências de transmissão. Enquanto alguns filtros da *Semrock* utilizamos transmitem perto de 98 % do sinal Raman, outros, da *Thorlabs*, por exemplo, transmitem apenas cerca de 50% do sinal. Além disso temos o fator eficiência dos APDs que deve ser levado em conta e que não é constante dentro da banda de transmissão de cada filtro, tornando um pouco mais complicada a análise dos dados. Tudo isso impacta diretamente nas coincidências em $\Delta\tau = 0$ ns e também nas contagens acidentais em $\Delta\tau \neq 0$ ns observadas, como mostram as Figuras 7.6 e 7.7, respectivamente. Ambos os valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ variam muito conforme o deslocamento Raman e o conjunto

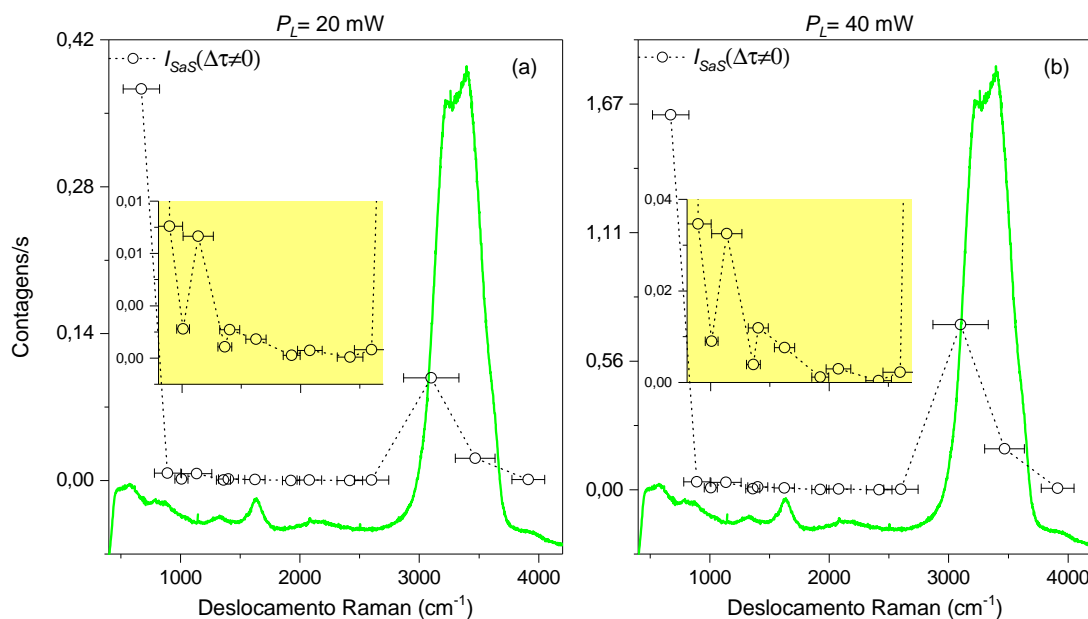


Figura 7.7: Contagens acidentais em $\Delta\tau \neq 0$ ns na água em função do deslocamento Raman para duas potências de laser: (a) $P_L = 20$ mW e (b) $P_L = 40$ mW. As barras de erros correspondem à superposição (deslocamento Raman em cm^{-1} em relação a excitação em 633 nm) das bandas de transmissão dos conjuntos de filtros. Usamos o laser em 633 nm e o tempo de aquisição de 1 hora para cada histograma que gera cada um dos pontos dos gráficos. A linha sólida verde corresponde ao espalhamento Stokes da água, para referência. Os gráficos em amarelo, em ambas as figuras, correspondem a uma ampliação da escala y para a região entre 800 e 2700 cm^{-1} mostrando a variação das coincidências acidentais nessa faixa.

de filtros utilizados. As maiores contagens são observadas nos picos Raman, relacionadas a algum processo real, entretanto, o valor máximo tanto das coincidências em $\Delta\tau = 0$ ns quanto das contagens em $\Delta\tau \neq 0$ ns ocorrem próximo ao laser. Como os fatores de correção desses resultados se tornam um pouco complicados de mensurar, os dados não fornecem uma medida real da intensidade do espalhamento SaS.

Apesar da dificuldade de mensurar os reais valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ em função do deslocamento Raman, quando olhamos para a função de correlação normalizada de segunda ordem, observamos que ela já é independente das eficiências de detecção. Além disso, observamos que quanto maior a largura dos filtros, maior será o número de coincidências acidentais e menor será o valor observado de $g_{SaS}^2(0)$, assim, seu valor absoluto pode ser facilmente afetado pelo conjunto de filtros utilizados, além do alinhamento do sistema. Como todas as medidas foram feitas com mesmo alinhamento, uma forma de obtermos o real comportamento de $g_{SaS}^2(0)$ é através da normalização deste pelas diferentes larguras da superposição das bandas

de transmissão dos filtros. Aqui, tal normalização é feita multiplicando os valores de $g_{SaS}^2(0)$ observados pelas larguras das barras de erros (em x) das medidas.

7.2.1 Pares de Cooper fotônicos na água - validação teórica

Na Figura 7.8, apresentamos os valores de $g_{SaS}^2(0)$ corrigidos pelas larguras dos filtros. Plotamos $g_{SaS}^2(0)$ normalizado pelo seu valor máximo, obtido para o processo SaS virtual em torno de 2400 cm^{-1} , uma vez que o valor absoluto de $g_{SaS}^2(0)$ é sensível ao alinhamento do sistema e pode ser melhorado quanto melhor for a filtragem das coincidências acidentais que, como vimos no Capítulo 6, pode ser feita de maneira muito simples, utilizando-se de uma iris. Com a correção aplicada, não observamos uma mudança significativa, exceto pela suavização dos dados, com os resultados estando de acordo com o esperado da intensidade do espalhamento Raman da água.

Uma comparação quantitativa entre as previsões teóricas do hamiltoniano de interação da Equação 7.1 e os dados experimentais foi obtida pelos colaboradores teóricos [84], calculando o estado final dos campos fotônicos, usando a primeira ordem da teoria de perturbação para o operador evolução

$$U(t) \cong \mathbf{1} + i \frac{H_{\text{int}} \delta t}{\hbar}. \quad (7.2)$$

Esta evolução leva o estado coerente inicial do laser a um estado final do sistema composto pelo laser, em seu estado coerente não afetado pela evolução, juntamente com uma pequena amplitude de estados que contêm um par de fótons Stokes e anti-Stokes simetricamente deslocados do laser de frequência angular ω_L . A partir da escolha dos estados contendo tais pares de fótons, são obtidos os valores das funções de correlação. As intensidades relativas do espalhamento Raman da água são obtidas via o espectro Raman da amostra, linha verde da Figura 7.8, que também fornece uma estimativa das coincidências acidentais ($\langle I_S \rangle \times \langle I_{aS} \rangle$) onde a intensidade do sinal anti-Stokes é determinada a partir da distribuição de Bose-Einstein das excitações vibracionais.

A estimativa teórica para $g_{SaS}^2(0)$, correspondente à linha sólida azul da Figura 7.8, foi obtida para 20 mW de potência do laser de excitação. Com a utilização apenas do espectro Raman, sem a necessidade de qualquer parâmetro de ajuste, a previsão teórica mostrou-se de

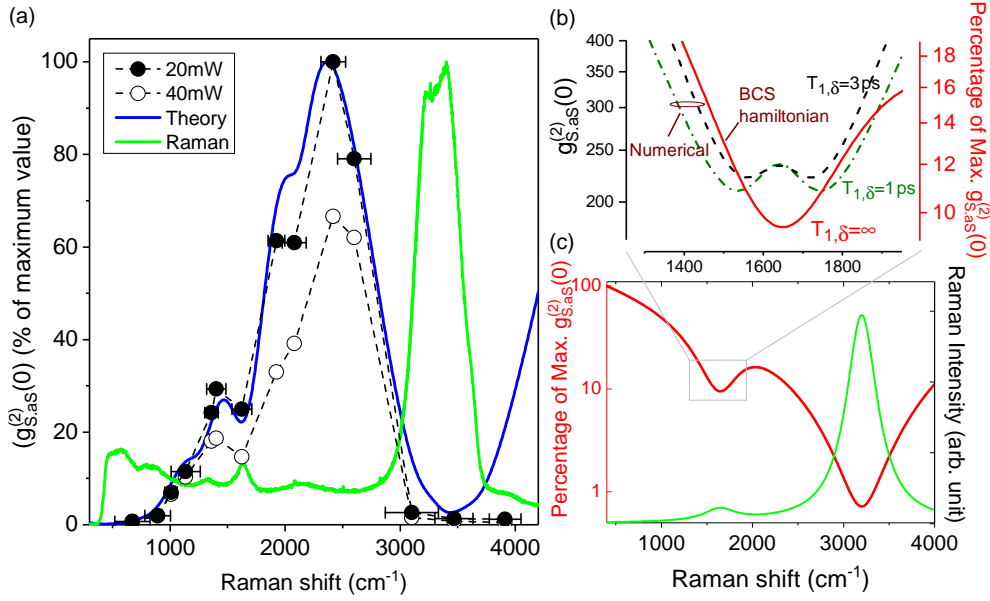


Figura 7.8: Função correlação Stokes-anti-Stokes, $g_{SaS}^2(0)$ para diferentes valores de deslocamento Raman na água. (a) Apresenta dois conjuntos de medidas realizadas para as potências de 20 mW e 40 mW. As linhas pontilhadas conectam os dados experimentais que foram normalizados pela largura da superposição das bandas de transmissão dos filtros Stokes e anti-Stokes utilizados. A linha sólida verde corresponde ao espalhamento Raman Stokes da água enquanto a linha azul corresponde à previsão teórica para $g_{SaS}^2(0)$, obtida a partir de cálculos numéricos por meio do tratamento perturbativo da teoria BCS (ver texto). Os resultados foram extraídos dos histogramas obtidos com um tempo de aquisição de 1 hora. A amostra foi excitada com o laser em 633 nm. Em (b) e (c) os valores de $g_{SaS}^2(0)$ são obtidos a partir de um modelo simplificado do espalhamento Raman da água, considerando apenas dois modos vibracionais da molécula (linha verde em (c)), mostrando seu comportamento próximo ao processo SaS real. Além disso, são apresentados também as soluções numéricas para a existência de um único modo vibracional, considerando dois valores distintos de relaxação do modo vibracional. Os trabalhos teóricos foram feitos pelos colaboradores de Universidade Federal do Rio de Janeiro e da Universidade Federal Fluminense [84].

acordo com a observação experimental, validando a teoria dos pares de Cooper fônicos apresentada no Capítulo 4, provando que fônons virtuais são de fato responsáveis pela formação dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados, oriundos da interação da Equação 7.1.

Para as regiões em torno dos picos Raman, ou das frequências reais de vibrações moleculares, a interação fóton-fóton diverge e o tratamento perturbativo da teoria BCS não se aplica. Entretanto, analisa-se numericamente os valores de $g_{SaS}^2(0)$ para $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 \approx \nu_{\mathbf{q}}^2$, onde a escala temporal $\Delta t = \hbar/\Delta E$ do processo se torna comparável ao tempo de vida da

excitação vibracional (T_1). A Figura 7.8 (b) compara os resultados numéricos com a previsão BCS, para a valores de deslocamento Raman em torno do processo SaS real. Observa-se que a correlação apresenta uma pequena dependência sobre o tempo de vida da vibração. Para valores de deslocamento Raman superiores a 3500 cm^{-1} , a previsão teórica difere dos valores observados para a correlação, reforçando a hipótese de que os pares de Cooper ocorrem somente na região atrativa da interação, o que não consta no modelo de evolução dos estados de fótons utilizado aqui.

As Figuras 7.8 (b) e (c) mostram os cálculos numéricos obtidos usando a teoria BCS em um modelo simplificado do espalhamento Raman da água, considerando apenas dois modos de vibração moleculares, correspondentes aos picos da água mostrados na Figura 7.8 (c). A queda acentuada de $g_{SaS}^2(0)$ comprova que os processos reais prejudicam a correlação. Quando a amostra apresenta vários modos de vibração com frequências próximas, as quedas nos valores da correlação se sobrepõem, apesar do aumento esperado da interação próximo a alguma frequência de vibração, levando ao comportamento observado na Figura 7.8 (a), principalmente para baixos valores de deslocamento Raman. É importante notar pelos resultados apresentados que, mesmo no regime onde o processo SaS real estará presente, o processo SaS virtual também irá contribuir para a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados, colaborando para ao aumento do valor da função correlação.¹

7.3 O espalhamento SaS no decano

Além da água, nós também estudamos mais detalhadamente o espalhamento SaS na amostra líquida de decano que é um hidrocarboneto alceno. A molécula de decano, cuja fórmula molecular é $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, é composta por 10 átomos de carbono e 22 átomos de hidrogênio (Figura 7.9) [145].

Devido ao seu grande número de átomos, a molécula de decano possui vários modos de vibração responsáveis pelos picos Raman na região entre 700 e 1500 cm^{-1} e na região entre 2600 e 3000 cm^{-1} , como mostra o espectro da Figura 7.10 [146, 147]. Cada pico no espectro Raman do decano, obtido com laser contínuo (linha preta na Figura 7.10), representa ao

¹Os resultados teóricos apresentados aqui foram realizados pelos colaboradores teóricos coautores do artigo [84].

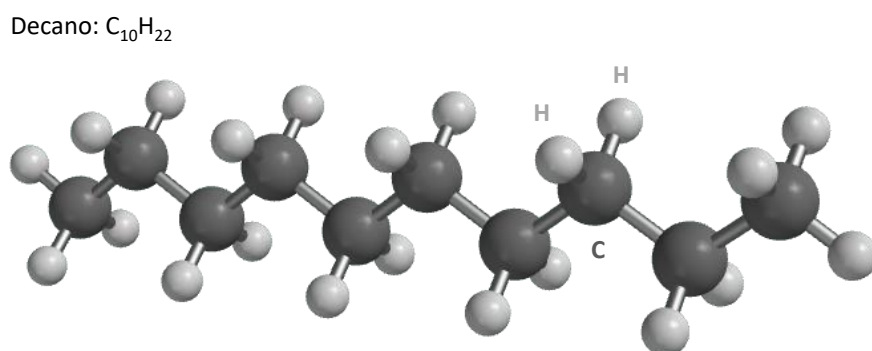


Figura 7.9: Estrutura molecular do decano, composto por 10 átomos de Carbono (cor cinza escuro) e 22 átomos de Hidrogênio (cor cinza claro) [145].

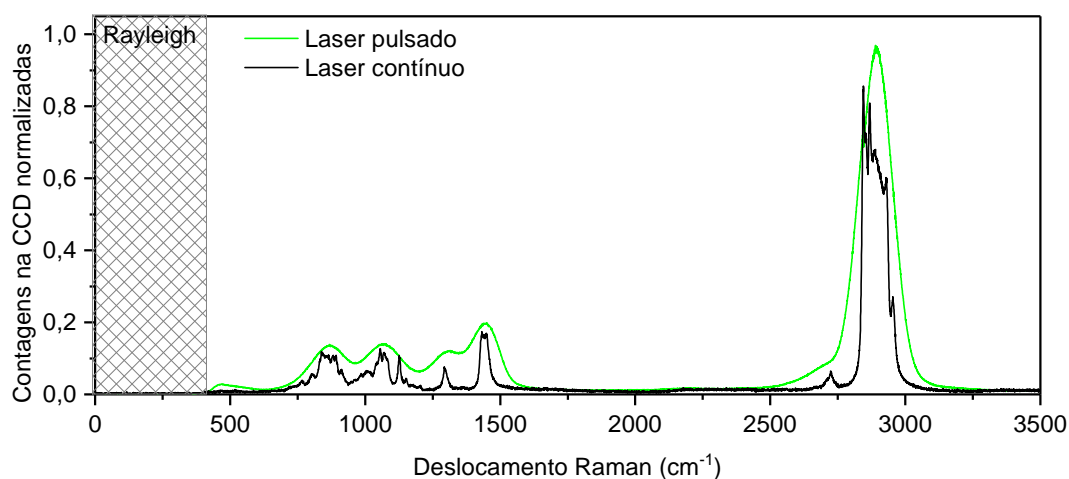


Figura 7.10: Espectros Raman da amostra líquida de decano, obtidos a temperatura ambiente. Apresentamos os espectros adquiridos utilizando o laser contínuo em 633 nm, de Hélio-Neônio (cor preta), e usando o laser pulsado, também em 633 nm, proveniente do OPO (cor verde). Para o laser, contínuo usamos uma potência de aproximadamente 15 mW, enquanto para o laser pulsado, temos $P_L = 40$ mW. As intensidades estão normalizadas pelo valor máximo. A área hachurada cinza corresponde à região de corte do filtro notch utilizado para bloquear o espalhamento Rayleigh.

menos um modo de vibracional da molécula. O espalhamento Raman mais intenso ocorre em torno de 2900 cm^{-1} . Para a região entre aproximadamente 1500 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} não observamos picos Raman e, conseqüentemente, qualquer espalhamento inelástico da luz nessa região deve estar ligado ao processo SaS virtual. Observamos que os modos vibracionais da molécula de $C_{10}H_{22}$ possuem frequências muito próximas, assim, quando utilizamos o laser pulsado (espectro verde) perdemos resolução espectral e ficamos com um espectro Raman composto basicamente por 6 picos, que na verdade correspondem à superposição do

espalhamento Raman dos inúmeros modos de vibração moleculares. O sinal anti-Stokes do espalhamento Raman do decano, assim como da água, é pouco intenso e, conseqüentemente, para observá-lo espectralmente seria necessário, além de uma alta potência de excitação, uma melhor eficiência de detecção com um tempo maior de acumulação do espectro. Como não atingimos tais condições experimentais necessárias, não observamos os respectivos picos anti-Stokes, como mostra o espectro da Figura 7.11.

Nós estudamos o processo SaS no decano usando a mesma montagem ótica da Figura 4.5, com o monocromador realizando a filtragem do espalhamento Stokes. Excitando a amostra com o laser OPO em 633 nm com aproximadamente 40 mW de potência, investigamos, assim como no diamante, a intensidade do espalhamento Raman correlacionado em função do deslocamento Raman, ou do desvio da energia dos fótons espalhados. A comprovação que o processo SaS também acontece no decano é obtida via medidas da função de correlação de segunda ordem $g_{SaS}^2(0)$, mostrada na Figura 7.11. Observamos que $g_{SaS}^2(0)$ é máximo na ausência do espalhamento Raman descorrelacionado, região entre 1500 e 2600 cm^{-1} , aproximadamente. Os valores $g_{SaS}^2(0)$ observados para o espalhamento SaS ressonante com os modos vibracionais ficam ligeiramente menores que 2 devido, sobretudo, à alta taxa de contagens acidentais, uma vez que não filtramos o sinal anti-Stokes, camuflando, assim, o processo SaS com o espalhamento SaS descorrelacionado. Já acima de 3000 cm^{-1} , os valores de $g_{SaS}^2(0)$ vão a aproximadamente 1, devido à ausência de contagens em coincidência (em $\Delta\tau = 0$ ns), sendo influenciado somente pelas coincidências acidentais que também são raras devido à baixa taxa de contagem no APD Stokes.

Como já discutimos, os valores de $g_{SaS}^2(0)$ são influenciados diretamente pela filtragem do sinal Raman e podem ser melhorados, quanto melhor for a seleção espectral dos fótons Stokes e anti-Stokes, diminuindo as coincidências acidentais. Com o número de contagens acidentais em $\Delta\tau \neq 0$ ns ($I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$) relevantes, em comparação com as coincidências em $\Delta\tau = 0$ ns ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$), uma forma de mensurar a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) é por meio da diferença $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Para o decano, as contagens acidentais e as coincidências em $\Delta\tau = 0$ são mostradas na Figura 7.12 (a). Observamos que tanto $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ quanto $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ seguem o mesmo perfil de intensidade apresentado pelo espalhamento Raman Stokes do decano, uma vez que o sinal anti-Stokes não é filtrado

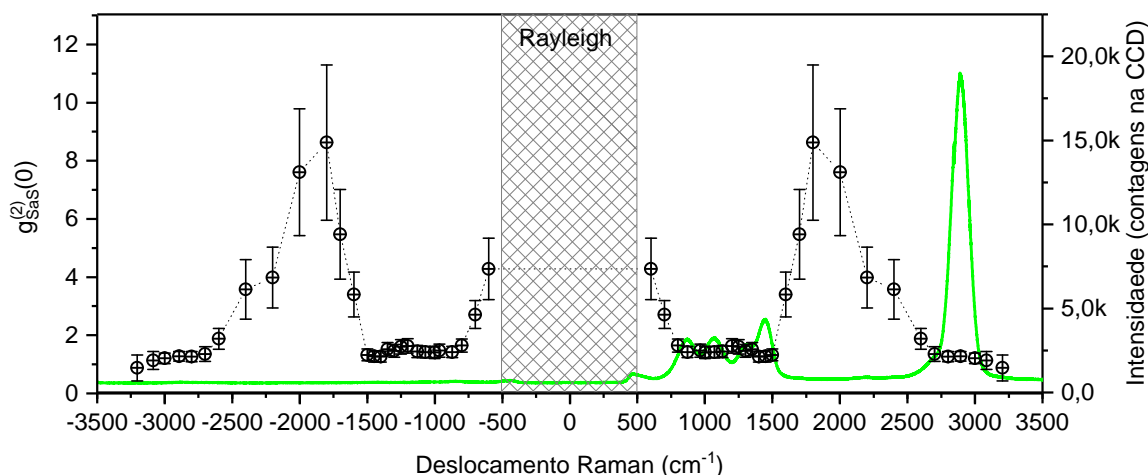


Figura 7.11: Função correlação de segunda ordem $g_{SaS}^2(0)$ para o processo SaS no decano. Utilizamos 40 mW do laser OPO em 633 nm excitando a amostra. Os mesmo dados foram replicados do lado Stokes e anti-Stokes. A linha sólida verde corresponde ao espalhamento Raman da amostra de decano estudada. A área hachurada corresponde ao espalhamento Rayleigh, bloqueado pelo filtro *notch*. O eixo y direito corresponde à intensidade do espalhamento Raman medido com o espectrômetro com tempo de acumulação de 5s. Os histogramas SaS foram obtidos com um tempo de aquisição total de 600 segundos.

espectralmente. Todo o sinal Raman abaixo de 613 nm (comprimento de onda de corte do dicróico) é totalmente focalizado no APD-aS, resultando em uma taxa de contagem R_{aS} constante ao longo do experimento. Observamos que os valores de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ são maiores quando medidos em ressonância com os modos vibracionais e caem, indo a zero, logo após o pico Raman em torno de 2900 cm^{-1} .

A Figura 7.12 (b) apresenta a intensidade do espalhamento SaS, $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, correspondente ao número de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados observados por segundo. Semelhante ao observado para o diamante, no decano, $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}$ é máximo em ressonância com os processos reais relativos aos modos de vibração moleculares, sendo seu comportamento modelado pela intensidade do espalhamento Raman descorrelacionado. Quando em ressonância com algum modo vibracional, o processo SaS real e virtual se somam, aumentando significativamente o número pares de fótons correlacionados observados, apesar dos menores valores obtidos de $g_{SaS}^2(0)$. Para a região entre 1500 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} , observamos a presença apenas do processo SaS virtual, apresentando uma intensidade aproximadamente constante. Já acima dos picos Raman em torno de 2900 cm^{-1} , I_{SaS}^{corr} vai a zero, mostrando que o espalhamento SaS ocorre somente entre os picos Stokes e

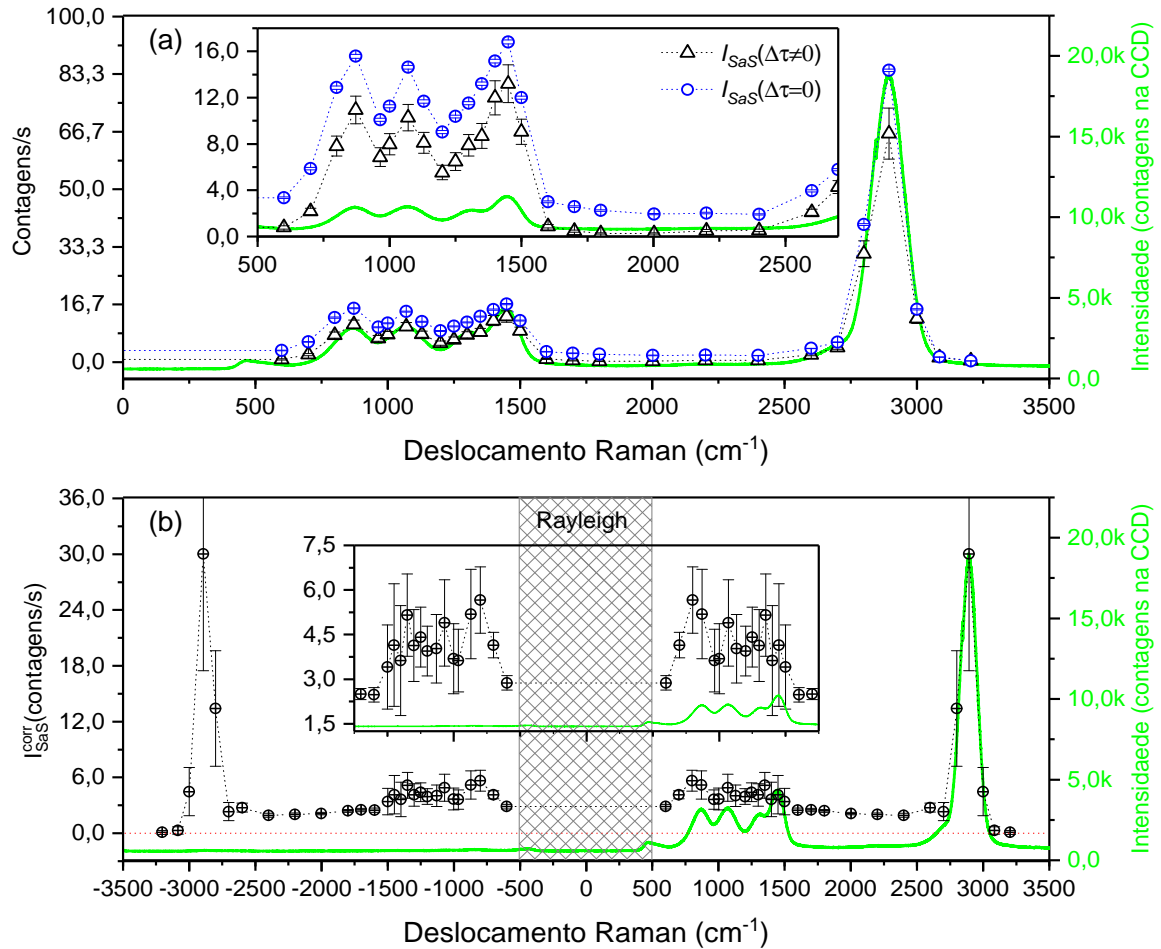


Figura 7.12: (a) Coincidências e contagens acidentais para o processo SaS no decano. O gráfico inserido é uma ampliação da escala y das contagens/s para a região entre 500cm^{-1} e 2700cm^{-1} , afim de mostrar a variação das contagens. Os dados em azul correspondem às coincidência em $\Delta\tau = 0\text{ ns}$ ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) e os dados em preto às coincidência acidentais em $\Delta\tau \neq 0\text{ ns}$ ($I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$). (b) SaS puro: $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ para o processo SaS no decano. Os pontos pretos correspondem aos valores experimentais de I_{SaS}^{corr} obtidos a partir dos valores mostrados em (a). Os mesmos dados foram replicados do lado Stokes e anti-Stokes. A área hachurada representa a região de corte do filtro que bloqueia o espalhamento Rayleigh e o laser transmitido através da amostra. O gráfico inserido no centro da figura (b) corresponde a uma ampliação da escala y para a região entre -1750 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} . As barras de erros são obtidas a partir do desvio padrão da média das coincidência acidentais e da raiz quadrada das coincidência em $\Delta\tau = 0\text{ ns}$. Em ambos os gráficos, a linha sólida verde é o espectro Raman do decano, tomado como referência, obtido com o laser pulsado em 633 nm . Os dados foram corrigidos pela eficiência do sistema de detecção em coincidência dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes mostrada na Figura A.7. O experimento foi feito excitando a amostra com 40 mW do laser OPO em 633 nm e os histogramas foram adquiridos com um tempo de acumulação de 600 segundos .

anti-Stokes do espalhamento Raman da amostra.

O resultado apresentado na Figura 7.12 (b) corrobora novamente com a observação de que os pares de Cooper fônicos são criados somente para a região atrativa da interação fóton-fóton (Equação 7.1), correspondente à região entre os respectivos picos Raman Stokes e anti-Stokes. Além disso, o comportamento aproximadamente constante de I_{SaS}^{corr} está qualitativamente de acordo com a aproximação utilizada no diamante para o valor da interação. Contudo, uma análise quantitativa do processo SaS para o decano, em termos dos potenciais de interação oriundos de cada modo de vibração molecular, se torna um pouco mais complexa, sendo difícil mensurar a contribuição de cada um desses modos para a intensidade I_{SaS}^{corr} .

7.4 A polarização no processo SaS em meios transparentes no geral

Além da dependência em energia, observada na água e no decano, nós também estudamos a polarização no espalhamento SaS para essas duas amostras. Usando da mesma montagem experimental do Capítulo 5, estudamos a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS na água, espalhados com um deslocamento Raman em torno de 2418 cm^{-1} . Excitando a amostra com o laser de polarização H (horizontal, em relação à mesa ótica), investigamos o processo SaS virtual da água nas mesmas configurações de medidas, (H;H,H), (H;V,H), (H;V,H) e (H;V,V) que realizamos no diamante (veja Figura 5.6). Cada uma das configurações ($P_L;P_S,P_{aS}$) representa a polarização do fóton incidente (P_L), do sinal Stokes (P_S) e do sinal anti-Stokes (P_{aS}).

Como mostram os resultados da Figura 7.13, os pares de fótons Stokes e anti-Stokes do processo SaS são produzidos predominantemente na mesma polarização do laser de excitação da amostra, na configuração (H;H,H), apesar de observarmos a produção, mesmo que a uma pequena taxa, de pares de fótons SaS na outras três configurações de medidas, (H;V,H), (H;V,H) e (H;V,V). O mesmo resultado é esperado se excitarmos a amostra com o laser na polarização V, uma vez que o sistema de coordenadas das moléculas não é fixo, não distinguindo assim a polarização V da H. Observamos que esse é o mesmo comportamento observado para o diamante, mostrado no Capítulo 5, exceto por algumas pequenas diferenças

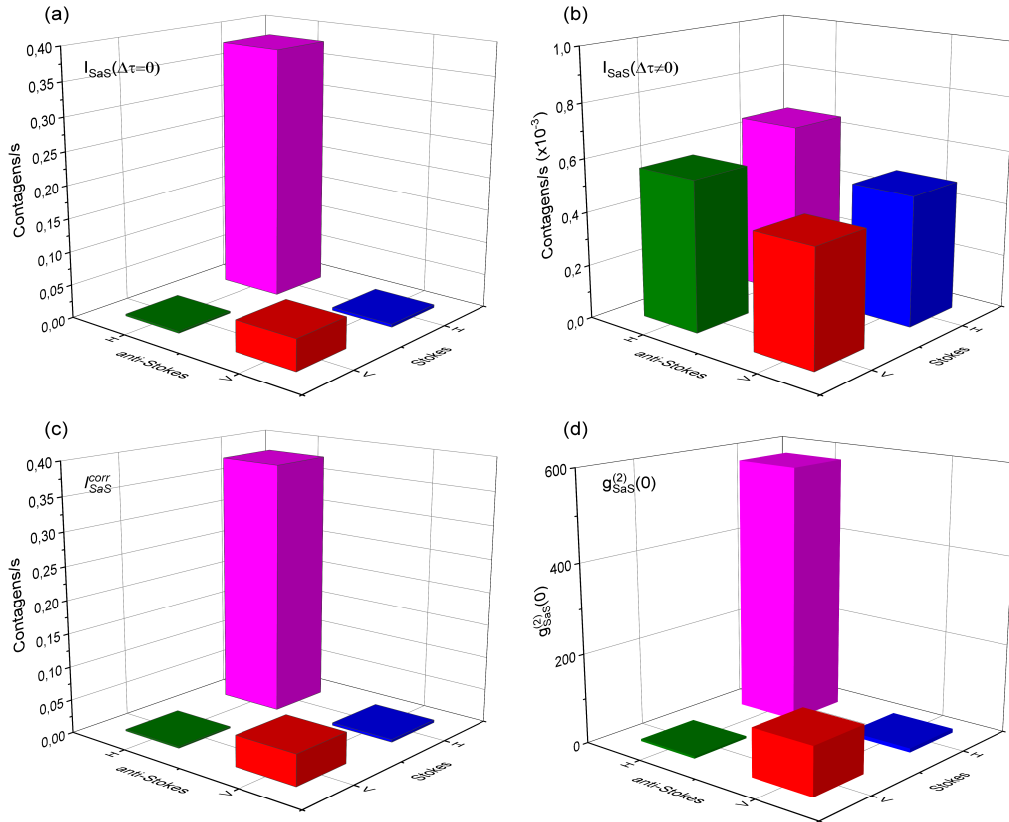


Figura 7.13: Polarização no processo SaS virtual na água em 2418 cm^{-1} . Excitando a amostra com laser de potência igual a 40 mW, aproximadamente, de comprimento de onda em 633 nm e polarização H, nós medimos (a) o número de coincidência por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, (b) as contagens acidentais médias por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, (c) a intensidade do processo SaS, I_{SaS}^{corr} , e (d) o valor de $g_{SaS}^{(2)}(0)$ para cada uma das quatro configurações de medida: (H;H,H), (H;H,V), (H;V,H) e (H;V,V), representadas respectivamente pelas barras rosa, azul, verde e vermelha. Os histogramas relativos a este experimento foram adquiridos com um tempo de acumulação de 1 hora. Utilizamos o conjunto de filtros FB550-10 e FB750-10, ambos da *Thorlabs*, de acordo com a Tabela 7.1, para filtrar os sinais anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

no espectro Raman de cada uma das amostras, o que leva a diferentes taxas de detecção das coincidências acidentais e do números de pares de fótons.

A mesma dependência com a polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes no processo SaS virtual da água é também observada em ressonância com o processo SaS real, em torno de 1640 cm^{-1} [56, 57]. Aproveitando essa propriedade, e como feito para o diamante, implementamos o experimento de *pump-probe* (montagem da Figura 5.1) para tentar investigar a dinâmica temporal do processo SaS real da água, e assim, tentar determinar o tempo de vida da vibração. No entanto, quando lidamos com moléculas, os tempos de vida das vibrações

são menores do que os observados nos sólidos. Na água, por exemplo, o tempo de vida de uma excitação vibracional (τ_P) relativa ao modo de vibração em torno de 1640 cm^{-1} é aproximadamente 0,8 ps [148]. Portanto, como o laser de excitação da amostra é relativamente largo, da ordem 0,4 ps, os resultados são basicamente determinados pela resolução temporal da montagem experimental, como mostram os dados da Figura 7.14, não sendo possível obter τ_P .

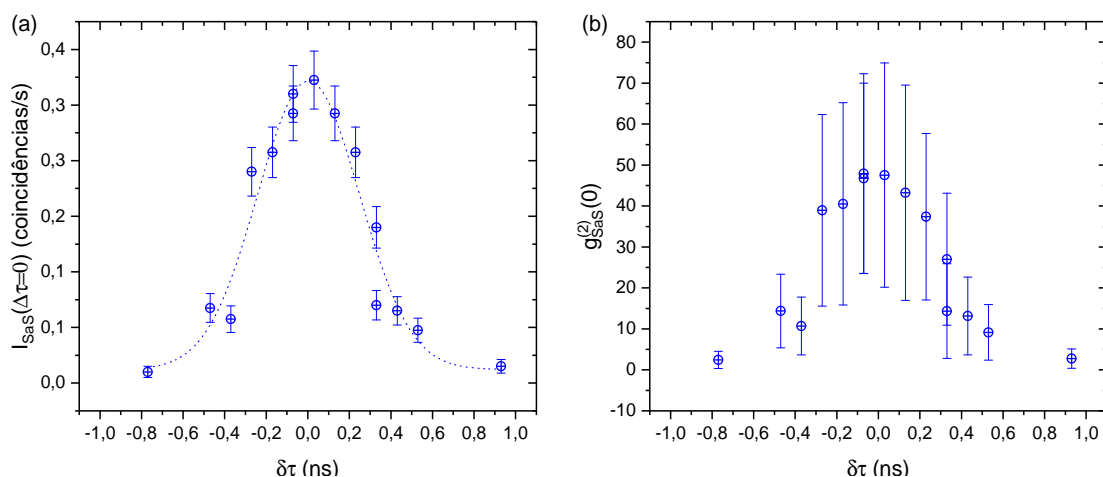


Figura 7.14: Medidas de *pump-probe* na água em 1640 cm^{-1} . Excitando a amostra com dois lasers de polarizações cruzadas, implementamos o experimento de *pump-probe* mostrado na montagem das Figuras 5.1 e 5.8. Nós investigamos (a) a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) e (b) g_{SaS}^2 em função da distância temporal ($\delta\tau$) entre os pulsos V e H. Os respectivos histogramas de onde foram extraídos os dados foram adquiridos com um tempo de acumulação igual a 900 segundos. No experimento, utilizamos o laser em 633 nm com ,aproximadamente, 20 mW de potência em cada um dos feixes H e V. Utilizamos os filtros FF01-700/13 e FF01-725/40 no APD Stokes e FF01-559/34 e FF01-583/22 no APD anti-Stokes. Em (a), a linha pontilhada azul corresponde à convolução de duas gaussianas, referentes à largura dos dois pulsos do laser.

Observamos na Figura 7.14 (a), que a intensidade do processo SaS, I_{SaS}^{corr} , é determinada pela convolução de duas gaussianas, relativas à sobreposição dos pulsos V e H na amostra, com o número máximo de pares de fótons sendo observados para $\delta\tau = 0 \text{ ns}$. O espalhamento SaS é comprovado pela medida da função g_{SaS}^2 (Figura 7.14 (b)). Apesar de o comportamento observado na Figura 7.14 (a) ser uma característica do processo SaS virtual, também observada no diamante, o tempo de vida da excitação vibracional da água é muito próximo à largura a meia altura (w) da convolução dos pulsos H e V do laser, $w \approx 0,6 \text{ ps}$, obtido a partir do ajuste dos dados, não sendo possível diferenciar o processo SaS virtual do real na água por

meio da determinação de τ_P , a menos que utilizemos uma fonte de excitação com pulsos de largura temporal suficientemente inferiores à 0,8 ps. No entanto, apesar da produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes ser atribuída ao processo SaS real, sabemos que o espalhamento virtual também contribui para I_{SaS}^{corr} em 1640 cm^{-1} devido à existência dos modos de vibração em torno de 3400 cm^{-1} que criam um potencial de interação atrativo para deslocamentos Raman inferiores à 3400. Portanto, o resultado também pode estar relacionado ao espalhamento SaS virtual, predominante sobre o processo real, porém são necessárias outras investigações experimentais para tirar conclusões precisas.

Para o decano, estudamos as polarizações dos fótons Stokes e anti-Stokes espalhados para o processo SaS virtual em 2081 cm^{-1} (Figura 7.15), fora da ressonância com qualquer modo vibracional da molécula, e em torno 2900 cm^{-1} (Figura 7.16), utilizando um conjunto de filtros cuja largura engloba totalmente o pico Raman (usando o laser pulsado) em torno de 2900 cm^{-1} . Novamente, o resultado observado é similar aos resultados obtidos para o diamante e para a água, com o processo SaS ocorrendo preferencialmente na configuração (H;H,H). Entretanto, devido à quantidade de modos que contribuem para o processo SaS real em torno de 2900 cm^{-1} , as coincidências acidentais são elevadas, reduzindo significativamente o valor da função g_{SaS}^2 que apresenta um máximo na configuração (H;V,V) (Figura 7.16 (d)). Aqui é importante observar que filtrar a polarização dos fótons diminui as coincidências acidentais devido aos inúmeros processos descorrelacionados presentes no decano, aumentando o valor de g_{SaS}^2 em relação aos valores observados na Figura 7.11.

Utilizando destes resultados de polarização, como medida complementar, nós também estudamos o processo SaS via *pump-probe* no decano. Realizamos medidas em 2018 cm^{-1} (Figura 7.17), onde o processo é puramente virtual (veja Figura 7.11), e em 2900 cm^{-1} , onde esperamos a contribuição do processo SaS real. Entretanto, em ambos os casos obtivemos o mesmo resultado observado na água. Ambas as intensidades do processo são explicadas pela convolução dos pulsos H e V. Para o decano, em especial, estimar o tempo de vida via o processo SaS se torna um pouco mais complicado, pois os modos de vibração possuem frequências muito próximas. A seleção de um único modo de vibração requer uma filtragem espectral com uma alta resolução.

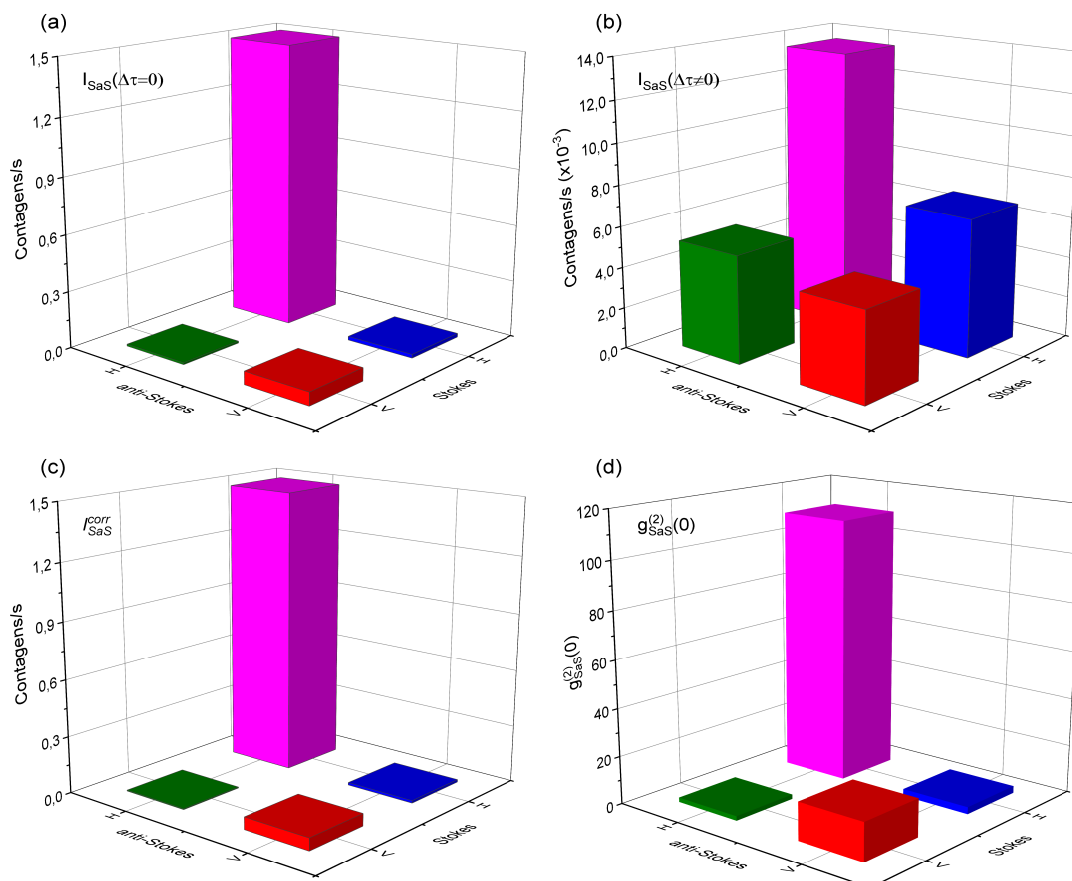


Figura 7.15: Polarização no processo SaS virtual no decano em torno de 2018 cm^{-1} . Excitando a amostra com laser de potência igual a 20 mW, aproximadamente, polarização H e comprimento de onda em 633 nm, nós medimos (a) o número de coincidência por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, (b) as contagens acidentais médias por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, (c) a intensidade do processo SaS, I_{SaS}^{corr} , e (d) o valor de $g_{SaS}^{(2)}(0)$ para cada uma das quatro configurações de medida: (H;H,H), (H;H,V), (H;V,H) e (H;V,V), representadas, respectivamente, pelas barras rosa, azul, verde e vermelha. Os histogramas relativos a este experimento foram adquiridos com um tempo de acumulação de 300 segundos. Utilizamos o conjunto de filtros D560/40X e eo730/10, da *Chroma* e da *Edmund optics*, para filtrar os sinais anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

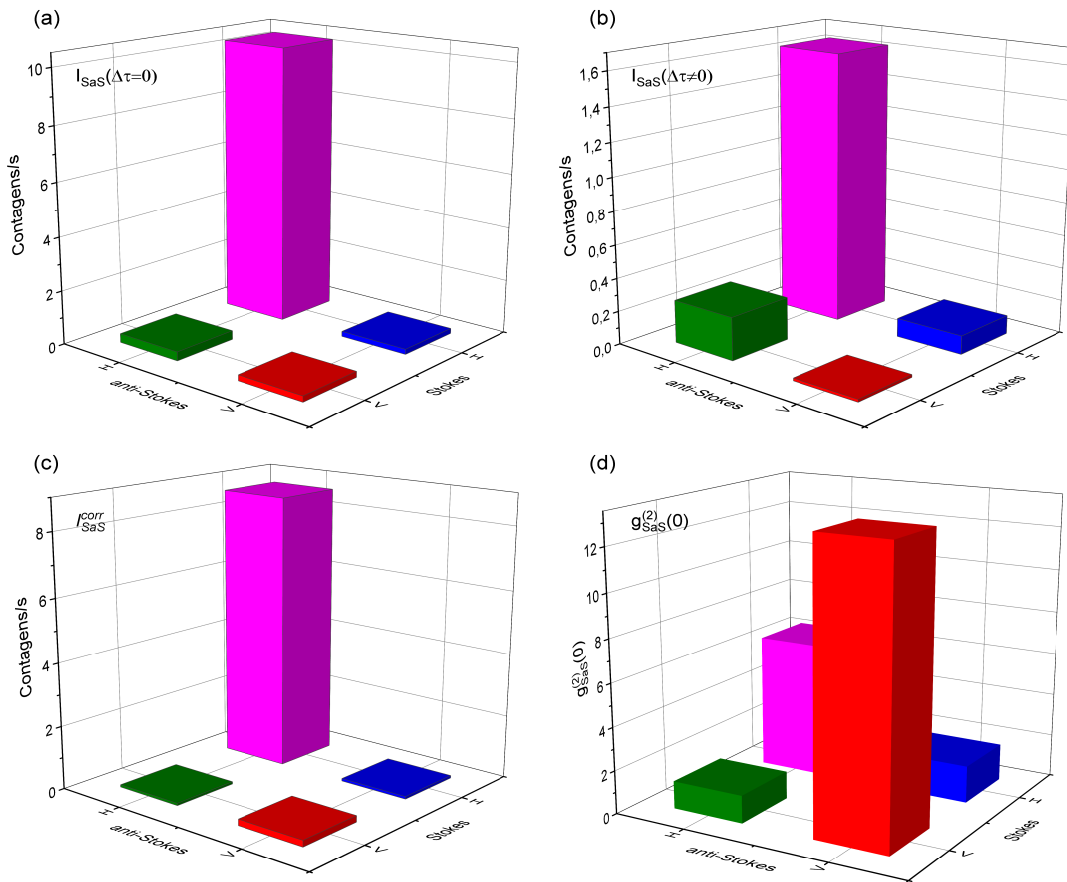


Figura 7.16: Polarização no processo SaS no decano em torno de 2900 cm^{-1} . Excitando a amostra com laser de potência igual a 20 mW, aproximadamente, com comprimento de onda em 633 nm e polarização H, nós medimos (a) o número de coincidência por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, (b) as contagens acidentais médias por segundo, $I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, (c) a intensidade do processo SaS, I_{SaS}^{corr} , e (d) o valor de $g_{SaS}^2(0)$ para cada uma das quatro configurações de medida: (H;H,H), (H;H,V), (H;V,H) e (H;V,V), representadas, respectivamente, pelas barras rosa, azul, verde e vermelha. Os histogramas relativos a este experimento foram adquiridos com um tempo de acumulação de 300 segundos. Utilizamos o conjunto de filtros FF01-531/22 e FF01-786/22, ambos da *Semrock*, para filtrar os sinais anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

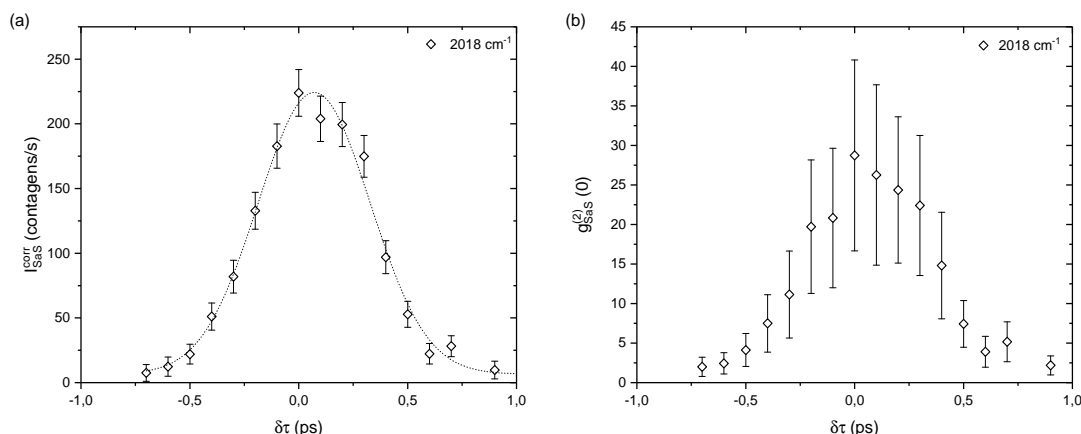


Figura 7.17: Medidas de *pump-probe* no decano, em torno de 2018 cm^{-1} . Excitando a amostra com dois lasers de polarizações cruzadas, implementamos o experimento de *pump-probe* mostrado nas montagens das Figuras 5.1 e 5.8. Nós investigamos (a) a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) e (b) o valor de g_{SaS}^2 em função da distância temporal ($\delta\tau$) entre os pulsos V e H. Os respectivos histogramas de onde foram extraídos os dados foram adquiridos com um tempo de acumulação de 300 segundos. No experimento, utilizamos o laser em 633 nm com, aproximadamente, 20 mW de potência em cada um dos feixes H e V. Utilizamos os filtros D560/40X, da *Chroma*, no APD anti-Stokes e eo730/10, da *Edmund Optics*, no APD Stokes. Em (a), a linha pontilhada preta corresponde à convolução de duas gaussianas relativas à largura dos dois pulsos H e V do laser de excitação.

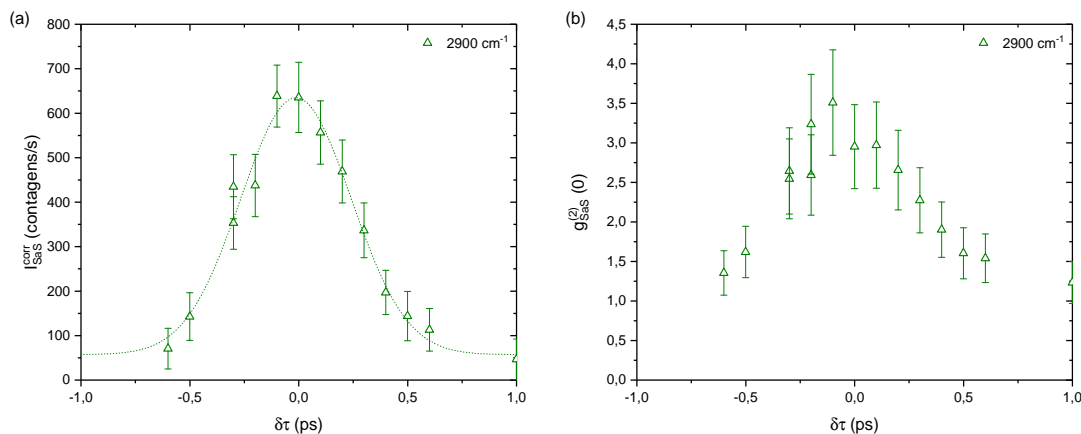


Figura 7.18: Medidas de *pump-probe* no decano, em torno de 2900 cm^{-1} . Excitando a amostra com dois lasers de polarizações cruzadas, implementamos o experimento de *pump-probe* mostrado nas montagens das Figuras 5.1 e 5.8. Nós investigamos (a) a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) e (b) os valores de g_{SaS}^2 em função da distância temporal ($\delta\tau$) entre os pulsos V e H. Os respectivos histogramas de onde foram extraídos os dados foram adquiridos com um tempo de acumulação de 300 segundos. No experimento, utilizamos o laser em 633 nm com, aproximadamente, 20 mW de potência em cada um dos feixes H e V. Utilizamos os filtros da *Semrock* FF01-531/22 no APD anti-Stokes e FF01-786/22 no APD Stokes. Em (a), a linha pontilhada verde corresponde à convolução de duas gaussianas, relativas à largura dos dois pulsos H e V do laser de excitação.

7.5 Análise angular do espalhamento SaS no decano

Além das propriedades de polarização, esperamos também que o espalhamento SaS apresente, em qualquer material transparente, características semelhantes às observadas no diamante quando estudamos o perfil espacial da intensidade I_{SaS}^{corr} , isto é, dos pares de fótons S-aS espalhados (ver Seção 6.1). Uma medida preliminar foi feita no decano. Aqui, nós também verificamos a transferência de perfil do laser de excitação da amostra para a intensidade do espalhamento SaS, resultante das relações de conservação de momento, como discutimos no capítulo anterior, mostrando que o espalhamento SaS ocorre apenas em pequenos ângulos, enquanto o espalhamento Raman descorrelacionado espalha fótons Stokes em qualquer direção.

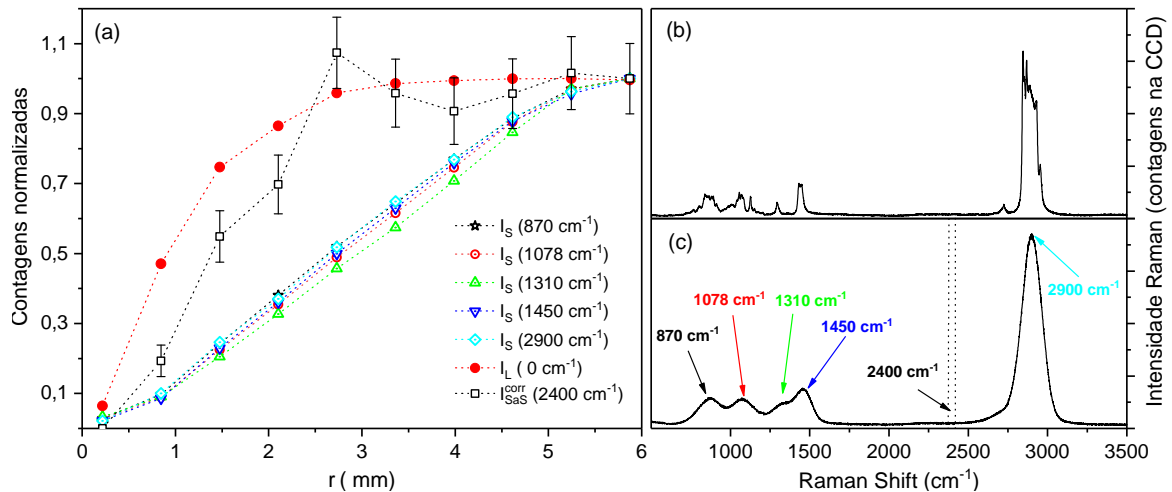


Figura 7.19: Análise angular do espalhamento SaS virtual no decano, para deslocamento Raman em torno de 2400 cm^{-1} . Em (a) apresentamos as intensidades normalizadas para os espalhamentos Raman Stokes referentes a todos os picos observados no espectro Raman usando o laser pulsado, mostrado em (c) conforme as informações de cores apresentadas, em função do raio (r) da íris da montagem ótica mostrada na Figura 6.2. Apresentamos, também, o perfil espacial de intensidade do laser transmitido através da amostra (I_L). Ambos os valores de I_L e I_S são obtidos por meio do cálculo da área do respectivo pico de espalhamento, considerando os respectivos espectros. Já o perfil espacial do espalhamento SaS é obtido via análise das coincidências nos APDs. Os valores de I_{SaS}^{corr} correspondem aos quadrados pretos, em que as barras de erros são obtidas a partir das estatísticas de detecção dos fótons. O processo SaS virtual foi estudado excitando a amostra com, aproximadamente, 40 mW, filtrando o sinal aS com o filtro FF01-559/34 e o sinal S usando o monocromador. Os histogramas foram adquiridos com um tempo de 900 segundos e o comprimento de onda do laser de excitação da amostra foi o 633 nm. Em (b), temos o espectro Raman contínuo da amostra de decano mostrando os modos de vibração moleculares. Já em (c), o espectro Raman foi obtido com o laser pulsado. As setas indicam os picos analisados na Figura (a) e entre as linhas pontilhadas a região de medida do processo SaS virtual.

O experimento apresentado na Figura 7.19 foi feito com a mesma montagem experimental (Figura 6.2) usada para investigar o espalhamento angular do diamante. De maneira semelhante aos resultados mostrados no capítulo anterior, os modos de vibração moleculares do decano espalham fótons em todas as direções, como observado pelo decaimento das intensidades I_S para grandes valores de r à medida que fechamos a íris, fugindo do comportamento apresentado pelo laser. Notamos que I_L começa a reduzir significativamente seu valor a partir de 2,5 mm, com a intensidade do espalhamento SaS (I_{SaS}^{corr}) seguindo, aproximadamente, o mesmo perfil de decaimento do laser, exceto para pequenos valores de r , como consequência da conservação de momento no processo SaS. Entretanto, esse comportamento apresentado por I_{SaS}^{corr} precisa ser melhor estudado. Neste estudo preliminar, não podemos tirar conclusões exatas a respeito do espalhamento SaS para $r \leq 2$ mm a fim de excluir a hipótese de possíveis desalinhamentos da íris. Contudo, fica claro a transferência de perfil de intensidade do laser para I_{SaS}^{corr} quando não verificamos o espalhamento SaS para grandes ângulos.

7.6 Considerações gerais

De maneira geral, a verificação do processo SaS em amostras transparentes envolve, também, a observação das principais características do fenômeno estudadas no diamante, respeitando as propriedades de cada material e, com isso, comprovando a generalidade do fenômeno. Como verificamos, as propriedades de polarização se apresentaram no decano e na água de forma similar ao diamante. Além disso, verificamos preliminarmente que o espalhamento angular dos pares de fótons S-aS no decano acontece de maneira equivalente ao observado no diamante. A respeito dessa característica, espera-se que a transferência do perfil de intensidade do laser para o processo SaS, refletindo no perfil espacial da intensidade do espalhamento Raman correlacionado, seja, também, observada em outros materiais que apresentam o espalhamento Raman correlacionado, mostrando-se uma propriedade geral do fenômeno.

Por fim, assim como na supercondutividade, onde a busca pelo supercondutor ideal à temperatura ambiente envolve uma grande pesquisa na área de materiais, o estudo do espalhamento Raman correlacionado como um processo geral nos leva a investigar uma grande variedade de amostras, buscando aquelas onde o fenômeno ocorra de maneira mais eficiente,

sendo o processo SaS um mecanismo significativo de espalhamento inelástico da luz, possibilitando, assim, compreender a dependência de I_{SaS}^{coor} e suas características com as propriedades gerais das amostras. Até o momento, a amostra de diamante se destaca em relação as demais quanto a eficiência do espalhamento SaS, sobretudo, devido à alta seção de choque do espalhamento Raman convencional relacionada a constante $M_{\mathbf{q}}$, sendo essa a razão de utilizarmos a mesma para o estudo das principais propriedades do processo SaS.

Estudando o espalhamento Raman correlacionado, nós verificamos a presença do processo SaS virtual, caracterizado pela produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados quanticamente fora da ressonância com os modos vibracionais do material. Mostramos, via formalismo teórico apresentado no Capítulo 4, que o mecanismo de criação dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados é formalmente similar à interação elétron-elétron da teoria BCS da supercondutividade, exceto pelo fato de que os pares de fótons S-aS são bósons, colocando os mesmos como análogos fotônicos aos pares de Cooper. Observamos que o processo SaS virtual no espalhamento Raman, assim como a criação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade, ocorrem através de uma interação atrativa efetiva fóton-fóton e elétron-elétron, respectivamente, mediadas pela troca virtual de um fônon. Verificamos experimentalmente esse fato em todas as amostras estudadas. Como consequência disso, a produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes via processo SaS virtual ocorre somente quando a frequência do fônon virtual é menor que a frequência de algum modo de vibração do material estudado.

Na teoria BCS, o estado supercondutor do material é formado por um condensado de pares de Cooper. Os elétrons de spins e momentos opostos se agrupam aos pares em um estado fundamental de menor energia, resultante de uma transição de fase que ocorre a uma dada temperatura crítica T_C . Quando o material se encontra nesse estado, alguns fenômenos intrínsecos da supercondutividade são observados, como a supercorrente que é resultante da

anulação da resistência elétrica do material, o efeito Meissner, dentre outros. Nos nossos experimentos, observamos que apenas 1 par de fótons SaS é criado a cada 10^{16} fótons incidentes, longe de ser o fenômeno físico predominante. Nós especulamos sobre a possibilidade de que fenômenos óticos análogos aos observados na supercondutividade possam se tornar mensuráveis quando elevarmos a taxa com que os fótons do laser de excitação da amostra são espalhados em pares de fótons S-aS correlacionados, atingindo assim o equivalente a um condensado de pares de Cooper fotônicos. No entanto, não está claro quais são as principais propriedades dos materiais que devem ser exploradas a fim atingirmos o equivalente ao "supercondutor fotônico", onde os fótons serão espalhados, via espalhamento Raman, predominantemente em pares correlacionados. Desenvolvimentos experimentais e teóricos ainda têm que ser realizados para comprovar esta especulação.

Um dos pontos, dentre tantos a serem investigados, é como a taxa de produção dos pares de Cooper fotônicos varia com a diminuição da temperatura (T) do material. No espalhamento Raman não correlacionado a diminuição de T acarretará em uma redução das intensidades Stokes e anti-Stokes descorrelacionadas, visto que estas dependem da população de fônons térmicos na amostra. Na supercondutividade a diminuição da temperatura é um fator determinante para se atingir o estado supercondutor do material. Na teoria BCS, o aumento da temperatura quebra a ligação elétron-elétron dos pares de Cooper, enquanto no espalhamento SaS não sabemos ainda o verdadeiro impacto de T no processo. Podemos especular que a diminuição da temperatura torne o processo SaS predominante em relação ao espalhamento Raman não correlacionado, mas não temos clareza se irá aumentar a eficiência da produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes. Uma forma de aumentar a intensidade do espalhamento Raman correlacionado pode ser obtida por meio do aumento da interação fóton-fóton, V_0 . No espalhamento Raman do diamante, por exemplo, estimamos a interação $V_0 \approx 10$ feV, enquanto a energia dos fônons e do laser de excitação da amostra são da ordem de 0.1 e 1 eV, respectivamente, resultando em valores de $\Delta = V_0 |\alpha_L|^2 \approx 10^{-5}$ eV. Acreditamos que elevar o valor de Δ a valores da ordem da energia do fônon ou do laser pode levar ao aparecimento de novos fenômenos óticos análogos aos fenômenos físicos da supercondutividade.

Deixando de lado a analogia entre o processo SaS virtual e os pares de Cooper e analisando

somente o espalhamento Raman correlacionado como fenômeno ótico quântico, o processo SaS já se coloca como uma promissora fonte de pares de fótons correlacionados, gerados em uma ampla faixa de comprimento de onda que pode ainda ser variada de acordo com a frequência do laser de excitação da amostra. Além disso, espera-se que estes fótons possam apresentar algum tipo de emaranhamento intrínseco do processo, seja ele em polarização, como acontece na conversão paramétrica [132,149], ou em outro grau de liberdade, sendo ainda um ponto em aberto que está sendo investigado. Apesar disso, os próprios pares correlacionados produzidos podem ser aplicados em alguma engenharia de emaranhamento, como já é feito usando pares de fótons correlacionados provenientes da mistura degenerada de quatro ondas [133].

Possíveis aplicações do processo SaS podem se encontrar no campo de física da matéria condensada, sobretudo na caracterização dos materiais em geral. Um aplicação direta do fenômeno está na determinação do tempo de vida das excitações vibracionais, como foi feito para o diamante na medição do tempo de vida do fônon, explorando a dinâmica temporal do espalhamento. O estudo da intensidade do espalhamento SaS pode nos fornecer informações a respeito da interação da radiação com a matéria, que não são obtidas pelas técnicas espectroscópicas convencionais. No entanto, aplicações do espalhamento Raman correlacionado na investigação das propriedades dos materiais envolvem um estudo mais amplo sobre o fenômeno em um número significativo de amostras diversas, determinando quais as principais características destas que impactam diretamente na eficiência do espalhamento SaS. Com o conhecimento atual do fenômeno, por ser um espalhamento Raman em pares de fótons, as regras de seleção aplicadas ao espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes descorrelacionados podem não se aplicar espalhamento SaS, abrindo a possibilidade para a utilização desse processo na investigação, por exemplo, de modos silenciosos, invisíveis à espectroscopia Raman convencional, mas que talvez possam ser detectados via análise do espalhamento Raman correlacionado, assim como são estudados via espalhamento Hyper-Raman [150].

Por fim, podemos dizer que, apesar dos avanços trazidos nesta tese na compreensão do espalhamento Raman correlacionado, ainda há muito para se estudar. A verificação da existência do espalhamento SaS real e virtual, não somente como fenômeno ótico análogo à supercondutividade, mas também como um processo de espalhamento inelástico da luz, abre diversas portas para o estudo e aplicação do fenômeno em diversas áreas da física como

ótica, ótica quântica e matéria condensada, que esperamos vir acompanhadas de uma enorme riqueza de novos fenômenos físicos.

Apresentamos aqui, alguns resultados extras que ajudam a compreender e interpretar melhor os resultados apresentados no Capítulo 4. Além disso, temos algumas informações técnicas complementares a respeito da montagem ótica.

A.1 Medidas de autocorrelação S-S e aS-aS virtual

Apresentamos na Figura A.1 uma medida de autocorrelação Stokes-Stokes e anti-Stokes-anti-Stokes realizada com a amostra de diamante para cálculo de $g_{S,S}^2(0)$ e $g_{aS,aS}^2(0)$ e verificação da violação da desigualdade $\left[g_{aS,aS}^2(0)\right]^2 \leq g_{S,S}^2(0)g_{aS,aS}^2(0)$. Utilizamos o filtro FF01-661/11 para o sinal Stokes e o filtro FF01-605/15 para o sinal anti-Stokes, relativos ao processo SaS virtual para $\delta \approx 713 \text{ cm}^{-1}$. Observamos que para ambos os histogramas $g_{S,S}^2(0) \leq 1$ e $g_{aS,aS}^2(0) \leq 1$, calculados a partir da Equação 3.43. Portanto, qualquer valor de $g_{aS,aS}^2(0) > 1$ viola a desigualdade 3.45, comprovando a presença do processo SaS virtual.

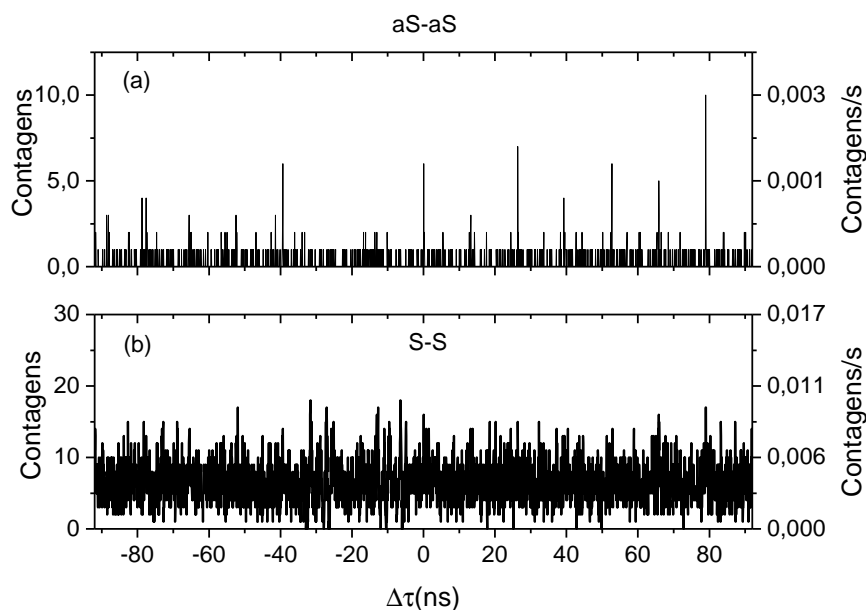


Figura A.1: Autocorrelação SaS virtual - $\delta = 713 \text{ cm}^{-1}$. (a) experimento de autocorrelação anti-Stokes-anti-Stokes virtual. (b) Experimento de autocorrelação Stokes-Stokes virtual. Os histogramas foram obtidos com tempo de aquisição de 3600 s em (a) e 1800 s em (b).

A.2 Resultados complementares $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$ para o diamante - Fig. 4.6

A.2.1 Contagens nos APDs

No gráfico A.2, apresentamos as contagens nos APDs Stokes e anti-Stokes para cada histograma adquirido correspondentes ao experimento $I_{SaS}^{\text{corr}}(\varepsilon_S, \varepsilon_{aS})$. Como não utilizamos uma filtragem no APD-aS além da realizada pelo dicróico, as altas contagens (da ordem de 150 kHz) permaneceram constantes ao longo do experimento, indicando a estabilidade do laser de excitação da amostra ao longo da medida. Já as contagens do APD Stokes variaram conforme o sinal Raman emitido pela amostra, como esperado da filtragem gerada pelo monocromador com uma largura de linha da ordem de 30 cm^{-1} . As contagens Stokes são da ordem de kHz, correspondentes ao sinal proveniente de todo o sistema além da amostra, com o valor máximo sendo atingido na ressonância com o espalhamento Raman real.

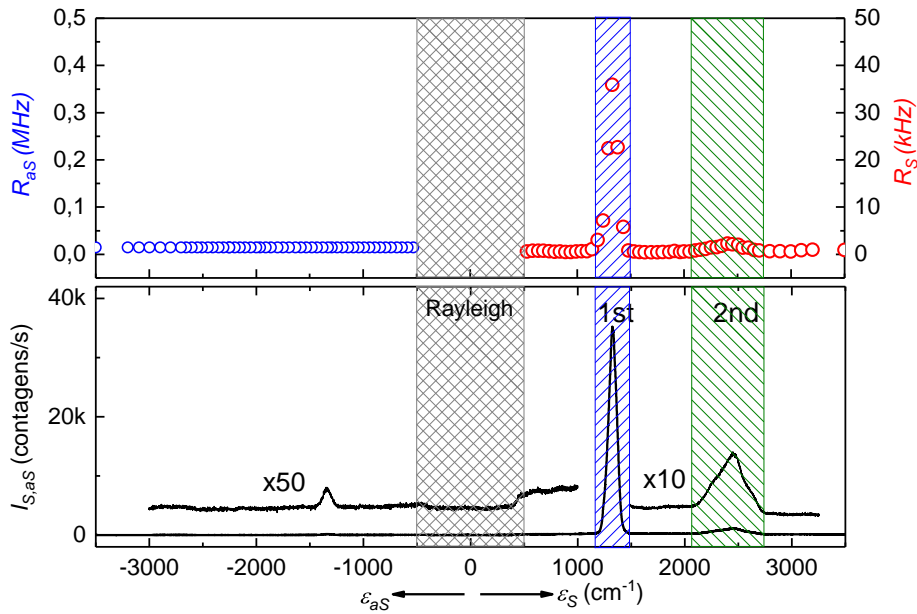


Figura A.2: No gráfico superior apresentamos as contagem dos APDs Stokes (vermelho) e anti-Stokes (azul) referentes ao experimento da Figura 4.6. Novamente, o gráfico inferior é apenas uma referência.

A.2.2 Coincidências acidentais

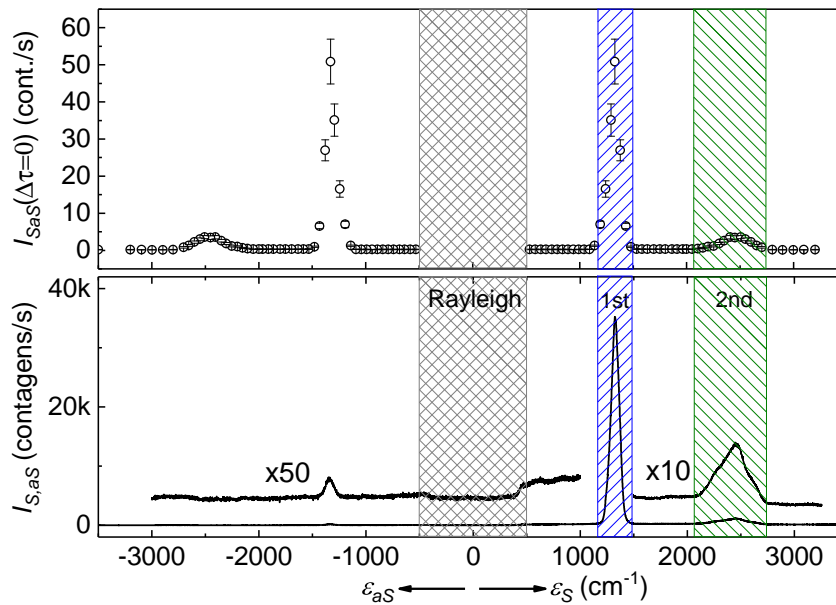


Figura A.3: Contagens acidentais - experimento da Figura 4.6

Quando olhamos para as contagens acidentais, observamos que $\bar{I}_{SaS}(\Delta t \neq 0)$ varia de acordo com a taxa de contagens únicas no APD-S (R_S), determinadas basicamente pelo sinal

Raman Stokes, como esperado, visto que a taxa de contagens únicas do APD-aS é constante ($R_{aS} \approx 150$ kHz), contribuindo, igualmente, com as coincidências acidentais para todos os valores de $\varepsilon_{S,aS}$.

A.3 Informações complementares sobre a montagem ótica

A.3.1 Resolução do monocromador

Incidindo uma luz branca no monocromador e analisando, em um outro espectrômetro, a luz transmitida pelo mesmo, nós obtemos o espectro de transmissão do monocromador, de onde extraímos a resolução do mesmo sendo obtida em torno de 30 cm^{-1} , variando muito pouco quando mudamos o comprimento de onda. Em alguns experimentos, utilizamos uma resolução de 26 cm^{-1} .

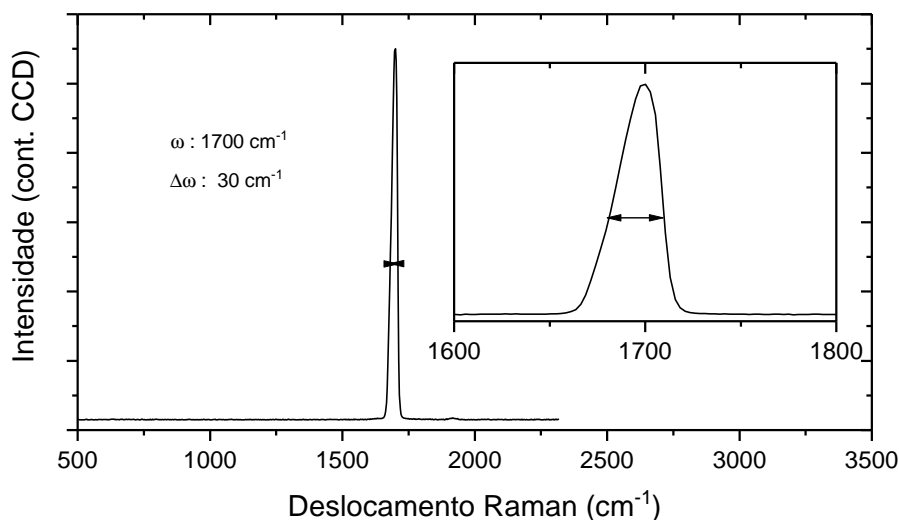


Figura A.4: Resolução do monocromador utilizado na montagem da Figura 4.5. Espectro obtido utilizando uma luz branca passando pelo monocromador, sendo detectada no espectrômetro da montagem ótica. O gráfico interno é apenas uma ampliação, de onde estimamos a largura de linha do monocromador.

A.3.2 Eficiência do sistema para detecção do processo SaS

Como dissemos no texto da tese, a luz ao viajar pela ótica do sistema vai sendo transmitida de acordo com as eficiências de transmissão de cada elemento ótico. Assim, entre o sinal

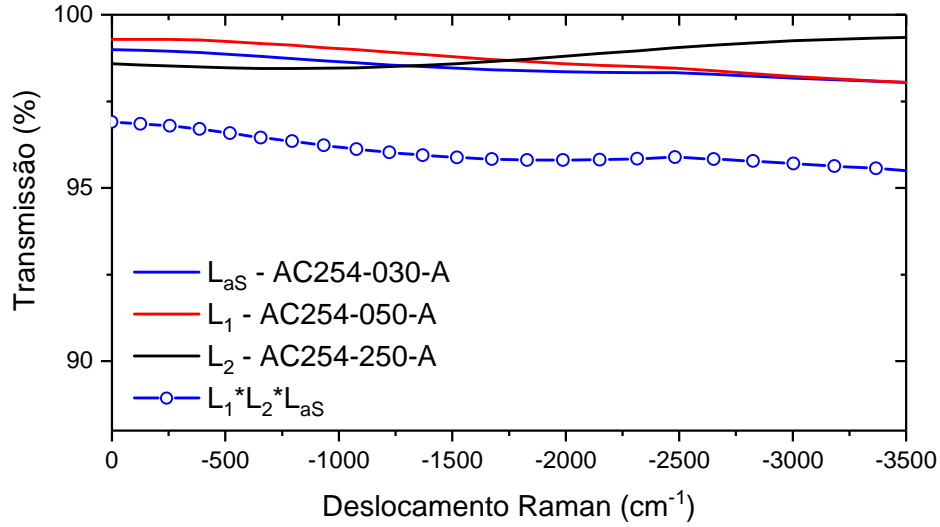


Figura A.5: Eficiência de transmissão das lentes utilizadas na montagem da Figura 4.5 para o sinal anti-Stokes.

Raman que é espalhado pela amostra e o sinal Raman que chega aos APDs, existe uma diferença significativa de intensidade que é determinada pela perda de sinal nos elementos óticos do sistema, principalmente nas lentes utilizadas, no nosso caso. Na Figura A.5, mostramos as eficiências de transmissão do sinal Raman anti-Stokes referentes aos elementos óticos utilizados na montagem da Figura 4.5, enquanto na Figura A.6 temos as eficiências de transmissão para o sinal Stokes. Observamos que nosso sistema ótico é projetado para operar com máxima eficiência para transmissão e detecção do sinal Raman anti-Stokes. Como mostra o gráfico A.6, a eficiência de transmissão do sinal Stokes chega a cair a valores próximos à 50 % para $\varepsilon_{S,aS} > 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Além da diferença entre o sinal Raman espalhado pela amostra e o sinal Raman que chega aos detectores, temos também uma diferença significativa entre este último e a intensidade do sinal Raman detectado, devido às eficiências de detecção dos APDs. Tudo isso se soma, resultando nas eficiências de detecção totais dos sinais Raman Stokes e anti-Stokes dadas por η_S^T e η_{aS}^T , respectivamente, em relação ao sinal emitido pela amostra. Portanto, para se ter uma medida correta do processo SaS devemos corrigir nossos dados pela curva de eficiência mostrada na Figura A.7.

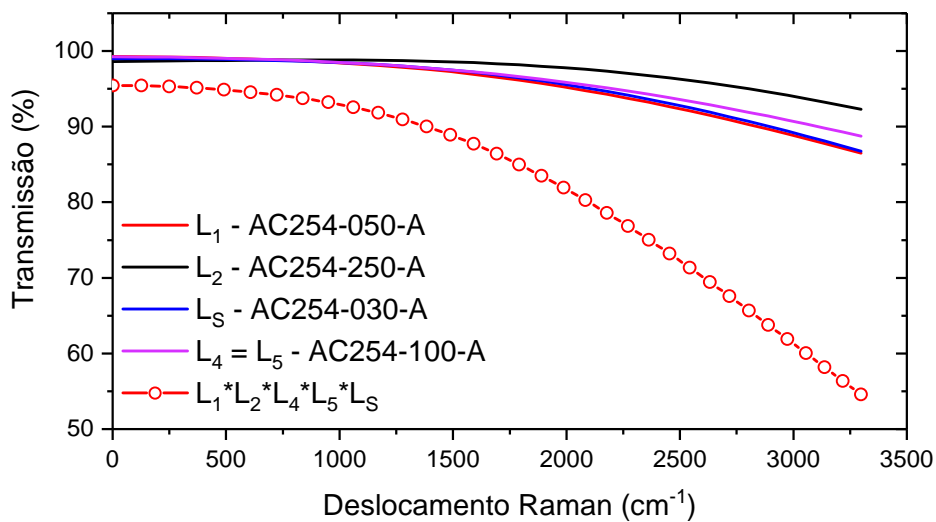


Figura A.6: Eficiência de transmissão das lentes utilizadas na montagem da Figura 4.5, para o sinal Stokes.

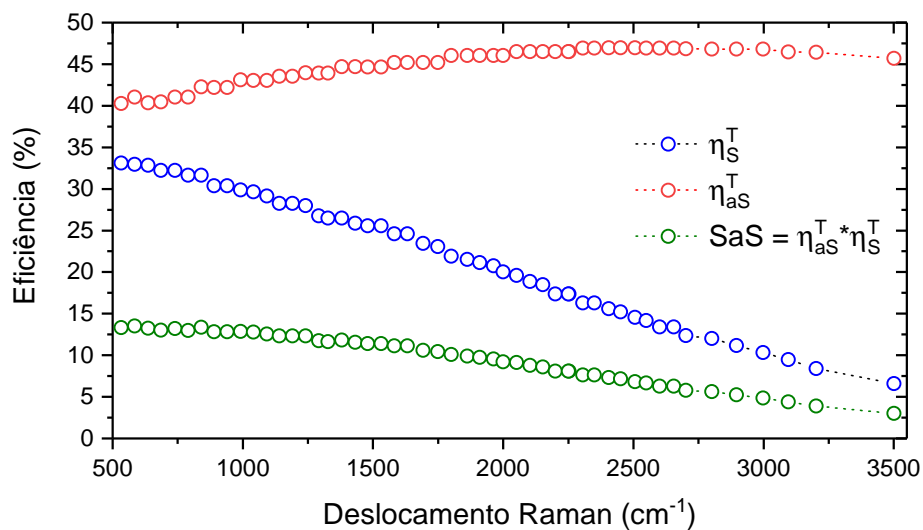


Figura A.7: Curva de correção pela a eficiência detecção do espalhamento SaS para a montagem ótica da Figura 4.5, obtida multiplicando as eficiências de transmissão das lentes pela eficiência de detecção dos APDs.

Artigos publicados em revistas científicas

1. Saraiva, André; **Júnior, Filomeno S. de Aguiar**; De Melo E Souza, Reinaldo; Pena, Arthur Patrocínio; Monken, Carlos H.; Santos, Marcelo F.; Koiller, Belita; Jorio, Ado. Photonic Counterparts of Cooper Pairs. PHYSICAL REVIEW LETTERS, v. 119, p. 193603, 2017. A. S. and F. S. A. J. contributed equally to this work. *O Artigo recebeu destaque pela Phys. Rev. Letts.: “Editors Suggestion” e “Featured in Physics”.*
2. **Júnior, Filomeno S. De Aguiar**; Saraiva, André; Santos, Marcelo F.; Koiller, Belita; Souza, Reinaldo De Melo E.; Pena, Arthur Patrocínio; Silva, Raigna A.; Monken, Carlos H.; Jorio, Ado. Stokes-anti-Stokes correlated photon properties akin to photonic Cooper pairs. PHYSICAL REVIEW B, v. 99, p. 100503(R), 2019. *O Artigo recebeu destaque pela Phys. Rev. Letts.: “Editors Suggestion” e “Rapid Communication”.*
3. **Júnior, Filomeno S. De Aguiar**; Santos, Marcelo F.; Monken, Carlos H.; Jorio, Ado. Lifetime and polarization for real and virtual correlated Stokes-anti-Stokes Raman scattering in diamond. PHYSICAL REVIEW RESEARCH, v. 2, p. 013084, 2020. *Publicado como “Open Access”, por indicação do corpo editorial.*
4. **De Aguiar Júnior, Filomeno S.**; Monken, Carlos H.; Santos, Marcelo F.; De Melo E Souza, Reinaldo; Saraiva, André; Koiller, Belita; Jorio, Ado. Physical Properties of

Photonic Cooper Pairs Generated via Correlated Stokes-anti-Stokes Raman Scattering. PHYSICA STATUS SOLIDI. B, BASIC RESEARCH (ONLINE), v. 257, p. 1900218-1900218, 2019.

5. Kasperczyk, Mark; **De Aguiar Júnior, Filomeno S.**; Rabelo, Cassiano; Saraiva, Andre ; Santos, Marcelo F.; Novotny, Lukas; Jorio, Ado. Temporal Quantum Correlations in Inelastic Light Scattering from Water. PHYSICAL REVIEW LETTERS, v. 117, p. 1, 2016. (Artigo publicado com os resultados do mestrado)

Artigos de conferências

1. **De Aguiar Júnior, Filomeno S.**; Jorio, Ado; Monken, Carlos H.; Santos, Marcelo F.; Koiller, Belita; Saraiva, André; De Melo E Souza, Reinaldo. Quantum Correlations in the Stokes-anti-Stokes Raman Scattering: Photonic Cooper Pairs. In: Conference on Coherence and Quantum Optics, 2019, Rochester. Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics (CQO-11). Washington: OSA, 2019. p. W2B.1.

Premiações

- Melhor apresentado no Workshop de Física – Departamento de Física UFMG – Edição 2017. Título do trabalho: Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes/anti Stokes: Um análogo fotônico aos Pares de Cooper.
- Prêmio Photonics - Prêmio patrocinado pela Photonics- Categoria estudante de doutorado pelo trabalho apresentado em poster no V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (2017) (EnBraER). Título do trabalho: Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes/anti-Stokes da água.

Repercussão do trabalho em jornais

- Photonic Counterparts of Cooper Pairs: The Best of the Physics arXiv (week ending September 23, 2017) - Mit Technology review. [Link para página de internet.](#)

- Photons pair up like superconducting electrons - Nature News & Comment - Nature 550, 438–439 (26 October 2017) doi:10.1038/nature.2017.22868. [Link para página de internet.](#)

- Photons are caught behaving like superconducting electrons - Science News - News: Condensed Matter, Quantum Physics - By Emily Conover in October 30, 2017. [Link para página de internet.](#)

- Photons Couple Like Cooper Pairs - Physics - Synopsis, by Michael Schirber, November 9, 2017, Physics 10, s124. [Link para página de internet.](#)

- Fótons podem se comportar como elétrons em supercondutores - Sociedade Brasileira de Física (SBF), destaque em Física, semana de 16 de novembro de 2017. [Link para página de internet.](#)

- Supercondutividade fotônica - Boletim UFMG número 2001 - Ano 44 - 27.11.2017. [Link para página de internet.](#)

- Des photons qui font la paire - Pour la Science, França, 08 de dezembro 2017. [Link para página de internet.](#)

- Physicists from Brazil opened, the light analogue of superconductors - Russian News Today, 23 de outubro de 2017. [Link para página de internet.](#)

- Photons Form Cooper Pairs Like Superconducting Electrons: Study - International Business Time, by Suraj Radhakrishnan on October 31, 2017. [Link para página de internet.](#)

- Existe-t-il un équivalent photonique de la supraconductivité? - Wikipédia Francês. [Link para página de internet](#)

Apresentação do trabalho em eventos e conferências

- 18th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials, Belo Horizonte-MG (BRA), 25-30 de junho de 2017. Tipo de Apresentação: poster. Título: Quantum Correlations in the Stokes/anti-Stokes Raman Scattering photon pairs.
- Workshop de Física – Departamento de Física UFMG – Edição 2017. Belo Horizonte-MG. Apresentação oral. Título do trabalho: Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes/anti Stokes: Um análogo fotônico aos Pares de Cooper.
- V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER) - 03 a 06 de Dezembro Campos do Jordão/SP, 2017. Apresentação de poster. Título: Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes/anti-Stokes da água.
- XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - 27 a 31 de agosto de 2017, Armação dos Búzios, RJ. Apresentação oral. Título: Quantum Correlations in the Stokes/anti Stokes Raman Scattering in Water.
- Workshop de Física – Departamento de Física UFMG – Edição 2018 - Apresentação oral. Título: Energia, momento e taxa de produção de pares de Cooper fotônicos.
- Encontro de Outono da SBF 2019 - 26 a 31 de maio de 2019, Aracaju, SE. Apresentação oral. Título: Energy, momentum and production rate of photonic Cooper pairs.
- The Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics - 04-08 August 2019, University of Rochester River Campus, 500 Wilson Boulevard, Rochester, NY. Apresentação oral. Título: Quantum Correlations in the Stokes-anti-Stokes Raman Scattering: Photonic Cooper Pairs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. V. Raman. A new radiation. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 37(3):333–341, 1953. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [12](#).
- [2] Ado Jorio, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito, and Gene Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011. Citado 5 vezes nas páginas [1](#), [12](#), [17](#), [18](#) e [19](#).
- [3] DN Klyshko. Correlation between the stokes and anti-stokes components in inelastic scattering of light. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 7(6):755, 1977. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [27](#).
- [4] 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. Citado na página [1](#).
- [5] Kwangu Kang, Daner Abdula, David G Cahill, and Moonsub Shim. Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-stokes raman scattering. *Physical Review B*, 81(16):165405, 2010. Citado na página [1](#).
- [6] Clement Faugeras, Blaise Faugeras, Milan Orlita, Marek Potemski, Rahul R Nair, and AK Geim. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS Nano*, 4(4):1889–1892, 2010. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [33](#).

- [7] 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. Citado na página [1](#).
- [8] Carlos A Parra-Murillo, Marcelo F Santos, Carlos H Monken, and Ado Jorio. Stokes-anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function. *Physical Review B*, 93(12), 2016. Citado 7 vezes nas páginas [1](#), [30](#), [33](#), [34](#), [102](#), [104](#) e [105](#).
- [9] L-M Duan, Mikhail D Lukin, J Ignacio Cirac, and Peter Zoller. Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics. *Nature*, 414(6862):413–418, 2001. Citado na página [2](#).
- [10] Zhen-Sheng Yuan, Yu-Ao Chen, Bo Zhao, Shuai Chen, Jörg Schmiedmayer, and Jian-Wei Pan. Experimental demonstration of a bdcz quantum repeater node. *Nature*, 454(7208):1098–1101, 2008. Citado na página [2](#).
- [11] 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. Citado na página [2](#).
- [12] 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. Citado na página [2](#).
- [13] DG England, PJ Bustard, J Nunn, R Lausten, and BJ Sussman. From photons to phonons and back: A thz optical memory in diamond. *Physical Review Letters*, 111(24):243601, 2013. Citado 2 vezes nas páginas [2](#) e [121](#).
- [14] Mark Bashkansky, Fredrik K Fatemi, and Igor Vurgaftman. Quantum memory in warm rubidium vapor with buffer gas. *Optics Letters*, 37(2):142–144, 2012. Citado na página [2](#).
- [15] Shuai Chen, Yu-Ao Chen, Thorsten Strassel, Zhen-Sheng Yuan, Bo Zhao, Jörg Schmiedmayer, and Jian-Wei Pan. Deterministic and storable single-photon source based on

- a quantum memory. *Physical Review Letters*, 97(17):173004, 2006. Citado na página [2](#).
- [16] N Peter Armitage. Superconductivity mystery turns 25, 2019. Citado na página [6](#).
- [17] James J Hamlin. Superconductivity near room temperature, 2019. Citado na página [6](#).
- [18] AP Drozdov, PP Kong, VS Minkov, SP Besedin, MA Kuzovnikov, S Mozaffari, L Balicas, FF Balakirev, DE Graf, VB Prakapenka, et al. Superconductivity at 250 k in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757):528–531, 2019. Citado na página [6](#).
- [19] Hu Miao, Tian Qian, Xun Shi, Pierre Richard, TK Kim, M Hoesch, LY Xing, X-C Wang, C-Q Jin, J-P Hu, et al. Observation of strong electron pairing on bands without fermi surfaces in life 1- x co x as. *Nature Communications*, 6(1):1–6, 2015. Citado na página [6](#).
- [20] Matthew Yankowitz, Shaowen Chen, Hryhoriy Polshyn, Yuxuan Zhang, K Watanabe, T Taniguchi, David Graf, Andrea F Young, and Cory R Dean. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 363(6431):1059–1064, 2019. Citado na página [6](#).
- [21] Biao Lian, Zhijun Wang, and B Andrei Bernevig. Twisted bilayer graphene: a phonon-driven superconductor. *Physical Review Letters*, 122(25):257002, 2019. Citado na página [6](#).
- [22] Heike Kamerlingh Onnes. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. *Nobel Lecture*, pages 306–336, 1913. Citado 2 vezes nas páginas [6](#) e [7](#).
- [23] Dirk Van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9):38–43, 2010. Citado na página [7](#).
- [24] Dirk van Delft. History and significance of the discovery of superconductivity by kamerlingh onnes in 1911. *Physica C: Superconductivity*, 479:30–35, 2012. Citado na página [7](#).

- [25] K. Alex Müller. Macroscopic quantum phenomena. *Ferroelectrics*, 183(1-4):11–24, 1996. Citado na página 7.
- [26] Emanuel Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury [14]. *Physical Review*, 78(4):477, 1950. Citado na página 8.
- [27] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt. Superconductivity of isotopes of mercury [27]. *Physical Review*, 78(4):487, 1950. Citado na página 8.
- [28] Jules De Launay. The isotope effect in superconductivity. *Physical Review*, 93(4):661–665, 1954. Citado na página 8.
- [29] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175–1204, 1957. Citado 3 vezes nas páginas 8, 11 e 12.
- [30] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. *Physical Review*, 79(5):845–856, 1950. Citado na página 8.
- [31] P. G. Harper. The interaction of electrons with lattice vibrations. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70(4):390–392, 1957. Citado na página 9.
- [32] Michael Tinkham. *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation, 2004. Citado na página 10.
- [33] Rodney Loudon. Theory of the first-order raman effect in crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 275(1361):218–232, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 71.
- [34] Andrew Downes and Alistair Elfick. Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine. *Sensors*, 10(3):1871–1889, 2010. Citado na página 12.
- [35] Danting Yang and Yibin Ying. Applications of raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46(7):539–560, 2011. Citado na página 12.

- [36] Wei Min, Christian W Freudiger, Sijia Lu, and X Sunney Xie. Coherent nonlinear optical imaging: beyond fluorescence microscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, 62:507–530, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 21.
- [37] DA Long. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. 2002. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 13, 15, 21 e 33.
- [38] William Hayes and Rodney Loudon. *Scattering of light by crystals*. Courier Corporation, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 15, 17 e 38.
- [39] YU Peter and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 18.
- [40] John R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 47.
- [41] 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. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 30.
- [42] Neil W Ashcroft, N David Mermin, and Dan Wei. *Solid State Physics*. Cengage Learning Asia Pte Limited, 2016. Citado na página 20.
- [43] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi, and S. Baroni. Ab initio lattice dynamics of diamond. *Physical Review B*, 48:3156–3163, Aug 1993. Citado na página 20.
- [44] S. A. Solin and A. K. Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Physical Review B*, 1:1687–1698, Feb 1970. Citado na página 20.
- [45] W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, P. Giannozzi, and S. Baroni. Second-order raman spectra of diamond from ab initio phonon calculations. *Physical Review B*, 48:3164–3170, Aug 1993. Citado na página 21.

- [46] Taiha Joo, MA Dugan, and AC Albrecht. Time-resolved coherent stokes raman spectroscopy (csrs) of benzene. *Chemical Physics Letters*, 177(1):4–10, 1991. Citado na página 21.
- [47] Su-Heng Zhang, Lu Gao, Jun Xiong, Li-Juan Feng, De-Zhong Cao, and Kaige Wang. Spatial interference: From coherent to incoherent. *Physical Review Letters*, 102(7):073904, 2009. Citado na página 22.
- [48] Joseph W Goodman. *Statistical optics*. John Wiley & Sons, 2015. Citado na página 24.
- [49] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*. OUP Oxford, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [50] R Hanbury Brown and Richard Q Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177(4497):27–29, 1956. Citado na página 24.
- [51] Malvin C Teich and Bahaa EA Saleh. I photon bunching and antibunching. In *Progress in Optics*, volume 26, pages 1–104. Elsevier, 1988. Citado na página 25.
- [52] MD Reid and DF Walls. Violations of classical inequalities in quantum optics. *Physical Review A*, 34(2):1260, 1986. Citado na página 24.
- [53] XY Zou, LJ Wang, and L Mandel. Violation of classical probability in parametric down-conversion. *Optics Communications*, 84(5-6):351–354, 1991. Citado na página 24.
- [54] Santiago Tarrago Velez, Kilian Seibold, Nils Kipfer, Mitchell D. Anderson, Vivishek Sudhir, and Christophe Galland. Preparation and decay of a single quantum of vibration at ambient conditions. *Physical Review X*, 9:041007, Oct 2019. Citado na página 25.
- [55] Olaf F.A. Larsen and Sander Woutersen. Vibrational relaxation of the H₂O bending mode in liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 121(24):12143–12145, 2004. Citado na página 26.
- [56] M. Kasperczyk, F.S. De Aguiar Júnior, C. Rabelo, A. Saraiva, M.F. Santos, L. Novotny, and A. Jorio. Temporal Quantum Correlations in Inelastic Light Scattering from Water.

- Physical Review Letters*, 117(24), 2016. Citado 6 vezes nas páginas 26, 103, 143, 144, 145 e 157.
- [57] Filomeno Soares de Aguiar Júnior. Estudo da correlação no espalhamento raman stokes e anti-stokes da água. Master's thesis, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 26, 30, 56, 59, 102, 103, 143, 145 e 157.
- [58] Mark Kasperczyk, Ado Jorio, Elke Neu, Patrick Maletinsky, and Lukas Novotny. Stokes–anti-stokes correlations in diamond. *Optics Letters*, 40(10):2393–2396, 2015. Citado 6 vezes nas páginas 26, 30, 44, 102, 103 e 104.
- [59] 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. Citado 4 vezes nas páginas 26, 34, 41 e 105.
- [60] Jaromír Mika and Lukáš Slodička. High nonclassical correlations of large-bandwidth photon pairs generated in warm atomic vapor. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2020. Citado na página 27.
- [61] A Kuzmich, W P Bowen, A D Boozer, A Boca, C W Chou, L-M Duan, and H J Kimble. Generation of nonclassical photon pairs for scalable quantum communication with atomic ensembles. *Nature*, 423(6941):731, 2003. Citado na página 28.
- [62] K. C. Lee, B. J. Sussman, M. R. Sprague, P. Michelberger, K. F. Reim, J. Nunn, N. K. Langford, P. J. Bustard, D. Jaksch, and I. a. Walmsley. Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond. *Nature Photonics*, 6(1):41–44, 2011. Citado na página 28.
- [63] D. G. England, P. J. Bustard, J. Nunn, R. Lausten, and B. J. Sussman. From photons to phonons and back: A THz optical memory in diamond. *Physical Review Letters*, 111(24):1–5, 2013. Citado na página 28.
- [64] Mark Bashkansky, Fredrik K. Fatemi, and Igor Vurgaftman. Quantum memory in warm rubidium vapor with buffer gas. *Optics Letters*, 37(2):142, 2012. Citado na página 28.

- [65] K. F. Reim, Nunn J., V. O. Lorenz, B. J. Sussman, K. C. Lee, N. K. Langford, Jaksch D., I. a. Walmsley, J. Nunn, V. O. Lorenz, B. J. Sussman, K. C. Lee, N. K. Langford, D. Jaksch, I. a. Walmsley, Reim K. F., Nunn J., Lorenz V. O., Sussman B. J., Lee K. C., Langford N. K., Jaksch D., Walmsley I. A., K. F. Reim, J. Nunn, V. O. Lorenz, B. J. Sussman, K. C. Lee, N. K. Langford, D. Jaksch, and I. a. Walmsley. Towards high-speed optical quantum memories. *Nature Photonics*, 4(4):5957–5963, 2010. Citado na página 28.
- [66] K. F. Reim, P. Michelberger, K. C. Lee, J. Nunn, N. K. Langford, and I. A. Walmsley. Single-photon-level quantum memory at room temperature. *Physical Review Letters*, 107(5):1–4, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 35.
- [67] Philip J Bustard, Jennifer Erskine, Duncan G England, Josh Nunn, Paul Hockett, Rune Lausten, Michael Spanner, and Benjamin J Sussman. Nonclassical correlations between terahertz-bandwidth photons mediated by rotational quanta in hydrogen molecules. *Optics Letters*, 40(6):922, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 35.
- [68] Daniel F Walls. Quantum theory of the raman effect. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 237(3):224–233, 1970. Citado na página 30.
- [69] Kishore Thapliyal, Anirban Pathak, Biswajit Sen, and Jan Peřina. Lower- and higher-order nonclassical features in non-degenerate hyper-Raman processes. *Optics Communications*, 444(March):111–119, 2019. Citado na página 30.
- [70] Kishore Thapliyal and Jan Peřina. Nonclassicality in off-resonant raman process. *Physics Letters A*, 383(17):2011–2020, 2019. Citado na página 30.
- [71] Leslie E Ballentine. *Quantum mechanics: a modern development*. World Scientific Publishing Company, 1998. Citado 4 vezes nas páginas 31, 61, 63 e 95.
- [72] HJ Carmichael. An open system approach to quantum optics, vol. m 18 of lecture notes in physics, 1993. Citado na página 31.

- [73] 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*, 104:227401, Jun 2010. Citado na página [33](#).
- [74] 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. Citado na página [34](#).
- [75] Willes H Weber and Roberto Merlin. *Raman scattering in materials science*, volume 42. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página [35](#).
- [76] P. Kapusta, M. Wahl, and R. Erdmann. *Advanced Photon Counting: Applications, Methods, Instrumentation*. Springer Series on Fluorescence. Springer International Publishing, 2015. Citado na página [41](#).
- [77] Harry Burton, Christopher Debardeleben, Wafa Amir, and Thomas A Planchon. Temperature dependence of ti: Sapphire fluorescence spectra for the design of cryogenic cooled ti: Sapphire cpa laser. *Optics Express*, 25(6):6954–6962, 2017. Citado na página [43](#).
- [78] Eden V Costa. Measurement of luminosity intensity: polarization. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 24(1):37–40, 2002. Citado na página [46](#).
- [79] Yoichi Murakami, Shohei Chiashi, Erik Einarsson, and Shigeo Maruyama. Polarization dependence of resonant raman scattering from vertically aligned single-walled carbon nanotube films. *Physical Review B*, 71:085403, Feb 2005. Citado na página [47](#).
- [80] Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Lu-Chang Qin, Hiromichi Kataura, Yutaka Maniwa, and Riichiro Saito. Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 361(1):169 – 174, 2002. Citado na página [47](#).
- [81] Michael Möller, MM de Lima Jr, A Cantarero, LCO Dacal, JR Madureira, F Iikawa, T Chiaramonte, and MA Cotta. Polarized and resonant raman spectroscopy on single inas nanowires. *Physical Review B*, 84(8):085318, 2011. Citado na página [47](#).

- [82] Christopher A Palmer and Erwin G Loewen. *Diffraction grating handbook*, volume 5. Thermo RGL New York, 2002. Citado na página 50.
- [83] John Garrison and Raymond Chiao. *Quantum optics*. Oxford University Press, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 54, 61 e 65.
- [84] André Saraiva, Filomeno S de Aguiar Júnior, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Carlos H Monken, Marcelo F Santos, Belita Koiller, and Ado Jorio. Photonic counterparts of cooper pairs. *Physical Review Letters*, 119(19):193603, 2017. Citado 12 vezes nas páginas 60, 77, 81, 82, 101, 139, 140, 142, 146, 149, 150 e 151.
- [85] Leonard Mandel and Emil Wolf. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995. Citado na página 61.
- [86] Roy J Glauber. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, 130(6):2529, 1963. Citado na página 65.
- [87] Zheyu Jeff Ou. *Quantum optics for experimentalists*. World Scientific Publishing Company, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 67, 68 e 69.
- [88] A Kuzmich, WP Bowen, AD Boozer, A Boca, CW Chou, LM Duan, and HJ Kimble. Supplementary information: A cauchy-schwarz inequality for coincidence detection of the (1, 2) fields. *Nature*, 423(6941):731–734, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.
- [89] 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. Citado na página 70.
- [90] Herbert Fröhlich. Interaction of electrons with lattice vibrations. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 215(1122):291–298, 1952. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 77.
- [91] Otfried Madelung. *Introduction to solid-state theory*, volume 2. Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 78.

- [92] Yi Zhang, Lei Zhang, and Yong-Yuan Zhu. Generation of photonic cooper pairs in nanoscale optomechanical waveguides. *Physical Review A*, 98(1):013824, 2018. Citado na página [80](#).
- [93] Filomeno S de Aguiar Júnior, André Saraiva, Marcelo F Santos, Belita Koiller, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Raigna A Silva, Carlos H Monken, and Ado Jorio. Stokes–anti-stokes correlated photon properties akin to photonic cooper pairs. *Physical Review B*, 99(10):100503, 2019. Citado 4 vezes nas páginas [87](#), [88](#), [101](#) e [130](#).
- [94] SA Solin and AK Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Physical Review B*, 1(4):1687, 1970. Citado 3 vezes nas páginas [90](#), [94](#) e [113](#).
- [95] Filomeno S de Aguiar Júnior, Carlos H Monken, Marcelo F Santos, Reinaldo de Melo e Souza, André Saraiva, Belita Koiller, and Ado Jorio. Physical properties of photonic cooper pairs generated via correlated stokes–anti-stokes raman scattering. *Physica Status Solidi (b)*, 256(12):1900218, 2019. Citado 3 vezes nas páginas [91](#), [132](#) e [133](#).
- [96] Robert W Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, 2019. Citado 2 vezes nas páginas [95](#) e [96](#).
- [97] Toshiaki Hattori, Akira Terasaki, and Takayoshi Kobayashi. Coherent stokes raman scattering with incoherent light for vibrational-dephasing-time measurement. *Physical Review A*, 35:715–724, Jan 1987. Citado na página [95](#).
- [98] Rafi Z. Vered, Michael Rosenbluh, and Avi Pe'Er. Two-photon correlation of broadband-amplified spontaneous four-wave mixing. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 86(4):1–5, 2012. Citado na página [95](#).
- [99] Siyuan Shi, Abu Thomas, Neil V. Corzo, Prem Kumar, Yuping Huang, and Kim Fook Lee. Broadband photon pair generation in green fluorescent proteins through spontaneous four-wave mixing. *Scientific Reports*, 6(March):1–10, 2016. Citado na página [95](#).
- [100] Kim Fook Lee, Ying Tian, He Yang, Kimmo Mustonen, Amos Martinez, Qing Dai, Esko I Kauppinen, John Malowicki, Prem Kumar, and Zhipei Sun. Photon-pair gene-

- ration with a 100 nm thick carbon nanotube film. *Advanced Materials*, 29(24):1605978, 2017. Citado na página 96.
- [101] O. Alibart, J. Fulconis, G. K.L. Wong, S. G. Murdoch, W. J. Wadsworth, and J. G. Rarity. Photon pair generation using four-wave mixing in a microstructured fibre: Theory versus experiment. *New Journal of Physics*, 8, 2006. Citado na página 96.
- [102] Frédérique Vanholsbeeck, Philippe Emplit, and Stéphane Coen. Complete experimental characterization of the influence of parametric four-wave mixing on stimulated Raman gain. *Optics Letters*, 28(20):1960, 2003. Citado na página 96.
- [103] Jingyun Fan, Alan Migdall, Jun Chen, and Elizabeth A. Goldschmidt. Microstructure-fiber-based source of photonic entanglement. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 15(6):1724–1732, 2009. Citado na página 96.
- [104] M. Barbier, I. Zaquine, and P. Delaye. Spontaneous four-wave mixing in liquid-core fibers: Towards fibered Raman-free correlated photon sources. *New Journal of Physics*, 17, 2015. Citado na página 96.
- [105] Jay E. Sharping, Kim F. Lee, Mark A. Foster, Amy C. Turner, Bradley S. Schmidt, Michal Lipson, Alexander L. Gaeta, and Prem Kumar. Generation of correlated photons in nanoscale silicon waveguides. *Optics Express*, 14(25):12388, 2006. Citado na página 96.
- [106] Brian J. Smith, Pierre Mahou, Offir Cohen, Jeff S. Lundeen, and Ian A. Walmsley. Photon pair generation via spontaneous four-wave mixing in birefringent optical fibers. *Optics InfoBase Conference Papers*, 17(26):1288–1293, 2009. Citado na página 96.
- [107] Lucia Caspani, Chunle Xiong, Benjamin J Eggleton, Daniele Bajoni, Marco Liscidini, Matteo Galli, Roberto Morandotti, and David J Moss. Integrated sources of photon quantum states based on nonlinear optics. *Light: Science & Applications*, 6(11):e17100, 2017. Citado na página 96.

- [108] Jun Chen, Xiaoying Li, and Prem Kumar. Two-photon-state generation via four-wave mixing in optical fibers. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 72(3):1–9, 2005. Citado na página [96](#).
- [109] Alex S Clark, Matthew J Collins, Alexander C Judge, Eric C Mägi, Chunle Xiong, and Benjamin J Eggleton. Raman scattering effects on correlated photon-pair generation in chalcogenide. *Optics Express*, 20(15):16807–16814, 2012. Citado na página [96](#).
- [110] Q. Lin, F. Yaman, and Govind P. Agrawal. Photon-pair generation in optical fibers through four-wave mixing: Role of Raman scattering and pump polarization. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 75(2):1–20, 2007. Citado na página [96](#).
- [111] Hiroki Takesue and Kyo Inoue. 1.5-Mm Band Quantum-Correlated Photon Pair Generation in Dispersion-Shifted Fiber: Suppression of Noise Photons By Cooling Fiber. *Optics Express*, 13(20):7832, 2005. Citado na página [96](#).
- [112] A. M. Zheltikov. Enhanced-contrast optical readout in ultrafast broadband Raman quantum memories. *Scientific Reports*, 8(1):13774, 2018. Citado na página [96](#).
- [113] Filomeno S de Aguiar Júnior, Marcelo F Santos, Carlos H Monken, and Ado Jorio. Lifetime and polarization for real and virtual correlated stokes-anti-stokes raman scattering in diamond. *Physical Review Research*, 2(1):013084, 2020. Citado 2 vezes nas páginas [112](#) e [118](#).
- [114] Chun Hung Lui, Kin Fai Mak, Jie Shan, Tony F Heinz, et al. Ultrafast photoluminescence from graphene. *Physical Review Letters*, 105(12):127404, 2010. Citado na página [119](#).
- [115] PG Klemens. Anharmonic decay of optical phonons. *Physical Review*, 148(2):845, 1966. Citado na página [121](#).
- [116] Nicola Bonini, Michele Lazzeri, Nicola Marzari, and Francesco Mauri. Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Physical Review Letters*, 99(17):176802, 2007. Citado na página [121](#).

- [117] Ding Ding, Xiaobo Yin, and Baowen Li. Understanding photon sideband statistics and correlation for determining phonon coherence. *Physical Review B*, 97:020302, Jan 2018. Citado na página [121](#).
- [118] Leah Bergman, Dimitri Alexson, Patrick L Murphy, Robert J Nemanich, Mitra Dutta, Michael A Stroschio, Cengiz Balkas, Hyumin Shin, and Robert F Davis. Raman analysis of phonon lifetimes in aln and gan of wurtzite structure. *Physical Review B*, 59(20):12977, 1999. Citado na página [121](#).
- [119] RR Alfano and SL Shapiro. Optical phonon lifetime measured directly with picosecond pulses. *Physical Review Letters*, 26(20):1247, 1971. Citado na página [121](#).
- [120] KC Lee, Benjamin J Sussman, J Nunn, VO Lorenz, K Reim, D Jaksch, IA Walmsley, P Spizzirri, and S Praver. Comparing phonon dephasing lifetimes in diamond using transient coherent ultrafast phonon spectroscopy. *Diamond and related materials*, 19(10):1289–1295, 2010. Citado na página [121](#).
- [121] 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. Citado na página [121](#).
- [122] Mitchell D Anderson, Santiago Tarrago Velez, Kilian Seibold, Hugo Flayac, Vincenzo Savona, Nicolas Sangouard, and Christophe Galland. Two-color pump-probe measurement of photonic quantum correlations mediated by a single phonon. *Physical Review Letters*, 120(23):233601, 2018. Citado na página [121](#).
- [123] Santiago Tarrago Velez, Kilian Seibold, Nils Kipfer, Mitchell D Anderson, Vivishek Sudhir, and Christophe Galland. Preparation and decay of a single quantum of vibration at ambient conditions. *Physical Review X*, 9(4):041007, 2019. Citado na página [122](#).
- [124] Julien Laurat, KS Choi, H Deng, CW Chou, and HJ Kimble. Heralded entanglement between atomic ensembles: preparation, decoherence, and scaling. *Physical Review Letters*, 99(18):180504, 2007. Citado na página [123](#).

- [125] Ralf Riedinger, Andreas Wallucks, Igor Marinković, Clemens Löschnauer, Markus Aspelmeyer, Sungkun Hong, and Simon Gröblacher. Remote quantum entanglement between two micromechanical oscillators. *Nature*, 556(7702):473–477, 2018. Citado na página [123](#).
- [126] Brian Julsgaard, Alexander Kozhekin, and Eugene S Polzik. Experimental long-lived entanglement of two macroscopic objects. *Nature*, 413(6854):400–403, 2001. Citado na página [124](#).
- [127] Ka Chung Lee, Michael R Sprague, Benjamin J Sussman, Joshua Nunn, Nathan K Langford, X-M Jin, Tessa Champion, Patrick Michelberger, Klaus F Reim, Duncan England, et al. Entangling macroscopic diamonds at room temperature. *Science*, 334(6060):1253–1256, 2011. Citado na página [124](#).
- [128] Sebastiano Belli, Riccarda Bonsignori, Giuseppe D’Auria, Lorenzo Fant, Mirco Martini, Simone Peirone, Sandro Donadi, and Angelo Bassi. Entangling macroscopic diamonds at room temperature: Bounds on the continuous-spontaneous-localization parameters. *Physical Review A*, 94(1):012108, 2016. Citado na página [124](#).
- [129] Juan Yin, Ji-Gang Ren, He Lu, Yuan Cao, Hai-Lin Yong, Yu-Ping Wu, Chang Liu, Sheng-Kai Liao, Fei Zhou, Yan Jiang, et al. Quantum teleportation and entanglement distribution over 100-kilometre free-space channels. *Nature*, 488(7410):185–188, 2012. Citado na página [124](#).
- [130] Xi-Lin Wang, Xin-Dong Cai, Zu-En Su, Ming-Cheng Chen, Dian Wu, Li Li, Nai-Le Liu, Chao-Yang Lu, and Jian-Wei Pan. Quantum teleportation of multiple degrees of freedom of a single photon. *Nature*, 518(7540):516–519, 2015. Citado na página [124](#).
- [131] Dong-Sheng Ding. Raman quantum memory of photonic polarized entanglement. In *Broad Bandwidth and High Dimensional Quantum Memory Based on Atomic Ensembles*, pages 91–107. Springer, 2018. Citado na página [124](#).
- [132] Paul G Kwiat, Klaus Mattle, Harald Weinfurter, Anton Zeilinger, Alexander V Sergienko, and Yanhua Shih. New high-intensity source of polarization-entangled photon pairs. *Physical Review Letters*, 75(24):4337, 1995. Citado 2 vezes nas páginas [124](#) e [169](#).

- [133] Pisek Kultavewuti, Eric Y Zhu, Xingxing Xing, Li Qian, Vincenzo Pusino, Marc Sorel, and J Stewart Aitchison. Polarization-entangled photon pair sources based on spontaneous four wave mixing assisted by polarization mode dispersion. *Scientific Reports*, 7(1):1–10, 2017. Citado 2 vezes nas páginas [124](#) e [169](#).
- [134] John F Clauser, Michael A Horne, Abner Shimony, and Richard A Holt. Proposed experiment to test local hidden-variable theories. *Physical Review Letters*, 23(15):880, 1969. Citado na página [124](#).
- [135] Michael Fleischhauer, Atac Imamoglu, and Jonathan P Marangos. Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media. *Reviews of Modern Physics*, 77(2):633, 2005. Citado na página [124](#).
- [136] Kevin A O’Donnell. Observations of dispersion cancellation of entangled photon pairs. *Physical Review Letters*, 106(6):063601, 2011. Citado na página [124](#).
- [137] M Schlösser, TM James, S Fischer, Richard J Lewis, B Bornschein, and HH Telle. Evaluation method for raman depolarization measurements including geometrical effects and polarization aberrations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(3):453–462, 2013. Citado na página [129](#).
- [138] David C Burnham and Donald L Weinberg. Observation of simultaneity in parametric production of optical photon pairs. *Physical Review Letters*, 25(2):84, 1970. Citado na página [131](#).
- [139] Stephen P Walborn, CH Monken, S Pádua, and PH Souto Ribeiro. Spatial correlations in parametric down-conversion. *Physics Reports*, 495(4-5):87–139, 2010. Citado na página [131](#).
- [140] David F. Edwards and Ellen Ochoa. Infrared refractive index of diamond. *Journal of the Optical Society of America*, 71(5):607, 1981. Citado na página [134](#).
- [141] Arthur Patrocínio Pena. Correlação stokes-anti-stokes no espalhamento raman de líquidos transparentes. Master’s thesis, 2018. Citado 3 vezes nas páginas [139](#), [140](#) e [142](#).

- [142] David Eisenberg, Walter Kauzmann, and Walter Kauzmann. *The structure and properties of water*. Oxford University Press on Demand, 2005. Citado na página [144](#).
- [143] Ph Vallée, Jacques Lafait, Mahmoud Ghomi, Michel Jouanne, and Jean-François Morhange. Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid–water interaction. *Journal of Molecular Structure*, 651:371–379, 2003. Citado na página [146](#).
- [144] GE Walrafen. Raman spectral studies of water structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40(11):3249–3256, 1964. Citado na página [146](#).
- [145] Pubchem compound summary for cid 15600, decane. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decane>. Accessed: 2020-09-29. Citado 2 vezes nas páginas [151](#) e [152](#).
- [146] VS Gorelik, AV Chervyakov, LV Kol'tsova, and SS Veryaskin. Raman spectra of saturated hydrocarbons and gasolines. *Journal of Russian Laser Research*, 21(4):323–334, 2000. Citado na página [151](#).
- [147] EJ Rosenbaum. Vibrations of long chain molecules; raman spectra of n-octane, decane, cetane and eicosane in the liquid state. *The Journal of Chemical Physics*, 9(4):295–297, 1941. Citado na página [151](#).
- [148] 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. Citado na página [158](#).
- [149] Pablo L Saldanha and CH Monken. Energy and momentum entanglement in parametric downconversion. *American Journal of Physics*, 81(1):28–32, 2013. Citado na página [169](#).
- [150] H Vogt and G Neumann. Observation of infrared active and silent modes in cubic crystals by hyper-raman scattering. *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, 92(1):57–63, 1979. Citado na página [169](#).