

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

Bruno Carvalho Públio

**Uma contribuição à descrição teórica do espalhamento  
Raman de campo-próximo**

BELO HORIZONTE  
2022

Bruno Carvalho Públio

**Uma contribuição à descrição teórica do espalhamento  
Raman de campo-próximo**

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: Luiz Gustavo de Oliveira  
Lopes Cançado  
Coorientador: Ado Jório de Vasconcelos

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P976c Públio, Bruno Carvalho.

Uma contribuição à descrição teórica do espalhamento Raman de campo-próximo/ Bruno Carvalho Públio. – 2022.

80 f. : il.

Orientador: Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado.

Coorientador: Ado Jório de Vasconcelos.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 74-80.

1. Raman. Espalhamento. 2. Espalhamento de Espectroscopia Raman.  
I.Título. II. Cançado, Luiz Gustavo de Oliveira. III. Vasconcelos, Ado Jório.  
IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 543.424(043)



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

### ATA DE DEFESA DE TESE

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 400ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR BRUNO CARVALHO PÚBLIO** orientado pelo professor Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração física**. Às 14:00 horas de quatorze de julho de dois mil e vinte e dois reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ubirajara Agero Batista** (Departamento de Física/UFMG), **Sebastião José Nascimento de Pádua** (Departamento de Física/UFMG), **Ricardo Rego Bordalo Correia** (Instituto de Física/UFRGS) e **Leonardo de Souza Menezes** (Departamento de Física/UFPE) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **BRUNO CARVALHO PÚBLIO** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Uma contribuição à descrição teórica do espalhamento Raman de campo-próximo**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 14 de julho de 2022.

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado  
Orientador do estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Ricardo Rego Bordalo Correia  
Instituto de Física/UFRGS

Prof. Ubirajara Agero Batista  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Leonardo de Souza Menezes  
Departamento de Física/UFPE

Prof. Sebastião José Nascimento de Pádua  
Departamento de Física/UFMG

**Candidato:** Bruno Carvalho Públio

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 08/09/2022, às 11:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Rego Bordalo Correia, Usuário Externo**, em 08/09/2022, às 13:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo de Souza Menezes, Usuário Externo**, em 08/09/2022, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ubirajara Agero Batista, Servidor(a)**, em 08/09/2022, às 23:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Carvalho Públio, Usuário Externo**, em 09/09/2022, às 19:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Sebastião Jose Nascimento de Padua, Membro de comissão**, em 10/09/2022, às 23:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1743712** e o código CRC **E59B4216**.

---

# Agradecimentos

Agradeço ao meu pai Cândido e à minha mãe Ana Amélia, pelo carinho e preocupação, mesmo distantes.

Agradeço ao meu padrinho Herivelto e à minha madrinha Rita, por todo o acolhimento e ajuda que precisei em Belo Horizonte.

Agradeço ao amigo Gabriel, que, mesmo distante, continua fiel em ajudar nos momentos difíceis. Agradeço também pelas conversas sobre diversos assuntos além da Física.

Agradeço ao Thiago Carvalho, pela amizade e grande ajuda em momentos difíceis.

Agradeço ao Professor Ado, pela orientação.

Agradeço ao meu orientador Luiz Gustavo, pela orientação.

Por último, agradeço à CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

“Nunca ninguém se torna mestre num domínio em que não conheceu a impotência, e, quem aceita esta ideia, saberá também que tal impotência não se encontra nem no começo nem antes do esforço empreendido, mas sim no seu centro.”

(Walter Benjamin)

# Resumo

O processo de espalhamento em espectroscopia Raman – TERS, do inglês *tip-enhanced Raman spectroscopy* – pode ocorrer em distintas maneiras, dependendo do número de eventos de interação e suas respectivas sequências temporais. Esses eventos são fundamentalmente descritos pela interação do campo de radiação com a nanoestrutura plasmônica que gera a melhora local do campo, ou com o próprio meio espalhador. As interações são historicamente denominadas como T, em referência à interação campo-ponta (do inglês *tip*), e S, em referência à interação campo-amostra (do inglês *sample*). A intensidade TERS foi analiticamente derivada para os termos ST e TST no trabalho Phys. Rev. X 4, 031054 (2014). Aqui nós fornecemos uma contribuição ao desenvolvimento da teoria de TERS pela apresentação de uma compreensiva descrição do processo físico e os passos matemáticos para a obtenção da expressão analítica que contabiliza a intensidade TERS relatada para o termo TS em sistemas unidimensionais e bidimensionais.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman; Campo-próximo; TERS.

# Abstract

The scattering process in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) can occur in distinct ways, depending on the number of interaction events and their respective time sequences. These events are fundamentally described by the interaction of the radiation field with the plasmonic nano-structure that generates local enhancement, or with the scattering medium itself. The interactions are historically denominated as T, in reference to field-tip interaction, and S, referencing field-sample interaction. The TERS intensity was analytically derived for the ST and TST terms in Phys. Rev. X **4**, 031054 (2014). Here we provide further development on the TERS theory by presenting a comprehensive description of the physical picture and the mathematical steps for the obtention of analytical expressions that account for the TERS intensity related to the TS term for one- and two-dimensional samples.

**Keywords:** Raman spectroscopy; Near-field; TERS.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CAMPO PRÓXIMO</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Campo Próximo</b>	<b>14</b>
2.1.1	Representação espectral angular do campo óptico	14
2.1.2	Perda de informação	16
2.1.3	O limite de difração	17
<b>2.2</b>	<b>Teoria clássica para o espalhamento Raman</b>	<b>19</b>
<b>2.3</b>	<b>Descrição do campo espalhado</b>	<b>23</b>
2.3.1	Formalismo matemático	23
2.3.2	A forma da função de Green	24
2.3.3	Função de Green diádica	26
2.3.4	Função de Green diádica em regime de campo próximo	30
2.3.5	O campo elétrico em espalhamento Raman	31
<b>2.4</b>	<b>Efeitos de Interferência em Espectroscopia Raman de Campo Próximo</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>CÁLCULO DAS INTERAÇÕES TIP-SAMPLE (ST) E TIP-SAMPLE-TIP (TST)</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>CÁLCULO DA INTERAÇÃO SAMPLE-TIP (TS)</b>	<b>55</b>
4.1	Calculation of the TS interaction in 2D systems	57
4.2	Calculation of the TS interaction in 1D systems	62
4.3	Applying the theory to experimental data	65
4.4	Limitations of the model	67
<b>5</b>	<b>APLICAÇÕES</b>	<b>69</b>
5.1	Aplicação em GaS	69
5.2	Aplicação na conexão entre Micro e Nano Raman	69
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>75</b>

# 1 Introdução

O estudo da teoria de espalhamento Raman de campo-próximo baseia-se na existência de três tipos de interação entre a luz, a amostra e a ponta metálica (antena), necessárias para a realização e entendimento da técnica experimental [1]. A diferença se dá pelas possíveis interações entre o campo de radiação, a nano-estrutura plasmônica (ponta metálica) e a amostra, como pode ser visto na Figura 1.

Uma possível configuração é dada pelas subseqüentes interações luz-antena, luz-amostra, luz-antena, a qual chamamos de interação TST (do inglês *tip-sample-tip*). Outra configuração possível é dada pelas interações luz-antena, luz-amostra, chamada de interação ST (do inglês *tip-sample*). Por fim, a última configuração é dada pelas subseqüentes interações luz-amostra, luz-antena, chamada de interação TS (do inglês *sample-tip*). As interações TST e ST possuem seus respectivos sinais da intensidade do campo espalhado analiticamente conhecidos para as dimensionalidades 1D e 2D [1]. Porém, o sinal da interação TS não era analiticamente conhecido até o momento, e neste trabalho nos propomos a calculá-lo para as dimensões 1D e 2D.

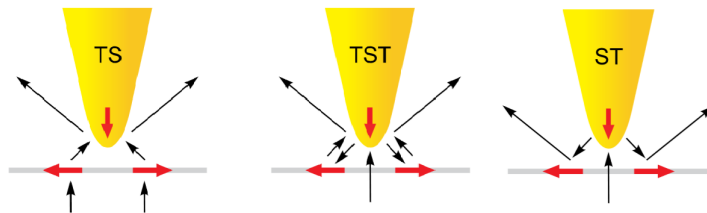


Figura 1 – Em um experimento TERS há a possibilidade da interação da luz com a amostra (indicada pela letra S, do inglês *sample*), e a interação da luz com a ponta da nanoestrutura (indicada pela letra T, do inglês *tip*). As distintas seqüências temporais entre essas interações nos remetem à notação de operadores. A figura representa as possíveis seqüências temporais para as interações entre campo de radiação, amostra e nanoestrutura plasmônica (ponta) em regime de campo-próximo: TS (*sample-tip*), ST (*tip-sample*) e TST (*tip-sample-tip*). Devemos notar que as setas pretas indicam a propagação da radiação, e as setas vermelhas os dipolos excitados na amostra e na nanoestrutura. Figura extraída e adaptada de [1].

Para entendermos a espectroscopia Raman de campo-próximo, precisamos entender seus conceitos básicos. O efeito Raman é um processo de espalhamento inelástico, mediante interação da luz com a matéria, com a luz espalhada possuindo frequência maior (componente anti-Stokes) ou menor (componente Stokes) que a luz incidente. O processo cria ou aniquila quanta de vibração (fônons) no material [2, 3].

Da antiga teoria de correlação espacial de campos irradiados por uma dada fonte,

entendia-se que a correlação espacial desse campo seria sempre maior ou igual a metade do comprimento de onda emitido pela fonte, significando que mesmo se na fonte os emissores da radiação possuírem correlação espacial menor que  $\lambda/2$  o campo propagante não possuiria essa informação [4]. Porém, com o desenvolvimento da técnica experimental de microscopia óptica de campo-próximo, foi possível obter uma parte da informação das ondas evanescentes, que antes era inacessível. Com isso uma nova análise com respeito à correlação espacial do campo de radiação fez-se necessária, uma vez que a informação extra nos permite obter correlação espacial do campo de radiação menor que  $\lambda/2$  [5]. Em regime de campo-próximo a correlação espacial do campo de radiação se relaciona com a correlação espacial da fonte, denominada por  $Lc$ . No caso da espectroscopia Raman de campo-próximo (*TERS*, do inglês *tip-enhanced Raman spectroscopy*), a correlação espacial do campo espalhado em regime de campo-próximo nos permite obter o comprimento de correlação espacial do meio espalhador, proporcionando uma estimativa sobre a distância na qual os modos vibracionais (fônons) na rede cristalina do material mantêm a fase. Portanto, a espectroscopia Raman convencional distingue-se da espectroscopia Raman de campo-próximo, uma vez que na teoria convencional para efeito Raman o campo espalhado é tomado como não possuindo correlação espacial [2]. Porém, ao avaliarmos o sinal espalhado em regime de campo-próximo, verificamos que há uma correlação espacial associada ao comprimento de correlação dos fônons,  $Lc$  [1].

Neste trabalho calculamos a intensidade do espalhamento Raman proveniente da interação sample-tip (*TS*), para as dimensões  $1D$  e  $2D$ . Apresentamos as etapas do cálculo que nos dão a expressão do sinal espalhado como uma função da distância ponta-amostra e do fator de aumento da ponta. Este capítulo, que aborda nossa contribuição teórica à teoria de correlação espacial em regime de campo-próximo, foi escrito em inglês. Isso se deve ao fato de que este capítulo foi intimamente relacionado à escrita do artigo publicado deste trabalho [6]. Foi proposto em [1] que a interação *TS* é irrelevante, comparada com as interações *TST* e *ST*, afirmando que: uma vez que na interação *TS* a luz interage primeiramente com a amostra, ao invés de interagir primeiramente com a antena, o seu sinal não seria amplificado tanto quanto o sinal proveniente das outras interações. Mostramos que além da interferência no ápice da nanoantena da luz que incide sobre ela diretamente (*ST* e *TST*), a interferência no ápice da nanoantena da luz espalhada pela amostra (*TS*) também é de grande importância para a intensidade do sinal, sendo esta nossa motivação para o trabalho. A diferença da variação da intensidade do sinal pela variação da distância ponta-amostra entre as abordagens ( $TS = 0$  e  $TS \neq 0$ ) será apresentada, onde se pode notar (devido aos efeitos de interferência) menor distinção entre as curvas das bandas  $G$  ( $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ ) quando comparadas às curvas das bandas  $G'$  ( $\sim 2700\text{cm}^{-1}$ ). Também utilizamos a expressão do sinal para ajustar dados de experimentos *TERS* aplicados ao sulfeto de gálio (*GaS*) esfoliado em poucas camadas. Neste trabalho foram analisados os sinais Raman dos modos de simetria  $A_{1g}$ . Outra aplicação do nosso trabalho foi feita no estudo da conexão entre

micro e nano Raman para a caracterização de defeitos em nanomateriais. Por fim, esta tese apresenta as bases do funcionamento do *TERS*. Abordamos os conceitos de regime de campo-próximo e limite de difração, apresentamos uma introdução ao espalhamento Raman pela abordagem clássica, desenvolvemos formalmente a descrição do campo elétrico espalhado em regime de campo-próximo e, com isso, mostramos a importância dos modos de vibração do grafeno, juntamente com a geometria do sistema, para gerar amplificação do sinal que chega ao detector. Antes de calcularmos o sinal proveniente da interação TS, fazemos uma revisão bibliográfica do cálculo dos sinais para as interações ST e TST.

## 2 Princípios da Espectroscopia Raman de Campo Próximo

### 2.1 Campo Próximo

#### 2.1.1 Representação espectral angular do campo óptico

O estudo das transformadas de Fourier nos mostram que funções que possuem formas complexas, porém periódicas, podem ser descritas por uma combinação de senos e cossenos. O fenômeno de interesse desta tese é a propagação da radiação eletromagnética. Em eletrodinâmica os campos elétrico e magnético são descritos como ondas, que mesmo podendo possuir uma forma complicada, apresentam periodicidade espacial e temporal. Assim, ao invés de olharmos para a radiação como um todo, podemos estudá-la olhando para uma forma mais básica, as chamadas ondas planas harmônicas. As ondas planas harmônicas são consideradas como as componentes de Fourier do campo eletromagnético no espaço real. As equações de Maxwell para a eletrodinâmica, que são as equações que descrevem o comportamento do campo eletromagnético no espaço e no tempo, podem ser escritas avaliando somente as componentes de Fourier do campo eletromagnético. Esta mudança nos traz uma descrição mais simples e sem perda de informação física dos fenômenos.

A teoria eletromagnética descreve a radiação em termos dos campos elétrico e magnético, oscilando perpendicularmente um em relação ao outro, e em relação à direção de propagação em um dado meio. Aqui, vamos considerar a propagação da radiação no vácuo. Sabemos que o vácuo é homogêneo, ou seja, as propriedades físicas associadas a cada ponto do espaço são idênticas. O vácuo também é isotrópico, ou seja, suas propriedades físicas independem da direção e sentido em que avaliamos um fenômeno físico. No vácuo estamos livres de densidade de carga e corrente. Em óptica, o campo elétrico é definido como sendo o campo digno de atenção, ou seja, em uma descrição das propriedades ópticas de um material, nós geralmente utilizamos o campo elétrico, ou também chamado de campo óptico. Portanto, vamos tratar da propagação da radiação pela descrição do campo elétrico. A partir dessas considerações aplicadas às equações de Maxwell para as componentes de Fourier do campo elétrico, junto às equações constitutivas para os campos elétrico e magnético, chegamos à equação de onda para o campo elétrico senoidal no vácuo

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.1)$$

onde  $\nabla^2$  é o operador laplaciano. No vácuo o vetor de onda é  $k = \frac{\omega}{c}$ , onde  $\omega$  é a frequência

angular e  $c$  é a velocidade da radiação no vácuo. A equação 2.1 é conhecida como equação de onda de Helmholtz no vácuo. Esta equação descreve o comportamento das componentes de Fourier do campo elétrico associado à radiação eletromagnética que se propaga no vácuo. Além disso, o vetor de onda  $\mathbf{k}$  fornece a direção e sentido da propagação.

Vamos agora considerar a propagação da radiação, com frequência de oscilação  $\omega$ , do plano  $z = 0$  (localizado em  $\mathbf{r}_0 = (x, y, 0)$ ) até o plano  $z = cte$  (localizado em  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ), como mostrado na Figura 2. O vetor de onda  $\mathbf{k}$  está direcionado do plano  $z = 0$  para  $z = cte$ . Como dito, sendo o campo óptico periódico no tempo e espaço, podemos descrevê-lo pela transformada de Fourier, que nada mais é que sua decomposição no espaço de Fourier. Assim, as componentes do campo óptico no espaço de Fourier associada ao plano  $z = cte$  podem ser escritas como

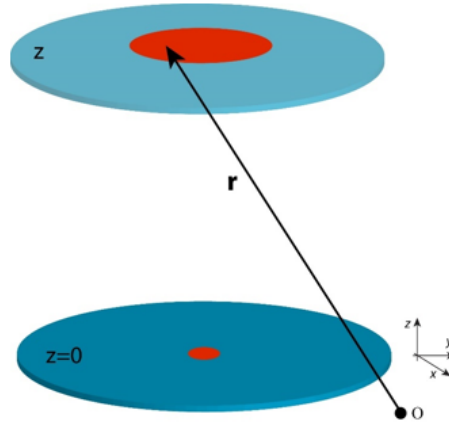


Figura 2 – Representação dos sistema de coordenadas, juntamente com os planos de emissão,  $z = 0$ , e incidência,  $z = cte$ , com distância  $\mathbf{r}$  da origem.

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy \quad (2.2)$$

também conhecidas como componentes de frequências espaciais, onde  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$  é o módulo do vetor de onda. O campo elétrico no plano  $z = cte$  é descrito pela transformada inversa de Fourier

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \quad (2.3)$$

Ao aplicarmos 2.3 em 2.1

$$(\nabla^2 + k^2) \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0. \quad (2.4)$$

Como o laplaciano está associado às coordenadas cartesianas, este pode ser diretamente aplicado no integrando. Além disso  $k^2$  é uma constante. Portanto,

$$\begin{aligned} \iint_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y &= 0, \\ \iint_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( -k_x^2 - k_y^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y &= 0. \end{aligned} \quad (2.5)$$

De  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ ,

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_z^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0. \quad (2.6)$$

Como  $e^{i[k_x x + k_y y]}$  é uma função oscilatória, a igualdade 2.6 somente é satisfeita se

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_z^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = 0. \quad (2.7)$$

Podemos facilmente verificar que a solução de 2.7 é dada por

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{\pm i[k_z z]}, \quad (2.8)$$

onde  $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$  vem da exigência da componente espectral no plano  $z = 0$  possuir esta forma. O sinal positivo na potência da exponencial indica a propagação no sentido positivo de  $z$ , e é esta direção que vamos analisar. Ao inserirmos 2.8 em 2.3

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y, \quad (2.9)$$

que é conhecida como representação espectral angular do campo óptico. Note que 2.9 nos fornece o campo óptico em  $z = cte$  uma vez que tenhamos as componentes espectrais em  $z = 0$ .

### 2.1.2 Perda de informação

Em 2.6 realizamos a substituição de uma quantidade identicamente negativa ( $-k_x^2 - k_y^2$ ) por uma em que há possibilidade de assumir valores positivos ( $-k^2 + k_z^2$ ). De outro modo, devemos avaliar que

$$k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} \quad (2.10)$$

ou seja, há possibilidade de  $k_z$  ser um número puramente imaginário. De forma mais precisa, para

$$k^2 \geq k_x^2 + k_y^2 \Rightarrow k_z \in Re \quad (2.11)$$

de modo que, para esta situação,  $\mathbf{E} \propto e^{i[k_x x + k_y y]} e^{i|k_z|z}$ , que são ondas planas, propagantes. Por outro lado,

$$k^2 < k_x^2 + k_y^2 \Rightarrow k_z \in Im \quad (2.12)$$

de modo que, para esta situação,  $\mathbf{E} \propto e^{i[k_x x + k_y y]} e^{-|k_z||z|}$ , que são as ondas evanescentes não propagantes. Portanto, uma parte das componentes espectrais são ondas propagantes, e a outra parte decai rapidamente com a posição ao longo da direção de propagação. A região em que as ondas evanescentes possuem uma amplitude considerável é conhecida como região de campo-próximo. A Figura 3 ilustra três componentes espectrais do campo óptico.  $k_1$  representa uma componente propagante, uma vez que está limitada ao interior do círculo de raio  $k = 2\pi/\lambda$  (este valor de  $k$  é mais geral que  $\omega/c$ , valendo não somente para o vácuo). Os vetores  $k_2$  e  $k_3$  indicam ondas evanescentes, pois possuem módulo maior que  $2\pi/\lambda$ . Note que  $k_2$  está mais próximo de  $2\pi/\lambda$  do que  $k_3$ , indicando que mesmo em regime de campo-próximo há ondas evanescentes que decaem mais lentamente que outras.

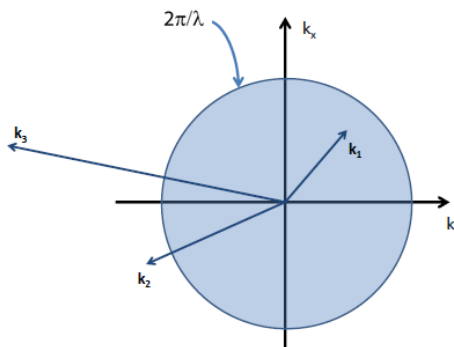


Figura 3 – Representação dos possíveis valores de  $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ , com o valor de  $\frac{2\pi}{\lambda}$  delimitando os valores para as ondas propagantes (interior do círculo), e as ondas evanescentes (exterior do círculo). Figura extraída da referência [7].

Para que o campo óptico seja identicamente representado por suas componentes de frequências espaciais, precisamos conhecê-las em sua totalidade, ou seja, precisamos da informação de cada componente espectral para conhecermos o campo óptico integralmente. Portanto, como um exemplo, ao medirmos o espalhamento de luz com um detector localizado em regime de campo-distante, não seríamos capazes de coletar toda a informação proveniente da fonte, independentemente da variação do ângulo e direção do detector.

### 2.1.3 O limite de difração

O limite de difração impõe a máxima resolução espacial, ou seja, a menor distância em que dois objetos podem estar para que sejam distinguíveis em um experimento óptico realizado em regime de campo distante. Historicamente há distintos critérios para estabelecer a resolução espacial máxima, porém todos os critérios têm como semelhança a premissa de que a limitação da resolução espacial está associada à perda de informação [8,9]. Como vimos anteriormente, cada componente do espectro de componentes de frequências espaciais carrega informação da fonte. Fazendo uso deste conhecimento vamos estabelecer

uma maneira alternativa para estimar a menor distância entre dois objetos para que sejam distinguíveis em experimentos ópticos realizados em regime de campo distante [10].

Vamos supor que a radiação detectada possua uma banda de possíveis valores de frequência espacial com distribuição Gaussiana de largura à meia altura  $\Delta k$  no espaço de Fourier. Neste caso, a distribuição de banda do campo óptico no espaço real será uma Gaussiana de largura à meia altura

$$\Delta r = \frac{1}{\Delta k}. \quad (2.13)$$

Se considerarmos o caso hipotético em que toda a informação propagante chega ao detector teremos  $\Delta k = 2\pi/\lambda$ , assim

$$\Delta r = \frac{\lambda}{2\pi}. \quad (2.14)$$

Note que 2.14 não possui qualquer limitação experimental, uma vez que tomamos  $\Delta k = 2\pi/\lambda$ , mas devemos considerá-las. A objetiva responsável por coletar a radiação que chega ao detector possui uma limitação dada pela abertura numérica  $NA$ , que define o quão ampla é a janela de detecção. Considerando esta limitação experimental, 2.14 toma a forma

$$\Delta r = \frac{\lambda}{2\pi NA}. \quad (2.15)$$

Precisamos agora associar  $\Delta r$  com a menor distância entre dois objetos para que eles sejam distinguíveis. Para isso devemos pensar em uma fonte puntual que emite ou espalha radiação. Como a fonte é puntual, sua distribuição espacial, associada a um referencial, é descrita no espaço real por uma função Delta de Dirac. Tomaremos então a espessura desta fonte (que no caso é um ponto no espaço real) como  $\Delta r' \rightarrow 0$ . Portanto, no espaço de Fourier  $\Delta k' \rightarrow \infty$ . Devemos agora supor que  $\Delta r' \equiv \Delta r$  e  $\Delta k' \equiv \Delta k$ , ou seja, que a informação da morfologia da fonte está contida na radiação emitida (de forma mais geral, essa é a função de espalhamento de ponto [11]). Porém, vimos que as ondas evanescentes possuem informação, mas que essa informação não é transportada até o detector, ou seja, na formação da imagem há diminuição de  $\Delta k'$ . Portanto,  $\Delta r'$  aumenta e veríamos uma imagem de espessura mensurável, mais precisamente um círculo de diâmetro  $\Delta r'$ . Ao usarmos este conceito para duas fontes puntuais emitindo radiação percebemos que, para que estas fontes sejam distinguíveis na formação da imagem, ou seja, para as imagens não se sobreporem, basta que elas estejam a uma distância maior ou igual a  $\Delta r'$ , medida a partir do centro dos círculos que representam as respectivas fontes. Logo, vamos assumir  $\Delta r$  como a menor distância para que dois objetos sejam distinguíveis em um experimento óptico.

Por outro lado, a função de espalhamento de ponto descreve o mapeamento de uma fonte, no plano objeto, ao plano imagem de um sistema óptico. Na prática, é medida a intensidade luminosa da luz no plano imagem. Para uma fonte puntual oscilando perpendicular ao eixo óptico, além de tomar a aproximação paraxial, a função de espalhamento de ponto paraxial apresenta a intensidade luminosa com simetria rotacional sobre o eixo óptico no plano imagem, além de um perfil de difração circular neste plano. O raio da região circular de maior intensidade denomina-se raio de Airy. [11]

O critério de resolução espacial de Abbe afirma que a menor distância para que dois objetos sejam distinguíveis em um sistema óptico é a distância tal que o máximo de intensidade da função de espalhamento de ponto paraxial coincida com o primeiro mínimo da função de ponto de espalhamento paraxial que descreve a intensidade luminosa da fonte vizinha, ou seja, exatamente o raio de Airy. [11]

Com o intuito de verificar a validade das suposições realizadas acima, comparamos o valor numérico da expressão 2.15 com o valor do limite de difração pelo critério de Abbe, que implica em  $\Delta r = \frac{0,61\lambda}{NA}$ , e verificamos que são semelhantes [8]. Esta validação implica na credibilidade da equação 2.13, que por sua vez nos conduz à afirmação de que se fôssemos capazes de aumentar  $\Delta k$  seríamos capazes de melhorar a resolução espacial em experimentos ópticos. As ondas evanescentes não são consideradas em  $\Delta k$ , pois não se propagam até o detector. Porém, se fosse possível a sua detecção, o valor de  $\Delta k$  aumentaria, aumentando a resolução espacial. A microscopia de campo-próximo é capaz de realizar este feito [12].

## 2.2 Teoria clássica para o espalhamento Raman

O momento de dipolo associado a duas cargas pontuais de sinais contrários, e de mesmo módulo, separadas por uma distância relativa  $\mathbf{d}$ , apontando da carga negativa para a positiva, é dado por

$$\mu = \mathbf{d}Q, \quad (2.16)$$

onde  $Q$  é o módulo da carga elétrica das partículas. A polarização de um dado material é a resultante dos momentos de dipolo de seus constituintes. Então, podemos escrever que a polarização de um dado material é dada por

$$\mathbf{P} = \sum_i \mu_i, \quad (2.17)$$

com a soma realizada sobre todos os momentos de dipolo associados aos constituintes do material. O material pode possuir uma polarização permanente, ou seja, este material estando livre de influências externas, possui resultante não nula para a soma de seus

dipolos elétricos. Entretanto, materiais que não apresentam polarização, ao interagir com um campo elétrico externo, podem passar a apresentá-la. A polarização induzida pode ocorrer por duas maneiras. Primeiro, por uma redistribuição das cargas elétricas do material. A segunda maneira vem do fato de que, materiais que possuem moléculas polares ordenadas aleatoriamente, passam a ter, com a aplicação de um campo elétrico externo, uma direção preferencial para seus dipolos elétricos. Para a situação em que o campo elétrico é suficientemente pequeno, o módulo da polarização induzida é linearmente proporcional ao módulo do campo elétrico incidente,

$$P_{ind} \propto E. \quad (2.18)$$

A direção e a amplitude da polarização são influenciadas pela suscetibilidade elétrica do material. A suscetibilidade elétrica carrega a informação do quão suscetível é o material para reorganizar suas cargas ou, como será o torque gerado nos dipolos permanentes, devido à interação com o campo elétrico externo.

A suscetibilidade elétrica é uma propriedade física que depende da distribuição eletrônica e, por isso, varia de material para material. A suscetibilidade elétrica de um material normalmente é anisotrópica, além de permitir produzir momentos de dipolo induzidos com direções distintas ao do campo elétrico incidente. Portanto, o objeto matemático usado para descrever a suscetibilidade elétrica é o tensor. Podemos então escrever a polarização induzida através da seguinte igualdade,

$$\mathbf{P}_{ind} = \overset{\leftrightarrow}{\chi} \mathbf{E}. \quad (2.19)$$

Os constituintes do material que interagem com a radiação estão sempre em movimento. Esta dinâmica possui periodicidade, tanto para a radiação, quanto para os constituintes da matéria. Portanto, impõe-se a elas uma descrição ondulatória. Para esta situação mais geral, podemos escrever a amplitude da polarização induzida como

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{k}, \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{a}) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.20)$$

A amplitude da polarização induzida é uma função do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , que nos dá informação sobre o momento, e da frequência  $\omega$ , que nos dá informação sobre a energia. Essas são as mesmas grandezas associadas à amplitude do campo elétrico,  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ , indicando a influência do campo elétrico sobre a polarização induzida.  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$  também possui dependência com  $\mathbf{k}$  e  $\omega$ . Note ainda que  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$  possui dependência com a amplitude da oscilação,  $\mathbf{a}$ , que é a amplitude de oscilação do deslocamento atômico, dado em 2.16, e que agora é uma função da posição e do tempo,  $\mathbf{d}(\mathbf{r}, t)$ . A amplitude de oscilação do deslocamento atômico carrega a informação da energia e momento associados ao modo de vibração do material

antes da interação com a radiação, sendo uma função do vetor de onda associado ao modo de vibração do material, e à frequência desse modo de vibração, ou seja,  $\mathbf{a}(\mathbf{q}, \omega_0)$ .

Para temperaturas que o deslocamento atômico seja muito menor que a constante de rede, as vibrações naturais são pequenas comparadas à dimensão da zona de Brillouin [13]. Com isso, podemos expandir  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{a})$  em uma série de Taylor nos módulos das amplitudes,  $a(\mathbf{q}, \omega_0)$ , do deslocamento atômico,  $d(\mathbf{r}, t)$ ,

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}(\mathbf{k}, \omega, a) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) + \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.21)$$

onde  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0)$  é o tensor suscetibilidade elétrica do material sem qualquer influência do deslocamento atômico. Além disso,  $\left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t)$  representa uma suscetibilidade elétrica alterada devido às vibrações naturais da rede [13]. Ao aplicarmos 2.21 em 2.20 temos

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) &= \left\{ \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) + \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) \right\} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \\ &= \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \end{aligned} \quad (2.22)$$

A polarização induzida pode então ser escrita por uma soma de polarizações independentes, dada por

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}_o(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}_a(\mathbf{r}, t), \quad (2.23)$$

onde

$$\mathbf{p}_o(\mathbf{r}, t) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (2.24)$$

diz respeito à radiação espalhada com a mesma frequência e vetor de onda da radiação incidente, conhecido como espalhamento Rayleigh. Por outro lado,

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_a(\mathbf{r}, t) &= \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 a(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \frac{\mathbf{P}'_a}{2} \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega - \omega_0) t] + \frac{\mathbf{P}'_a}{2} \cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega + \omega_0) t] \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde

$$\mathbf{p}'_a = \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) a(\mathbf{q}, \omega_0) \quad (2.26)$$

determina a amplitude. Assim, a suscetibilidade elétrica alterada devido às vibrações naturais da rede produz, na interação matéria-radiação, duas distintas polarizações. Esta distinção está, obviamente, relacionada ao vetor de onda e frequência, como pode ser visto na igualdade 2.25. Portanto, há duas possibilidades de espalhamento. A radiação espalhada com frequência e vetor de onda menores que da radiação incidente (espalhamento Raman *Stokes*), e a radiação espalhada com frequência e vetor de onda maiores que da radiação incidente (espalhamento Raman *anti – Stokes*).

Dadas as polarizações inicial e final, além da especificação da direção do espalhamento, determina-se a intensidade do sinal Raman pela média temporal da potência irradiada em um ângulo sólido associado à direção especificada [13]. Portanto, podemos afirmar que a intensidade do espalhamento Raman *Stokes* (análogo para *anti – Stokes*) será proporcional à

$$I_R \propto |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \mathbf{p}_a(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.27)$$

onde  $\hat{\mathbf{e}}_s$  define a direção da polarização da radiação espalhada. Por estar associada à média temporal, podemos ainda escrever

$$\begin{aligned} I_R &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \right|^2 \\ &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2 \\ &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2, \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde  $\hat{\mathbf{e}}_i$  define a direção da polarização da radiação incidente, e  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R$  é o tensor de polarizabilidade Raman, dado por  $\left[ \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial a(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 d(\mathbf{r}, t)$ . Ou seja, a origem (ou causa) do fenômeno de espalhamento Raman são os modos de vibração naturais do material. A partir das equações 2.28, 2.26 e 2.20 definimos o dipolo Raman

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega_s) = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.29)$$

onde  $\omega_s$  e  $\omega$  são as frequências da radiação espalhada e incidente, respectivamente. Os valores do tensor de polarizabilidade Raman, para distintos materiais, podem ser encontrados na referência [14].

## 2.3 Descrição do campo espalhado

### 2.3.1 Formalismo matemático

Vamos considerar a equação diferencial inhomogênea

$$\mathcal{L}\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{N}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

$\mathcal{L}$  é um operador linear que atua no campo vetorial  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ . Este campo vetorial representa a função resposta do sistema, e nosso objetivo aqui é conhecermos esta função. O campo vetorial  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$  representa a função fonte, ou seja, uma função que descreve a fonte, e será tomada como conhecida. O estudo das equações diferenciais inhomogêneas nos afirma que a solução geral da equação 2.30 é obtida ao somarmos a solução geral da equação diferencial homogênea (tomando  $\mathbf{N}(\mathbf{r}) = 0$ , com solução conhecida  $\mathbf{M}_0$ ), com uma solução particular da equação diferencial inhomogênea.

A arbitrariedade da solução particular nos conduz à reduzirmos a função fonte,  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$ , em uma função delta de Dirac, ou seja, a resposta será devido a uma fonte puntual localizada em  $\mathbf{r}'$

$$\mathcal{L} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.31)$$

onde  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  é a função resposta associada à fonte puntual, conhecida como função de Green diádica, que depende tanto da localização de onde estamos avaliando a resposta, quanto da localização da fonte puntual.  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$  é a unidade diádica. A equação 2.31 indica que uma função vetorial associada à fonte puntual em uma determinada posição  $\mathbf{r}'$  pode gerar uma função vetorial resposta em  $\mathbf{r}$  contendo as três componentes  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{z}}$ . A primeira solução de 2.31 aplicada em física, tomando uma forma discreta, foi realizada por Dyson [15], [16].

Vamos assumir que  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  é conhecida, ou seja, conhecemos a solução da equação 2.31. Portanto, ao multiplicarmos ambos os lados da igualdade 2.31 por  $\mathbf{N}(\mathbf{r}')$ , e integrarmos sobre um volume  $\mathcal{V}$  que contenha todo o domínio de  $\mathbf{N}(\mathbf{r}')$  teremos

$$\int_{\mathcal{V}} \mathcal{L} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{N}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}' = \int_{\mathcal{V}} \mathbf{N}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathcal{V}'. \quad (2.32)$$

Pela propriedade da função delta de Dirac,

$$\int_{\mathcal{V}} \mathcal{L} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{N}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}' = \mathbf{N}(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Ao fazermos uso da igualdade 2.30, podemos escrever

$$\int_{\mathcal{V}} \mathcal{L} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{N}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}' = \mathcal{L}\mathbf{M}(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Tomando o integrando como uma função bem comportada,

$$\mathcal{L} \int_{\mathcal{V}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{N}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}' = \mathcal{L}\mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

ou ainda,

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{V}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{N}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}'. \quad (2.36)$$

Com o intuito de evitar complicações e restrições para a equação 2.36 devido à função delta de Dirac, a função vetorial resposta  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  será avaliada fora do domínio de  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$  [17], [18]. Esta restrição não impede nossos propósitos, uma vez que estamos em busca da forma do campo elétrico espalhado pelos dipolos Raman em uma região do espaço que não contém a amostra estudada.

### 2.3.2 A forma da função de Green

Nosso objetivo nesta seção é determinar qual é a forma do potencial vetor, ou potencial escalar, localizado em  $\mathbf{r}$  devido a uma fonte emissora de radiação localizada em  $\mathbf{r}'$ . Sabemos que a radiação eletromagnética pode ser entendida como a oscilação dos campos elétrico e magnético. Portanto, esses campos são harmônicos temporais, ou seja, podemos usar funções senos e cossenos para descrevê-los ao longo do tempo. Para uma radiação monocromática teremos

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} \right\}, \quad (2.37)$$

onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$  é a amplitude de oscilação do campo elétrico. A amplitude é tomada como sendo um número complexo. É uma convenção usarmos a amplitude complexa para tratarmos dos campos harmônicos. Além disso, estamos tomando o caso geral em que as amplitudes possuem dependência com a posição e, obviamente, com a frequência  $\omega$ . Assim, as equações de Maxwell assumem uma nova estrutura, sendo caracterizadas pela frequência de oscilação  $\omega$  [10].

A partir das equações de Maxwell, com a forma citada acima, pode-se chegar às equações de onda vetoriais inhomogêneas para os campos elétrico e magnético [19], sendo as soluções dessas equações a descrição da propagação de uma onda eletromagnética. Para o domínio no infinito, ou seja, para a radiação propagando-se da fonte ao infinito, e indo a zero neste limite, alguns métodos são conhecidos [19]. Uma forma bastante utilizada é o uso dos potenciais vetor e escalar. Ao fazer uso das conhecidas relações entre os potenciais e os respectivos campos nas equações de Maxwell [10], além da condição de calibre de Lorentz

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0\mu\varepsilon_0\varepsilon\phi(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

onde  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  é o potencial vetor, e  $\phi(\mathbf{r})$  é o potencial escalar, chegamos à equação de Helmholtz vetorial inhomogênea para o potencial vetor associada à radiação monocromática, dada por

$$[\nabla^2 + k^2] \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu\mu_0\mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

para uma distribuição de corrente,  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ , ou,

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2.40)$$

para o potencial eletrostático escalar associado à uma distribuição de carga  $\rho(r)$ . As equações 2.39 e 2.40 são equações de onda de Helmholtz inhomogêneas, com  $k^2 \equiv \omega^2\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0$ .

Note que 2.39 e 2.40 são equações semelhantes, e podem ser classificadas como

$$[\nabla^2 + k^2] f(r) = -g(r), \quad (2.41)$$

que são as equações de onda de Helmholtz, onde  $[\nabla^2 + k^2]$  é o operador de Helmholtz,  $f(r)$  é a função resposta (análoga à  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ ), e  $g(r)$  é a função fonte (análoga à  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$ ). Assim, para uma fonte puntual de carga ou corrente, descrita pela função delta de Dirac, a função resposta é a função de Green, e 2.41 toma a forma

$$[\nabla^2 + k^2] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.42)$$

onde novamente tomamos a fonte localizada em  $\mathbf{r}'$ , e avaliamos a função resposta em  $\mathbf{r}$ . Como discutido, a condição  $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$  satisfaz as condições que estudamos em nosso sistema, além de deixar a equação de Helmholtz 2.42 na forma homogênea. Uma vez que estamos tratando de uma carga ou corrente puntuais, e além disso estamos tomando o meio de propagação homogêneo (suposição tomada para a forma usada das equações de Maxwell), não devemos esperar que  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  possua dependência angular. Por outro lado, temos ciência que as intensidades dos campos elétrico e magnético (ou seus potenciais) diminuem com o aumento da distância entre a fonte e o ponto avaliado para a resposta. Assim, considerando apenas a dependência com a distância à fonte,  $R$ , a equação de onda de Helmholtz assume a forma,

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left[ R^2 \frac{dG_0(R, 0)}{dR} \right] + k^2 G_0(R, 0) = -\frac{\delta(R - 0)}{4\pi R^2}, \quad (2.43)$$

com  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . Devemos salientar que o fator  $\frac{1}{4\pi R^2}$  satisfaz a igualdade

$$\int_V \delta(r - r') dV = 1, \quad (2.44)$$

com  $V$  excluindo a fonte. A equação 2.43 em sua forma homogênea, para  $R \neq 0$ , é a equação de Bessel esférica de ordem zero. Sabemos que no infinito a radiação deve ir a zero. Portanto, a função de Green que buscamos deve ser proporcional à função de Hankel esférica do primeiro tipo de ordem zero [19], ou seja,

$$G_0(R, 0) = u \left( \frac{e^{ikR}}{ikR} \right). \quad (2.45)$$

Devemos determinar a constante  $u$ . Para este objetivo vamos integrar sobre um volume esférico centrado na fonte, e de raio  $b$ , a igualdade 2.43,

$$4\pi R^2 \left. \frac{dG_0(R, 0)}{dR} \right|_{R=b} + k^2 \int_0^b G_0(R, 0) 4\pi R^2 dR = -1. \quad (2.46)$$

Inserindo 2.45 em 2.46, além de tomar o limite  $b \rightarrow 0$ , obtemos  $u = \frac{ik}{4\pi}$ . Assim, a função de Green para as condições de contorno comentadas é dada por

$$G_0(R) = \frac{e^{ikR}}{4\pi R}, \quad (2.47)$$

que descreve uma onda que se propaga da fonte em  $\mathbf{r}'$  até o ponto  $\mathbf{r}$ .

Por fim, ao compararmos a equação 2.30 com 2.39, de 2.36 podemos também escrever a solução particular para 2.39

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu\mu_0 \int_{\mathcal{V}} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}'. \quad (2.48)$$

com a função de Green em 2.48 sendo dada por 2.47. A equação 2.48 nos fornece o potencial vetor, em um dado ponto  $\mathbf{r}$ , gerado por uma corrente elétrica compreendida ao longo do volume  $\mathcal{V}'$ .

### 2.3.3 Função de Green diádica

Até agora na descrição da função de Green estamos considerando fontes pontuais, tomando a distribuição espacial da fonte como uma grandeza escalar, necessitando assim de uma função escalar para descrevê-la. Entretanto, sabemos da teoria eletromagnética que em alguns casos é preciso descrever as fontes na linguagem das funções vetoriais. Por exemplo, um dipolo elétrico oscilante em um determinado ponto do espaço deve ser descrito na linguagem vetorial. Obviamente, o campo criado em um determinado ponto do espaço por esse dipolo elétrico também deve ser descrito na linguagem vetorial. Assim, precisamos relacionar dois objetos que são descritos pela linguagem das funções vetoriais. Isto pode ser feito por meio das funções diádicas.

Vamos considerar um elemento infinitesimal de corrente em uma direção qualquer  $\hat{n}$ , localizado na posição  $\mathbf{r}'$ . Sua direção pode ser decomposta nas três direções do sistema de coordenadas, como mostrado na Figura 4. Esta corrente infinitesimal pode ser descrita por uma relação com a delta de Dirac,  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , dada por [19]

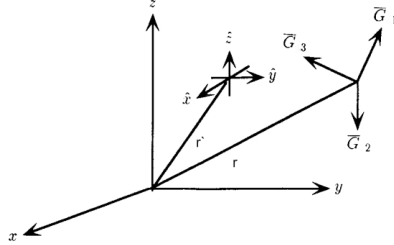


Figura 4 – Sistema de referência ilustrando a corrente infinitesimal,  $\mathbf{j}$ , localizada em  $\mathbf{r}'$ . O deslocamento da corrente infinitesimal é decomposto nas três direções,  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ . Cada uma destas componentes pode, a princípio, gerar um campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , ou, se tratando de fontes pontuais, funções de Green vetoriais,  $\mathbf{G}_1$ ,  $\mathbf{G}_2$ ,  $\mathbf{G}_3$ , localizadas em  $\mathbf{r}$ . A direção do campo resposta depende da direção da fonte, justificando o uso da função de Green diádica. Figura extraída e modificada da referência [19].

$$-i\omega\mu\mu_0\mathbf{j}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{n}. \quad (2.49)$$

Motivados pela igualdade 2.49, associamos funções de Green vetoriais, avaliadas na posição  $\mathbf{r}$ , a cada uma das componentes da corrente elétrica infinitesimal. Para entender a linguagem diádica vamos primeiro escrever uma função de Green vetorial, avaliada em  $\mathbf{r}$ , associada à fonte localizada em  $\mathbf{r}'$  com a forma

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 G_i \hat{x}_i, \quad (2.50)$$

com  $G_i (i = 1, 2, 3)$ , denotando as três magnitudes das três respectivas componentes,  $\hat{x}_1 = \hat{x}$ ,  $\hat{x}_2 = \hat{y}$ ,  $\hat{x}_3 = \hat{z}$ . Agora, devemos perceber que cada componente da corrente infinitesimal pode produzir no espaço um campo, ou uma função de Green vetorial, como a descrita na igualdade 2.50. Uma forma compacta de escrevermos todas essas possibilidades é pela linguagem diádica, dada por

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{G}_j \hat{x}_j = \sum_i^3 \sum_j^3 G_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j, \quad (2.51)$$

com  $j = 1, 2, 3$  denotando as três componentes da fonte. Assim,  $G_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j$  é a  $i$ -ésima componente da função de Green vetorial com respeito à  $j$ -ésima componente da fonte, ou seja, a função de Green diádica relaciona cada componente da fonte com as três

possibilidades de componentes do campo no espaço tridimensional. É importante salientar que, em geral

$$\hat{x}_i \hat{x}_j \neq \hat{x}_j \hat{x}_i. \quad (2.52)$$

Por outro lado, da teoria eletromagnética, sabemos que o campo elétrico pode ser escrito como uma combinação dos potenciais vetor e escalar, dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = [i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - (\nabla \phi(r))]. \quad (2.53)$$

Vale a pena ressaltarmos que no primeiro termo do lado direito da igualdade em 2.53 temos que o campo elétrico possui a mesma direção e sentido da fonte de corrente, via igualdade 2.48.

Pela condição de calibre de Lorentz 2.38, podemos reescrever 2.53 como,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \left[ 1 + \frac{\nabla \nabla \cdot}{k^2} \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (2.54)$$

Conhecemos a expressão para o potencial vetor, 2.48. Ao inserirmos nesta expressão do potencial vetor o termo para uma corrente infinitesimal, expressa em 2.49, obtemos

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\omega} G_i^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_i, \quad (2.55)$$

onde, mais uma vez, devemos notar que a direção do potencial vetor é uma consequência da direção da corrente infinitesimal. Além disso, mudamos a notação dos índices. Zero no sobre índice denota que estamos lidando com a função de Green escalar para o espaço livre, 2.47, e o sub índice  $i$  indica uma das direções espaciais. Assim, ao inserirmos 2.55 em 2.54, além de usarmos a associação do campo elétrico à função de Green vetorial, já que estamos tratando de uma fonte puntual de corrente, obtemos

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[ 1 + \frac{\nabla \nabla \cdot}{k^2} \right] G_i^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_i. \quad (2.56)$$

De acordo com a linguagem diádica, igualdade 2.51, podemos escrever a função de Green diádica, a partir de 2.56, de forma a incluir todas as componentes [20], como

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}} = \sum_{i=1}^3 \left[ 1 + \frac{\nabla \nabla \cdot}{k^2} \right] G_{ii}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_i \hat{x}_i, \quad (2.57)$$

onde fizemos  $i = j$ , pois a igualdade 2.55 impõe que a direção associada à fonte será a mesma do potencial vetor, que por sua vez tem uma relação direta com a direção do campo elétrico, ou função de Green vetorial, via igualdade 2.54. Definindo

$$\sum_{i=1}^3 \hat{x}_i \hat{x}_i = \overleftrightarrow{\mathbf{I}}, \quad (2.58)$$

podemos reescrever 2.57 na forma

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[ 1 + \frac{\nabla \nabla \cdot}{k^2} \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\mathbf{I}}. \quad (2.59)$$

Definindo  $\nabla \cdot [G_0 \overleftrightarrow{\mathbf{I}}] = \nabla G_0$  [20] temos

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[ \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{\nabla \nabla}{k^2} \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.60)$$

A equação 2.60 nos fornece a função de Green diádica a partir da função de Green escalar, a qual já conhecemos a forma explícita (equação 2.47). Tomando uma onda propagante de  $\mathbf{r}'$  a  $\mathbf{r}$  temos

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[ \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{\nabla \nabla}{k^2} \right] \frac{e^{ikR}}{4\pi R}, \quad (2.61)$$

onde,  $R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$ .

A função  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é bem comportada. Assim, as derivadas parciais podem ser feitas em ordem invertida, ou seja, como um exemplo

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}. \quad (2.62)$$

Além disso, pela forma de  $R$  podemos afirmar que

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial x} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \frac{\partial^2}{\partial y \partial y} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \frac{\partial^2}{\partial z \partial z} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.63)$$

possuem a mesma forma. Portanto, pelas simetrias 2.62 e 2.63 podemos calcular somente  $\frac{\partial^2}{\partial x \partial x} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  e  $\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  e aplicar o resultado para todas as outras componentes, e com isso obter a forma explícita de  $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ .

Agora definimos a notação matricial

$$\mathbf{R}\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \overline{xx} & \overline{xy} & \overline{xz} \\ \overline{yx} & \overline{yy} & \overline{yz} \\ \overline{zx} & \overline{zy} & \overline{zz} \end{bmatrix}, \quad (2.64)$$

onde as entradas desta matriz são os produtos entre as respectivas diferenças das coordenadas da fonte e do ponto onde avaliamos o campo elétrico. Por exemplo,  $\overline{zy} = (z - z')(y - y')$ . Além disso, podemos também definir

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \end{bmatrix}, \quad (2.65)$$

sendo os termos da diagonal os vetores unitários referentes às direções da fonte e do campo espalhado, respectivamente.

Podemos organizar a forma explícita de 2.61 para incluir todas as componentes, utilizando 2.64 e 2.65, para obter

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[ \left( 1 + \frac{ikR - 1}{k^2 R^2} \right) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \left( \frac{3 - 3ikR - k^2 R^2}{k^2 R^2} \right) \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right], \end{aligned} \quad (2.66)$$

que é a forma explícita da função de Green diádica associada ao campo elétrico.

O método apresentado na seção 2.3.1 pode então ser usado para acharmos a solução da equação de onda vetorial inhomogênea para o campo elétrico, dada por

$$(\nabla \times \nabla \times - k^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}'), \quad (2.67)$$

com a solução nos dando o campo elétrico na posição  $\mathbf{r}$ , proveniente de uma fonte localizada em  $\mathbf{r}'$ . Como, em uma descrição mais ampla, as distintas direções de distribuição desta fonte podem gerar campos elétricos no espaço em distintas direções, devemos usar a linguagem diádica. Esta configuração é ilustrada na Figura 5. O campo elétrico, de acordo com este formalismo, será dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_{\mathcal{V}'} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d\mathcal{V}', \quad (2.68)$$

Esta solução nos dá o campo elétrico pela soma contínua no volume  $\mathcal{V}'$  do produto de fontes pontuais, que constituem este volume, com suas respectivas funções de Green diádicas, que por sua vez, são dadas pela igualdade 2.66. Vale ressaltar que não avaliamos  $\mathbf{r}$  no domínio de  $\mathcal{V}'$ .

### 2.3.4 Função de Green diádica em regime de campo próximo

A equação 2.66

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[ \left( 1 + \frac{i}{kR} - \frac{1}{k^2 R^2} \right) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \left( \frac{3}{k^2 R^2} - \frac{3i}{kR} - 1 \right) \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right], \quad (2.69)$$

deve ser analisada para o regime de campo próximo. Sabemos que os seguintes parâmetros que contribuem na caracterização do movimento ondulatório se relacionam como

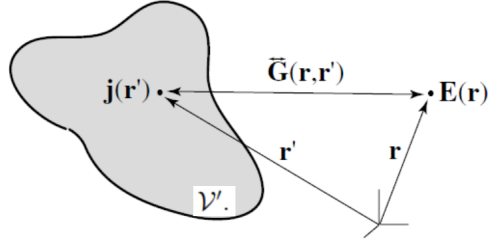


Figura 5 – Ilustração da função de Green diádica que relaciona uma fonte pontual  $\mathbf{j}$  em  $\mathbf{r}'$ , com o campo resposta  $\mathbf{E}$  gerado em  $\mathbf{r}$ . A direção do campo resposta depende da direção da fonte, justificando o uso da função de Green diádica. Figura extraída da referência [10].

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.70)$$

de modo que em 2.69

$$kR \propto \frac{R}{\lambda}. \quad (2.71)$$

Em regime de campo próximo  $\lambda \gg R$ , e com isso os termos  $(kR)^{-2}$  em 2.69 são dominantes. Portanto, a função de Green diádica na forma explícita para o regime de campo próximo é dada por

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[ \left( -\frac{1}{k^2 R^2} \right) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \left( \frac{3}{k^2 R^2} \right) \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right]. \quad (2.72)$$

Inserindo a equação 2.72 em 2.68, determinamos o campo elétrico em regime de campo próximo. O nosso objetivo posterior à determinação do campo elétrico é avaliar a intensidade do sinal, que por sua vez é determinada pelo ensemble do produto escalar entre os campos elétricos espalhados [10]

$$S(\mathbf{r}; \omega_s) = \langle \mathbf{E}^{s*}(\mathbf{r}, \omega_s) \cdot \mathbf{E}^s(\mathbf{r}, \omega_s) \rangle, \quad (2.73)$$

onde  $\omega_s$  é a frequência angular do campo elétrico espalhado. Assim, é fácil verificar que a exponencial em 2.72 desaparecerá na determinação da intensidade do sinal.

### 2.3.5 O campo elétrico em espalhamento Raman

O momento de dipolo,  $\mu(\mathbf{r}', \omega)$ , é a função que descreve um dipolo elétrico localizado em  $\mathbf{r}'$  com oscilação de frequência  $\omega$ , possuindo a seguinte relação com a corrente elétrica [10]

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}') = -i\omega\mu(\mathbf{r}', \omega)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.74)$$

Ao inserirmos 2.74 em 2.68 temos

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2 \mu_0 \mu \int_{\mathcal{V}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathcal{V}'. \quad (2.75)$$

Da propriedade da função delta de Dirac

$$f(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{V}} f(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathcal{V}', \quad (2.76)$$

além da igualdade  $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$ , tomando  $\mu \rightarrow 1$  no espaço livre, podemos reescrever 2.75

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu(\mathbf{r}', \omega), \quad (2.77)$$

que é o campo elétrico em  $\mathbf{r}$  devido ao dipolo elétrico em  $\mathbf{r}'$ .

Quando o dipolo responsável pelo campo elétrico em  $\mathbf{r}$  é devido ao dipolo Raman induzido no material, o campo elétrico é dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_s) = \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s), \quad (2.78)$$

com  $\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s)$  sendo o dipolo Raman induzido. Porém, da equação 2.29

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.79)$$

Inserindo 2.79 em 2.78 temos

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_s) = \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.80)$$

Ao integrarmos sobre todo o volume do material chegamos à forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_s) = \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \int_{\mathcal{V}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathcal{V}'. \quad (2.81)$$

Diferentemente da igualdade 2.77, na igualdade 2.81 o campo elétrico é devido a uma fonte não puntual. A polarização de um dipolo Raman induzido é dada pelo produto  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$ . A forma do campo elétrico em  $\mathbf{r}$  devido ao dipolo em  $\mathbf{r}'$  é dada pelo produto  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$ . E, a menos de constantes, o campo elétrico espalhado por uma fonte não puntual é dada pela integral de volume sobre todo o domínio do meio espalhador. Devemos então entender a igualdade 2.81 como o campo elétrico resultante espalhado na posição  $\mathbf{r}$  devido a dipolos Raman induzidos na fonte, que por sua vez, ocorrem pela interação da fonte com o campo elétrico incidente em  $\mathbf{r}'$ . Enfim, a equação 2.81 é a forma do campo elétrico para o espalhamento Raman.

## 2.4 Efeitos de Interferência em Espectroscopia Raman de Campo Próximo

É de extrema importância entendermos os efeitos de interferência para que possamos entender os resultados do nosso trabalho. Com o intuito de elucidar os efeitos de interferência, vamos supor a seguinte situação: quatro dipolos Raman induzidos, localizados sobre o plano  $(x, y)$  em  $(1,0,0)$ ,  $(-1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$  e  $(0,-1,0)$ , estão emitindo radiação. Vamos analisar o efeito de interferência dos campos elétricos, provenientes destes quatro dipolos, em um ponto sobre o eixo  $z$ ,  $(0, 0, z)$ , em regime de campo próximo.

No capítulo de Introdução discutimos que, em regime de campo próximo, a radiação espalhada possui correlação. Essa afirmação se faz verdadeira, em um experimento de espectroscopia Raman de campo-próximo, pelo fato da proximidade do ápice da nanoantena na amostra selecionar o sinal proveniente de uma região com dimensões comparáveis ao do próprio comprimento de correlação estimado para um material, como o grafeno por exemplo. Assim, vamos supor que os quatro dipolos Raman do nosso exemplo se encontram no interior desta região. Além disso, os quatro dipolos estão a uma mesma distância do ponto em que avaliaremos o campo elétrico espalhado resultante. Portanto, não precisaremos nos preocupar com qualquer diferença de fase entre as radiações incidentes sobre o ponto  $(0, 0, z)$ , provenientes dos quatro dipolos Raman.

A equação 2.80 nos fornece o campo elétrico devido ao dipolo Raman. Inserindo 2.72 em 2.80

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[ \left( -\frac{1}{k^2 R^2} \right) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \left( \frac{3}{k^2 R^2} \right) \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right] \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.82)$$

Descartaremos  $e^{ikR}$  pelo motivo já citado de que este termo não contribuirá para a intensidade do sinal e, além disso, pela simetria do problema, este termo é igual para os quatro dipolos. Descartaremos também o termo  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ . Este descarte se justifica pelo fato deste termo estar diretamente relacionado com o potencial vetor, equação 2.53. Vimos que o potencial vetor possui mesma direção e sentido da fonte, equação 2.48. Assim, a componente do campo elétrico relacionada a este termo, como está na igualdade 2.82, possui a mesma direção e sentido da fonte. Como aqui estamos avaliando as fontes que oscilam no plano  $(x, y)$ , e a resultante do campo elétrico espalhado em  $(0, 0, z)$ , não devemos esperar que este termo tenha alguma contribuição. Assim, podemos escrever

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \frac{3}{4\pi k^2 R^5} \left[ \mathbf{R}\mathbf{R} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right]. \quad (2.83)$$

Pela simetria do problema, o termo fora das chaves em 2.83 será igual para os quatro dipolos. Portanto, iremos negligenciá-lo daqui pra frente em nossa análise, de modo que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{R}\mathbf{R} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.84)$$

Uma vez que esta tese trata do estudo do grafeno, os tensores polarizabilidade Raman para os distintos modos de vibração são dados por [1]

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G (E_{2g1}) &= \alpha^G \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G (E_{2g2}) &= \alpha^G \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^{D,G'} (A_1) &= \alpha^{D,G'} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (2.85)$$

e iremos analisar a interferência em  $(0, 0, z)$  para estes três modos. Novamente vamos negligenciar as constantes.

O laser usado em experimento possui polarização radial pois, ao ser focalizado no ápice da nanoestrutura, deve possuir componente do campo elétrico intenso ao longo do eixo principal da nanoestrutura [1]. Assim, ao interagir primeiramente com a amostra (TS), possibilita que cada dipolo seja excitado por uma componente do campo elétrico incidente de acordo com suas respectivas posições sobre o plano  $(x, y)$ . Negligenciando as constantes, temos que

$$E_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, E_{-x} = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, E_y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, E_{-y} = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.86)$$

A letra a) da Figura 6 ilustra, em setas verdes, as componentes do campo elétrico incidente sobre o grafeno. Estas componentes podem ser provenientes da radiação emitida pelo dipolo induzido (representado por  $\otimes$ ) na antena (círculo amarelo), devido às interações ST e TST. Outra possibilidade são as setas verdes como componentes do campo elétrico da radiação ao interagir primeiramente com a amostra, o que ocorre na interação TS.

O laser interage com a amostra, induzindo os dipolos Raman, que por sua vez geram campos elétricos que se propagam até a antena. O produto  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^R \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$  nos fornece os dipolos Raman induzidos no plano do grafeno, representadas por setas vermelhas na Figura 6. Note a distinção entre os dipolos Raman, em uma mesma localidade, para as distintas simetrias, letras b), c) e d). da Figura 6.

Vale ainda ressaltar que em 2.64 as entradas da matriz  $\mathbf{R}\mathbf{R}$ , como já discutido, indicam os produtos entre as respectivas diferenças das coordenadas da fonte e do ponto onde avaliamos o campo elétrico.

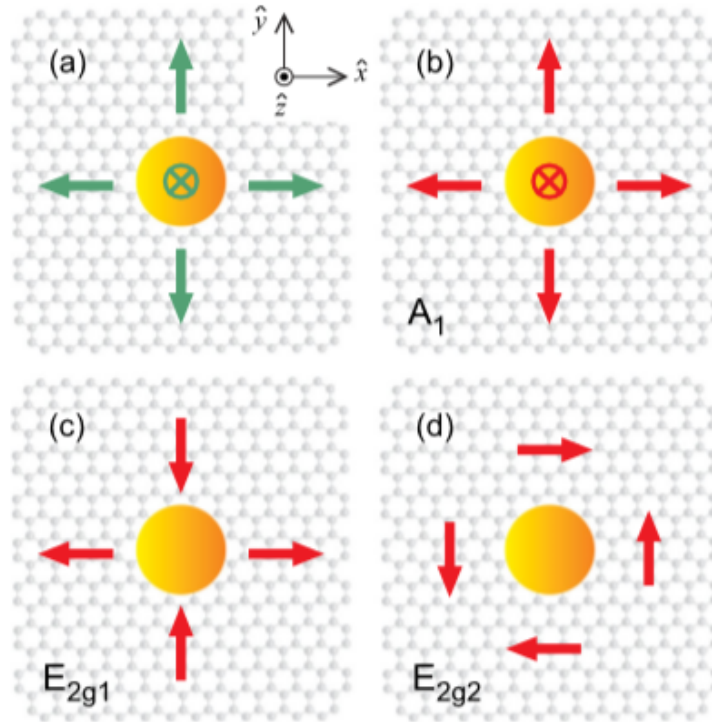


Figura 6 – Representação da antena (círculo amarelo) com o dipolo induzido (representado por  $\otimes$ ), e as componentes do campo elétrico incidente na amostra (setas verdes), além da amostra de grafeno. Os dipolos Raman induzidos no plano do grafeno são representados por setas vermelhas. Figura extraída e adaptada da referência [1].

Podemos agora fazer nossa análise com o uso das equações 2.64, 2.84, 2.85 e 2.86.

-Modo  $A_1$

Dipolo Raman em (1,0,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -z \\ 0 & 0 & 0 \\ -z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -z \end{bmatrix}. \quad (2.87)$$

Dipolo Raman em (-1,0,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & z \\ 0 & 0 & 0 \\ z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ -z \end{bmatrix}. \quad (2.88)$$

Dipolo Raman em (0,1,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -z \\ 0 & -z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -z \end{bmatrix}, \quad (2.89)$$

Dipolo Raman em (0,-1,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & z \\ 0 & z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ -z \end{bmatrix}, \quad (2.90)$$

portanto, ao somarmos 2.87, 2.88, 2.89 e 2.90, vemos claramente que as componentes de campo elétrico provenientes dos dipolos Raman induzidos no plano do grafeno, associados ao modo de vibração com simetria  $A_1$ , possuem interferência construtiva em  $(0, 0, z)$ .

-Modo  $E_{2g1}$

Dipolo Raman em (1,0,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -z \\ 0 & 0 & 0 \\ -z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -z \end{bmatrix}. \quad (2.91)$$

Dipolo Raman em (-1,0,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & z \\ 0 & 0 & 0 \\ z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ -z \end{bmatrix}. \quad (2.92)$$

Dipolo Raman em (0,1,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -z \\ 0 & -z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ z \end{bmatrix}, \quad (2.93)$$

Dipolo Raman em (0,-1,0)

$$\mathbf{E}(0, 0, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & z \\ 0 & z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ z \end{bmatrix}, \quad (2.94)$$

portanto, ao somarmos 2.91, 2.92, 2.93 e 2.94, vemos claramente que as componentes de campo elétrico provenientes dos dipolos Raman induzidos no plano do grafeno, associados ao modo de vibração com simetria  $E_{2g1}$ , sofrem interferência destrutiva em  $(0, 0, z)$ .

-Modo  $E_{2g2}$

Dipolo Raman em (1,0,0)

$$\mathbf{E}(0,0,z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -z \\ 0 & 0 & 0 \\ -z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.95)$$

Dipolo Raman em (-1,0,0)

$$\mathbf{E}(0,0,z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & z \\ 0 & 0 & 0 \\ z & 0 & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.96)$$

Dipolo Raman em (0,1,0)

$$\mathbf{E}(0,0,z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -z \\ 0 & -z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.97)$$

Dipolo Raman em (0,-1,0)

$$\mathbf{E}(0,0,z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & z \\ 0 & z & z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.98)$$

portanto, ao avaliarmos 2.95, 2.96, 2.97 e 2.98, vemos claramente que as componentes de campo elétrico provenientes dos dipolos Raman induzidos no plano do grafeno, associados ao modo de vibração com simetria  $E_{2g2}$ , apresentam componente de campo elétrico nulo em  $(0,0,z)$ .

As conclusões apresentadas nesta seção sobre as interferências do campo elétrico em  $(0,0,z)$ , para cada modo de vibração do grafeno, são de grande importância em nosso trabalho, pois corroboram com a justificativa para a inclusão da interação TS na Teoria do espalhamento Raman de campo-próximo. Além disso, são as interferências no ápice da nanoantena que causam a diferença da intensidade do sinal Raman em campo-próximo para os distintos modos de vibração.

### 3 Cálculo das interações Tip-Sample (ST) e Tip-Sample-Tip (TST)

A teoria que será apresentada neste capítulo nos oferece uma expressão matemática que relaciona a intensidade do sinal luminoso com o comprimento de correlação,  $L_c$ , na rede cristalina do material estudado. Como a correlação é geralmente detectada por medidas de interferência, a teoria adota uma abordagem em que a expressão matemática proposta obedeça a condição em que quanto maior o comprimento de correlação, mais importante será o fenômeno de interferência [1]. Assim, utilizando a teoria desenvolvida podemos estimar a dimensão média do comprimento de correlação do material. O conhecimento dessa grandeza física em dispositivos eletrônicos a base de grafeno possibilita melhor entendimento na dinâmica de vibração da rede cristalina, e por sua vez na dissipação de calor [21–23].

Vamos considerar um meio linear, irradiado com luz monocromática de frequência  $\omega$ , espalhando um campo  $\mathbf{E}^s$ , com frequência  $\omega_s$ , chegando ao detector a uma posição  $\vec{r}_o$ , como mostrado na Figura 7.

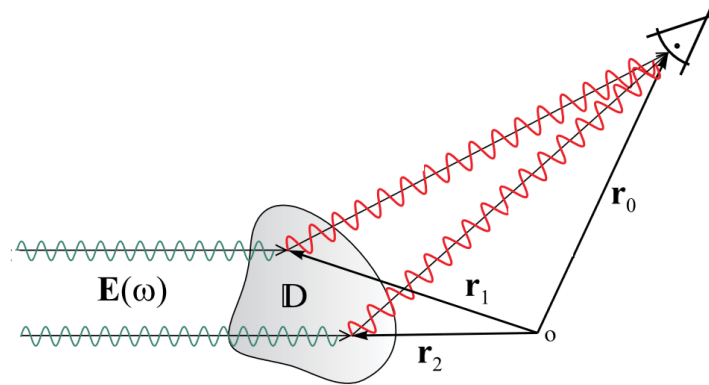


Figura 7 – Ilustração de dois caminhos luminosos de um campo  $\mathbf{E}(\omega)$  espalhado pela amostra,  $\mathbb{D}$ . Os vetores  $\mathbf{r}_o$ ,  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  correspondem às posições do detector e dos pontos de espalhamento no material para os dois caminhos, respectivamente. Figura extraída e adaptada da referência [1].

A teoria clássica de espalhamento de luz diz que, para um meio espalhador que seja linear e homogêneo, o campo espalhado possui a forma [24]

$$\mathbf{E}^s(\mathbf{r}_o; \omega) = \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} \int_{\mathbb{D}} d^3\mathbf{r} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_o, \mathbf{r}; \omega) \mu(\mathbf{r}; \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega), \quad (3.1)$$

onde,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.  $\mu(\mathbf{r}; \omega)$  é o momento

de dipolo na posição  $\mathbf{r} \in \mathbb{D}$ ,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega)$  é o campo incidente sobre a posição  $\mathbf{r} \in \mathbb{D}$ , sendo  $\omega$  sua frequência angular.  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega)$  é a função de Green diádica. A expressão para o campo elétrico espalhado em 3.1 é formalmente deduzida no Capítulo 2 desta tese.

No caso do espalhamento Raman vibracional, o potencial de espalhamento é descrito por um tensor de polarizabilidade de segunda ordem,  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^\gamma$ , com componentes dadas por

$$\alpha_{ij}^\gamma(\mathbf{r}; \omega_s, \omega) = \sum_{k=x,y,z} \frac{\partial \alpha_{ij}(\mathbf{r}; \omega)}{\partial q_k} q_k, \quad (3.2)$$

com  $\alpha$  sendo a polarizabilidade por unidade de área com frequência  $\omega$  na posição  $\mathbf{r}$ , e  $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$  sendo o vetor deslocamento na rede cristalina associado a um dado modo vibracional  $\gamma$ , com frequência  $|\omega - \omega_s|$ .

O produto  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^\gamma \mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega)$  define o dipolo Raman induzido por unidade de área,  $\mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}; \omega_s, \omega)$ . Dessa forma, o campo espalhado pode ser descrito como

$$\mathbf{E}^s(\mathbf{r}_0; \omega_s) = \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} \int_{\mathbb{D}} d^3 \mathbf{r} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega_s) \mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}; \omega_s, \omega). \quad (3.3)$$

A intensidade do sinal no detector é dada por

$$S(\mathbf{r}_0; \omega_s) = \langle \mathbf{E}^{s*}(\mathbf{r}_0, \omega_s) \cdot \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_0, \omega_s) \rangle, \quad (3.4)$$

onde a intensidade do sinal é dada pela média do ensemble do produto escalar do campo elétrico espalhado na posição  $\mathbf{r}_o$  devido a dipolos em posições distintas. O ensemble é avaliado sobre oscilações em fase [1].

Para fazer essa conta vamos considerar uma fonte (ou amostra) no plano  $(x, y)$ , como ilustrado na Figura 8.

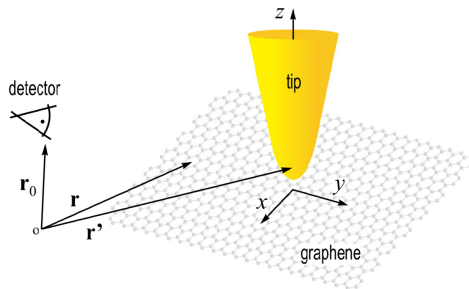


Figura 8 – Ilustração da ponta localizada próxima a uma amostra de grafeno. Podemos ver que o sistema de coordenadas é definido, a fim de orientar nossos cálculos, de modo que o plano  $xy$  se encontra no plano da amostra bidimensional, e o eixo  $z$  coincide com o eixo da antena. Além disso,  $\mathbf{r}_o$ ,  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$  são vetores que determinam a localização do detector, de um ponto na amostra e da ponta da antena, respectivamente. Figura extraída e adaptada da referência [1].

O sinal no detector é reescrito como

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{r}_0; \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \int_{\mathbb{D}} d^3 \mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{D}} d^3 \mathbf{r}_2 \\
 &\times \left\langle \left( \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_s) \mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}_1; \omega_s, \omega) \right)^* \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2; \omega_s) \mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}_2; \omega_s, \omega) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Note que

$$\begin{aligned}
 & \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_s) \mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}_1; \omega_s, \omega) \right]^* \cdot \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2; \omega_s) \mathbf{p}^\gamma(\mathbf{r}_2; \omega_s, \omega) \right] \\
 &= \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^\gamma \mathbf{E} \right]^* \cdot \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^\gamma \mathbf{E} \right] \\
 &= \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^* \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^{*\gamma} \mathbf{E}^* \right] \cdot \left[ \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^\gamma \mathbf{E} \right] \\
 &= \sum_{m,n} \left[ G_{xm}^* G_{xn} \left( \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \right) \left( \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{ny}^\gamma E_y \right) \right. \\
 &\quad + G_{ym}^* G_{yn} \left( \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \right) \left( \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{ny}^\gamma E_y \right) \\
 &\quad \left. + G_{zm}^* G_{zn} \left( \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \right) \left( \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{ny}^\gamma E_y \right) \right] \\
 &= \sum_{l,m,n} G_{lm}^* G_{ln} \left( \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \right) \left( \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{ny}^\gamma E_y \right) \\
 &= \sum_{l,m,n} G_{lm}^* G_{ln} \left[ \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{mx}^{*\gamma} E_x^* \alpha_{ny}^\gamma E_y + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \alpha_{nx}^\gamma E_x + \alpha_{my}^{*\gamma} E_y^* \alpha_{ny}^\gamma E_y \right] \\
 &= \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} G_{lm}^* G_{ln} \alpha_{mi}^{*\gamma} \alpha_{nj}^\gamma E_i^* E_j.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Afirmamos que o ensemble é avaliado sobre oscilações em fase da luz incidente e das oscilações dos dipolos no meio espalhador. Assim, ao considerarmos que a amostra é iluminada por uma fonte de campo coerente (laser), o ensemble deve avaliar as oscilações em fase dos dipolos Raman, ou ainda, as componentes do tensor de polarizabilidade Raman. Então podemos reescrever o sinal com a forma

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \int_{\mathbb{D}} d^3 \mathbf{r}_2 \int_{\mathbb{D}} d^3 \mathbf{r}_1 \left\langle \alpha_{mi}^{*\gamma}(\mathbf{r}_1, \omega_s) \right. \\
 &\quad \times \alpha_{nj}^\gamma(\mathbf{r}_2, \omega_s) \left. \right\rangle G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_s) G_{ln}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2; \omega_s) \\
 &\quad \times E_i^*(\mathbf{r}_1, \omega) E_j(\mathbf{r}_2, \omega).
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

De acordo com a Eq.(3.7), para experimentos realizados utilizando-se um feixe de laser incidente, a correlação espacial do campo espalhado é descrita pela correlação das componentes do tensor de polarizabilidade Raman.

Como relatado na introdução, o espalhamento Raman em regime de campo-distante é tomado como totalmente descorrelacionado espacialmente. Entretanto, sabe-se que os fônons ópticos em cristais possuem correlação espacial na ordem de dezenas de nanômetros, uma ordem de magnitude menor do que o comprimento de onda da luz visível [1]. Como em regime de campo-distante a teoria de correlação espacial afirma que os campos irradiados por uma dada fonte somente seriam espacialmente correlacionados para distâncias maiores

ou iguais a  $\lambda/2$ , não era possível estudar, e assim estimar, o comprimento de correlação espacial dos fônons de um dado material via experimentos em regime de campo-distante. Ou seja, se os constituintes de uma fonte espalham radiação com correlação espacial menor que  $\lambda/2$ , essa correlação não será distinguível em um detector em regime de campo-distante. Porém, com o surgimento da microscopia óptica de campo-próximo, foi possível selecionar a radiação proveniente de uma fonte de dimensão com ordem de grandeza dezenas de vezes menor que  $\lambda/2$  [25]. Assim, em microscopia óptica de campo-próximo, materiais que possuem correlação espacial menor que  $\lambda/2$  passam a ser tomados como fontes espalhadoras de radiação com correlação espacial.

De forma a prosseguir com os cálculos, considera-se uma correlação gaussiana da forma,

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(\mathbf{r}_1, \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(\mathbf{r}_2, \omega_s) \rangle &= \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*}(\mathbf{r}_1, \omega_s) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}(\mathbf{r}_2, \omega_s) \\ &\times \frac{e^{-(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 / L_c^2)}}{\pi L_c^2}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Note que essa consideração permite uma correlação espacial dos modos vibracionais entre os átomos da rede cristalina, sendo  $L_c$  o parâmetro que representa esta grandeza.

Voltando à expressão para o sinal que chega ao detector, e utilizando a correlação gaussiana, temos que

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \int_D d^3 \mathbf{r}_2 \int_D d^3 \mathbf{r}_1 G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_s) G_{ln}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2; \omega_s) \\ &\times E_i^*(\mathbf{r}_1, \omega) E_j(\mathbf{r}_2, \omega) \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*}(\mathbf{r}_1, \omega_s) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}(\mathbf{r}_2, \omega_s) \\ &\times \frac{e^{-(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 / L_c^2)}}{\pi L_c^2}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 G_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2; \omega_s) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma} E_j(x_2, y_2, \omega) \\ &\times \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1; \omega_s) \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} E_i^*(x_1, y_1, \omega) \frac{e^{-[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2] / L_c^2}}{\pi L_c^2}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

A forma da Eq.(3.10) foi aplicada primeiramente ao estudo de um material muito bem conhecido, o grafeno [1, 26]. Por ter seus modos Raman bem conhecidos, o grafeno nos fornece um bom modelo para testar a teoria, já que possui distintas simetrias de vibração, além de dimensionalidade. Os modos Raman são associados aos tensores de polarizabilidade Raman, que são dados por [14]

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G (E_{2g1}) &= \alpha^G \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, & \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G (E_{2g2}) &= \alpha^G \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \\ \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^{D,G'} (A_1) &= \alpha^{D,G'} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

O modo de simetria  $E_{2g}$  é degenerado, e está associado à banda G. Já o modo de simetria  $A_1$  está associado as bandas D e  $G'$  [1, 14].

O sinal ainda precisa ser resolvido, e para isso se faz uso das transformadas de Fourier. Nesta análise, vamos negligenciar na nossa notação as frequências  $(\omega, \omega_s)$ . Considerando-se as variáveis espaciais de sub-índice 2, a transformada de Fourier da função de correlação é dada por

$$\hat{w}_{mi,nj}(k_{x2}, k_{y2}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)} \quad (3.12)$$

ou, considerando a Eq.(3.8)

$$\begin{aligned} \hat{w}_{mi,nj}(k_{x2}, k_{y2}) &= \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \\ &\times \frac{e^{-((x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2)/L_c^2}}{\pi L_c^2} e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Após algum algebrismo obtemos a expressão

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)} \\ &= \frac{\tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}}{4\pi^2} e^{-i(k_x x_1 + k_y y_1) - (k_x^2 + k_y^2)L_c^2/4}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

e sua transformada inversa

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle &= \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \frac{\tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}}{4\pi^2} e^{-(k_{x2}^2 + k_{y2}^2)L_c^2/4} \\ &\times e^{i(k_{x2}[x_2-x_1] + k_{y2}[y_2-y_1])}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

De modo análogo, podemos definir as seguintes transformadas de Fourier:

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lnj}(k_{x2}, k_{y2}) &= \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 G_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2) E_j(x_2, y_2) \\ &\times e^{-i(k_{x2}x_2 + k_{y2}y_2)}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) &= \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) \\ &\times e^{-i(k_{x1}x_1 + k_{y1}y_1)}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Suas respectivas transformadas de Fourier inversas são

$$G_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2) E_j(x_2, y_2) = \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \hat{F}_{lnj}(k_{x2}, k_{y2}) e^{i(k_{x2}x_2 + k_{y2}y_2)}, \quad (3.18)$$

$$G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) = \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{i(k_{x1}x_1 + k_{y1}y_1)}. \quad (3.19)$$

Com as definições das transformadas de Fourier, podemos escrever

$$\begin{aligned} & \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) \\ &= \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \frac{\tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}}{4\pi^2} e^{-(k_{x2}^2 + k_{y2}^2)L_c^2/4} \\ & \times e^{i(k_{x2}[x_2 - x_1] + k_{y2}[y_2 - y_1])} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{i(k_{x1}x_1 + k_{y1}y_1)}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Vamos agora usar uma identidade para ajudar na resolução das integrais em 3.20. Considere funções do tipo

$$\delta_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^n e^{ikx} dk \quad (3.21)$$

ou ainda

$$\delta_n(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{ix} (e^{inx} - e^{-inx}) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin(xn)}{x}. \quad (3.22)$$

Essas funções têm a propriedade de manter a área sob a curva constante  $\forall n$ , até mesmo para  $n \rightarrow \infty$ . Em tal caso a função passa a ser uma função delta de Dirac, ou seja,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(x) = \delta(x). \quad (3.23)$$

Portanto,

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk. \quad (3.24)$$

Da mesma forma,

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dx. \quad (3.25)$$

Para fazer uso da identidade acima, vamos reescrever a eq.(3.20) como

$$\begin{aligned}
 & \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) \\
 &= \frac{\tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \\
 & \times e^{-(k_{x2}^2 + k_{y2}^2)L_c^2/4} e^{-ix_1(k_{x2} - k_{x1}) - iy_1(k_{y2} - k_{y1})} e^{i(k_{x2}x_2 + k_{y2}y_2)} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1})
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Fazendo uso da identidade (3.25), (3.26) se torna

$$\begin{aligned}
 & \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) \\
 &= \frac{\tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} e^{-(k_{x2}^2 + k_{y2}^2)L_c^2/4} \\
 & \times e^{i(k_{x2}x_2 + k_{y2}y_2)} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) \delta(k_{x1} - k_{x2}) \delta(k_{y1} - k_{y2}) 4\pi^2.
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac,  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ , temos que

$$\begin{aligned}
 \delta(k_{x1} - k_{x2}) &= \delta(k_{x2} - k_{x1}), \\
 \delta(k_{y1} - k_{y2}) &= \delta(k_{y2} - k_{y1}).
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Com isso, (3.27) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 & \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \langle \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1) \alpha_{nj}^{\gamma}(x_2, y_2) \rangle G_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i^*(x_1, y_1) \\
 &= \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} e^{-(k_{x1}^2 + k_{y1}^2)L_c^2/4} e^{i(k_{x1}x_2 + k_{y1}y_2)} \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}).
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Trocando (3.20) por (3.29) em (3.10), podemos reescrever a expressão para o sinal com a forma

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma} \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \\
 & \times \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{-(k_{x1}^2 + k_{y1}^2)L_c^2/4} e^{i(k_{x1}x_2 + k_{y1}y_2)} \\
 & \times \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \hat{F}_{lnj}(k_{x2}, k_{y2}) e^{i(k_{x2}x_2 + k_{y2}y_2)},
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{nj}^\gamma \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \\
 &\quad \times \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{-(k_{x1}^2 + k_{y1}^2)L_c^2/4} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \\
 &\quad \times \hat{F}_{lnj}(k_{x2}, k_{y2}) e^{i[x_2(k_{x2} + k_{x1}) + y_2(k_{y2} + k_{y1})]} \\
 &= \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{nj}^\gamma \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \\
 &\quad \times \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{-(k_{x1}^2 + k_{y1}^2)L_c^2/4} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x2} dk_{y2} \\
 &\quad \times \hat{F}_{lnj}(k_{x2}, k_{y2}) \delta(k_{x2} + k_{x1}) \delta(k_{y2} + k_{y1}) 4\pi^2,
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

obtendo a expressão para o sinal das três interações envolvidas em nossos experimentos na forma

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= 4\pi^2 \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{nj}^\gamma \tilde{\alpha}_{mi}^{\gamma*} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_{x1} dk_{y1} \\
 &\quad \times \hat{F}_{lmi}^*(k_{x1}, k_{y1}) e^{-(k_{x1}^2 + k_{y1}^2)L_c^2/4} \hat{F}_{lnj}(k_{x1}, k_{y1}).
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

As influências do campo incidente e da forma da função de Green sobre o sinal em (3.32) estão inseridas nas funções  $\hat{F}$ , conforme explicitado em (3.16) e (3.17). Essa análise irá distinguir os sinais para as distintas interações.

O campo elétrico de excitação,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ , é a superposição do campo elétrico que interage diretamente com a amostra,  $\mathbf{E}_o(\mathbf{r}, \omega)$ , e o campo elétrico gerado pela interação desse campo com a antena, formando um dipolo alinhado com seu eixo principal. O campo elétrico é então dado por [10]

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \mathbf{E}_o(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \int d^3\mathbf{r}'' \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \\
 &\quad \times [\varepsilon(\mathbf{r}'', \omega) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}'', \omega),
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

onde  $\varepsilon(\mathbf{r}'', \omega)$  é a distribuição espacial da constante dielétrica dispersiva da antena, e  $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$  é a função de Green. Por outro lado, a antena pode ser considerada como um corpo anisotrópico, ou seja, suas propriedades físicas mudam com a direção. Dessa forma, para a interação campo-antena, temos que a polarizabilidade da antena é anisotrópica, sendo dada por [10]

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{\text{tip}}(\mathbf{r}') = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix}, \tag{3.34}$$

onde  $\alpha_{\perp}$  e  $\alpha_{\parallel}$  denotam as componentes transversal e longitudinal, respectivamente, definidas em [27] como

$$\alpha_{\perp}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 r_{tip}^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \quad (3.35)$$

e

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = 2\pi\epsilon_0 r_{tip}^3 f_e(\omega), \quad (3.36)$$

onde  $\epsilon$  denota a constante dielétrica da antena,  $r_{tip}$  é o raio da antena e  $f_e$  é o fator de aumento de campo. Assim, um campo  $\mathbf{E}$  interagindo com a ponta gera um dipolo na antena com a forma

$$\mathbf{p}_{tip} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip} \mathbf{E}. \quad (3.37)$$

Dando continuidade à estruturação dos termos que aparecem na expressão do sinal, temos que avaliar a função de Green diádica. O termo da função de Green descreve o campo gerado pelos dipolos no nosso sistema. No presente contexto, a função de Green que aparece na expressão do sinal é uma sobreposição da função de Green associada à radiação que vem diretamente da amostra até o detector, sobreposta à radiação que vem da amostra, interage com a antena, e propaga até o detector, ou seja,

$$\overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega_s) = \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega_s) + \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(\mathbf{r}'; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega_s). \quad (3.38)$$

De modo análogo, o campo elétrico é reescrito como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_o(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(\mathbf{r}'; \omega) \mathbf{E}_o(\mathbf{r}'; \omega). \quad (3.39)$$

Inserindo (3.38) e (3.39) em (3.10),  $G_{ln}(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_j(x, y; \omega)$  pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} G_{ln}(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_j(x, y; \omega) &= G_{ln}^o(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_{oj}(x, y; \omega) \\ &+ \frac{\omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \left[ \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(z; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{G}^o(z, x, y; \omega_s) \right]_{ln} \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_{oj}(x, y; \omega) \\ &+ \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} G_{ln}^o(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) \left[ \overset{\leftrightarrow}{G}^o(x, y, z; \omega) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(z; \omega) \mathbf{E}_o(z; \omega) \right]_j \\ &+ \frac{\omega^2 \omega_s^2}{\epsilon_0^2 c^4} \left[ \overset{\leftrightarrow}{G}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(z; \omega_s) \overset{\leftrightarrow}{G}^o(z, x, y; \omega_s) \right]_{ln} \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) \\ &\times \left[ \overset{\leftrightarrow}{G}^o(x, y, z; \omega) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{tip}(z; \omega) \mathbf{E}_o(z; \omega) \right]_j. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Note que  $i$  e  $j$  não mais se limitam a pertencer a  $\{x, y\}$ , e sim a  $\{x, y, z\}$ . Este fato é devido a anteriormente termos somente considerado a interação do campo elétrico com a

amostra (que se encontra no plano  $xy$ , e além disso seus modos de vibração estão limitados a este plano). Agora, estamos levando em conta a propagação dos campos elétricos até a antena, o que traz, via equações (3.38) e (3.39), o grau de liberdade em  $z$ .

Como pode ser visto na Figura 8, a nanoestrutura está disposta no sistema físico de tal forma que o eixo de maior dimensão está localizado sobre o eixo  $z$ . Verificou-se que em nanoestruturas em que há um eixo principal, a excitação da ressonância de plasmôn de superfície localizada (LSPR) ocorre de maneira mais eficiente quando se tem campo elétrico mais intenso incidente sobre este eixo [28]. Esta condição é satisfeita experimentalmente, como já afirmado, ao focalizarmos luz radialmente polarizada sobre o ápice da nanoestrutura, tomando o eixo principal da região focal como colinear ao eixo principal da nanoestrutura. Assim, a polarizabilidade associada a este eixo,  $\alpha_{\parallel}$ , será a responsável pela excitação da LSPR, e podemos omitir as polarizabilidades perpendiculares a este eixo para reescrever (3.40) com a forma

$$\begin{aligned}
G_{ln}(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_j(x, y; \omega) &= G_{ln}^o(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_{oj}(x, y; \omega) \\
&+ \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_o c^2} G_{lz}^o(\mathbf{r}_o, z; \omega_s) \alpha_{\parallel}(z; \omega_s) G_{zn}^o(z, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) E_{oj}(x, y; \omega) \\
&+ \frac{\omega^2}{\varepsilon_o c^2} G_{ln}^o(\mathbf{r}_o, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) G_{jz}^o(x, y, z; \omega) \alpha_{\parallel}(z; \omega) E_{oz}(z; \omega) \\
&+ \frac{\omega^2 \omega_s^2}{\varepsilon_o^2 c^4} G_{lz}^o(\mathbf{r}_o, z; \omega_s) \alpha_{\parallel}(z; \omega_s) G_{zn}^o(z, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^{\gamma}(x, y; \omega) \\
&\times G_{jz}^o(x, y, z; \omega) \alpha_{\parallel}(z; \omega) E_{oz}(z; \omega).
\end{aligned} \tag{3.41}$$

O primeiro termo do membro à direita da expressão acima descreve a interação do campo incidente sobre a amostra, sem interagir com a antena (campo-distante). O segundo termo descreve a interação do campo incidente sobre a amostra, seguido de uma interação com a antena (TS). O terceiro termo descreve a interação do campo incidente sobre a antena, seguido de uma interação com a amostra (ST). O quarto termo descreve a interação do campo incidente com a antena, seguida da interação com a amostra, e por fim outra interação com a antena (TST). Todos os últimos três termos são relacionados ao regime de campo-próximo. Portanto, nosso sistema possui quatro tipos distintos de interação que contribuem com o sinal que chega ao detector,

$$S + TS + ST + TST, \tag{3.42}$$

sendo que o primeiro ocorre em regime de campo-distante, e os três seguintes ocorrem em regime de campo-próximo.

O trabalho realizado na referência [1] apresenta os resultados teóricos da dependência da intensidade do sinal Raman pela distância ponta-amostra do grafeno, em regime

de campo-próximo. Como mostrado na expressão 3.42, em regime de campo-próximo, existem três tipos de interação. Entretanto, nesse trabalho foram consideradas relevantes para o cálculo do sinal apenas as interações  $TST$  e  $ST$ . Esses resultados apresentam a variação da intensidade do sinal provenientes das bandas  $G$  e  $G'$ , no caso bidimensional, e da banda  $D$ , para o caso unidimensional. Foi erroneamente argumentado nesse trabalho que, devido ao fato da componente  $z$  do laser ser mais intensa do que a componente no plano  $xy$ , a interação  $TS$  deveria ser negligenciada. Entretanto, é um erro negligenciar o fenômeno de interferência, apresentado no final do Capítulo 2 desta tese, que ocorre em regime de campo-próximo para a interação  $TS$ , fenômeno este capaz de gerar significativa amplificação do sinal implicando, portanto, em uma alteração significativa na estimativa do comprimento de correlação do grafeno.

Vamos agora fazer uma análise dos resultados teóricos obtidos na referência [1].

A Figura 9 apresenta, para uma fonte de grafeno  $2D$ , as dependências da intensidade do sinal pela distância ponta-amostra, associado à interação  $TST$ , para as bandas  $G$  e  $G'$ , em distintas situações para o comprimento de correlação. Os sinais apresentados estão normalizados. O modelo oferece o sinal com dependência aos parâmetros  $f_e$ , que é o fator de aumento da ponta, e  $r_{tip}$ , que é a distância do centro do dipolo formado no eixo da nanoantena até sua ponta. Estes valores podem ser determinados experimentalmente [26]. No citado trabalho foi tomado  $f_e = 3$  e  $r_{tip} = 15$  nm. Há ainda uma limitação experimental, relacionada ao controle e automação, para a máxima aproximação entre a ponta da nanoantena e a amostra [29]. Este valor é de 5 nm. Portanto, como podemos ver na Figura 9, o sinal é normalizado em  $z_{min} = 20$  nm, que é a distância do centro do dipolo no eixo da nanoantena até a amostra. Note que não há distinção das curvas da intensidade do sinal para as bandas  $G$  e  $G'$  no caso em que o comprimento de correlação é nulo. Entretanto, há uma distinção cada vez maior entre as curvas do sinal para as bandas  $G$  e  $G'$  com o aumento do comprimento de correlação no grafeno. Este resultado é exclusivamente explicado pelos efeitos de interferência do campo espalhado pela amostra até a nanoantena. No final do Capítulo 2 desta tese mostramos que, ao avaliarmos as componentes do campo elétrico da luz espalhada pelo grafeno para os seus distintos modos de vibração, o modo de vibração com simetria  $A_1$  é capaz de gerar interferência construtiva da luz espalhada em uma dada região, o que não ocorre para as simetrias  $E_{2g1}$  e  $E_{2g2}$ . Mas para que esta interferência construtiva ocorra não basta somente que o modo de vibração tenha simetria  $A_1$ . É preciso que haja correlação entre as fontes espalhadoras e que, além disso, tenhamos simetria espacial entre as fontes e a nanoantena. Ao alinharmos o laser ao eixo da nanoantena, e tomando a seção reta do feixe do laser como circular, garantimos esta simetria espacial. Portanto, se não há correlação espacial, não há distinção entre as curvas do sinal para as bandas  $G$  e  $G'$ , como mostrado na letra a) da Figura 9. Mas quanto maior o comprimento de correlação, mais fontes correlacionadas geram interferência construtiva na nanoantena, possibilitando amplificação do sinal a maiores distâncias, aumentando assim a distinção

entre as curvas das bandas  $G$  e  $G'$ . Note nos gráficos que, de fato, a distinção entre as curvas aumenta com o aumento do comprimento de correlação. Para valores não nulos do comprimento de correlação, a curva para a banda  $G'$  sempre se encontra inferior à curva para a banda  $G$ , ou seja, a banda  $G'$ , devido aos efeitos de interferência em regime de campo-próximo, apresenta maior amplificação do sinal neste regime. Por outro lado, com a diminuição do comprimento de correlação, a relevância da aproximação da nanoantena para a intensidade do sinal se torna maior. Isto pode ser notado pela inclinação da curva em regime de campo-próximo, ou seja, quanto maior a inclinação da curva, maior a relevância da nanoantena neste regime. Para este caso, em uma análise da forma da expressão do sinal para valores extremos do comprimento de correlação feita no trabalho citado [1], é mostrado que, para ambas as bandas, a dependência em  $z$  para o sinal é de  $z^{-10}$  para  $L_c = 0$ , e a dependência em  $z$  diminui para valores não nulos do comprimento de correlação. Isso demonstra analiticamente que, para ambas as bandas, a diminuição do comprimento de correlação gera maior inclinação da curva do sinal em regime de campo-próximo, ou seja, quanto menor o comprimento de correlação, maior a relevância da aproximação da nanoantena para a amplificação do sinal.

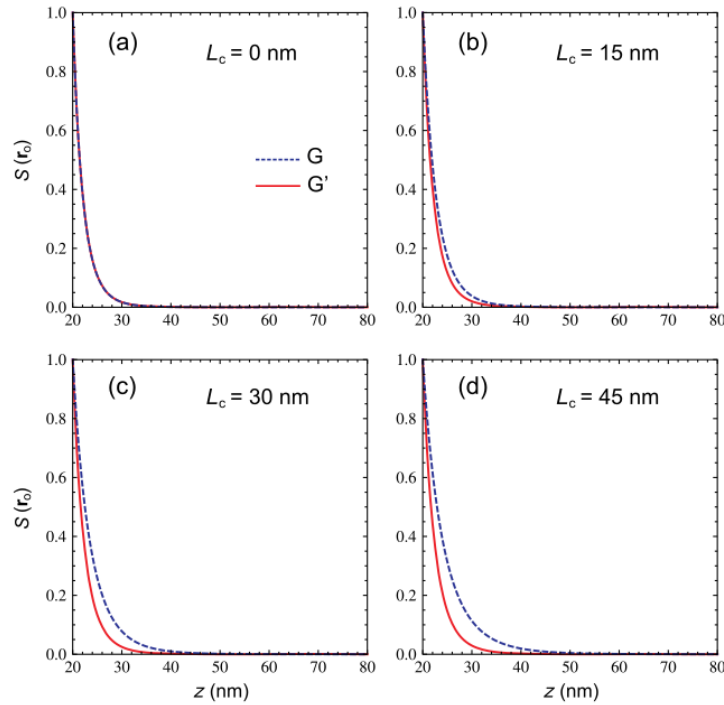


Figura 9 – Gráficos da variação da intensidade do sinal Raman do grafeno, proveniente de uma fonte  $2D$ , pela distância ponta-amostra,  $z$ . Todos os gráficos mostrados nesta figura são normalizados na unidade para a distância mínima  $z_{min} = 20$  nm, provenientes da interação  $TST$ . São exibidos os sinais das bandas  $G$  e  $G'$  para valores distintos do comprimento de correlação, a)  $L_c = 0$  nm, b)  $L_c = 15$  nm, c)  $L_c = 30$  nm, d)  $L_c = 45$  nm. Gráficos extraídos da referência [1].

A Figura 10 mostra as dependências, para uma fonte de grafeno  $2D$ , da intensidade

do sinal pela distância ponta-amostra das bandas  $G$  e  $G'$  provenientes da interação  $ST$ , para distintos comprimentos de correlação. As curvas são normalizadas para a unidade em  $z_{min} = 20$  nm. Novamente os valores para os parâmetros são  $f_e = 3$  e  $r_{tip} = 15$  nm. Devemos notar que não há distinção entre as curvas do sinal das duas bandas para cada um dos comprimentos de correlação avaliados. Isto acontece pois na interação  $ST$  não ocorrem os efeitos distintos para a interferência da luz espalhada associados às distintas simetrias dos modos de vibração para as bandas  $G$  e  $G'$ . Devemos observar que este fenômeno somente ocorre quando a luz é espalhada da amostra de grafeno para a nanoantena. A análise feita no final do Capítulo 2, mostrando o fenômeno de interferência, considera o espalhamento da luz da amostra de grafeno para a nanoantena. Assim, percebemos que as únicas interações que apresentam este fenômeno são as interações  $TST$  e, como veremos,  $TS$ . Além disso, podemos notar ainda na Figura 10 que à medida em que o comprimento de correlação diminui, a dependência do sinal para ambas as bandas aumenta no regime de campo-próximo. Ou seja, a inclinação da curva em regime de campo-próximo é tanto maior quanto menor o comprimento de correlação da amostra. Para este caso, em uma análise da forma da expressão do sinal para valores extremos do comprimento de correlação feita no trabalho citado [1], é mostrado que a dependência em  $z$  para o sinal é de  $z^{-4}$  para  $L_c = 0$ , e a dependência em  $z$  diminui para valores não nulos do comprimento de correlação.

A Figura 11 apresenta, para uma fonte de grafeno  $1D$ , as dependências da intensidade do sinal pela distância ponta-amostra, associadas à interação  $TST$ , proveniente da banda  $D$ , em distintas situações para o comprimento de correlação. As curvas são normalizadas para a unidade em  $z_{min} = 20$  nm. Novamente os valores para os parâmetros são  $f_e = 3$  e  $r_{tip} = 15$  nm. Para este caso, de acordo com o trabalho citado [1], avaliando a forma do sinal para valores extremos do comprimento de correlação, mostrou-se que a dependência em  $z$  do sinal é de  $z^{-11}$  para  $L_c = 0$  nm, e de  $z^{-10}$  para comprimentos de correlação finitos. Como a banda  $D$  está associada a um modo de vibração de simetria  $A_1$  e, além disso, na interação  $TST$  ocorre espalhamento de luz da amostra para a nanoantena, novamente temos o efeito de interferência construtiva nos casos em que o comprimento de correlação é não nulo.

A Figura 12 apresenta, para uma fonte de grafeno  $1D$ , as dependências da intensidade do sinal pela distância ponta-amostra, associadas à interação  $ST$ , proveniente da banda  $D$ , em distintas situações para o comprimento de correlação. As curvas são normalizadas para a unidade em  $z_{min} = 20$  nm. Novamente os valores para os parâmetros são  $f_e = 3$  e  $r_{tip} = 15$  nm. Para este caso, ao se avaliar a forma do sinal para valores extremos do comprimento de correlação, mostrou-se que a dependência em  $z$  do sinal é de  $z^{-5}$  para  $L_c = 0$  nm, diminuindo esta dependência para comprimentos de correlação finitos [1]. Este fato explica a maior inclinação da curva do sinal no regime de campo-próximo para o caso do comprimento de correlação nulo, como visto na Figura 12.

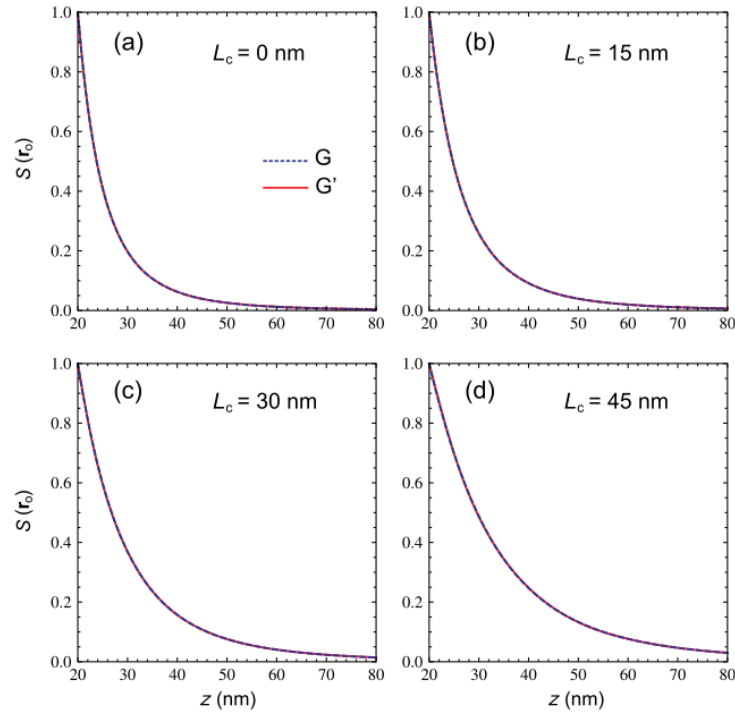


Figura 10 – Gráficos da variação da intensidade do sinal Raman do grafeno, proveniente de uma fonte  $2D$ , pela distância ponta-amostra,  $z$ . Todos os gráficos mostrados nesta figura são normalizados na unidade para a distância mínima  $z_{min} = 20$  nm, provenientes da interação  $ST$ . São exibidos os sinais das bandas  $G$  e  $G'$  para valores distintos do comprimento de correlação, a)  $L_c = 0$  nm, b)  $L_c = 15$  nm, c)  $L_c = 30$  nm, d)  $L_c = 45$  nm. Gráficos extraídos da referência [1].

Os resultados do trabalho da referência [1] nos mostram, portanto, como pode ser vislumbrado nos gráficos das figuras 9, 10, 11 e 12, que a interação  $TST$ , possuindo maior dependência em  $z$ , apresenta maior relevância para a amplificação do sinal em regime de campo-próximo quando comparada à interação  $ST$ . De outra forma, a interação  $ST$  possui maior relevância do que a interação  $TST$  para maiores distâncias ponta-amostra, já que sua dependência em  $z$  é menor. A Figura 13 apresenta as dependências da intensidade do sinal pela distância ponta-amostra, associadas à soma das interações  $TST + ST$ , proveniente das bandas  $G$ ,  $G'$  e  $D$ , em distintas situações para o comprimento de correlação. A normalização e os valores dos parâmetros são os mesmos adotados nos gráficos anteriores. A distinção entre as curvas das bandas  $G$  e  $G'$ , para valores não nulos do comprimento de correlação novamente é observada. Entretanto, devemos notar que, mesmo para grandes valores de  $L_c$ , em maiores valores da distância ponta-amostra, as curvas voltam a se sobrepor. Como dito, isso ocorre pois a interação  $TST$ , da qual provem o efeito de interferência que dá origem à distinção das curvas, se torna menos relevante que a interação  $ST$  para maiores valores da distância ponta-amostra. Outro fato importante que devemos notar na Figura 13 é que fontes unidimensionais possuem maior relevância na amplificação do sinal em regime de campo-próximo mesmo quando comparamos os sinais provenientes de uma mesma simetria

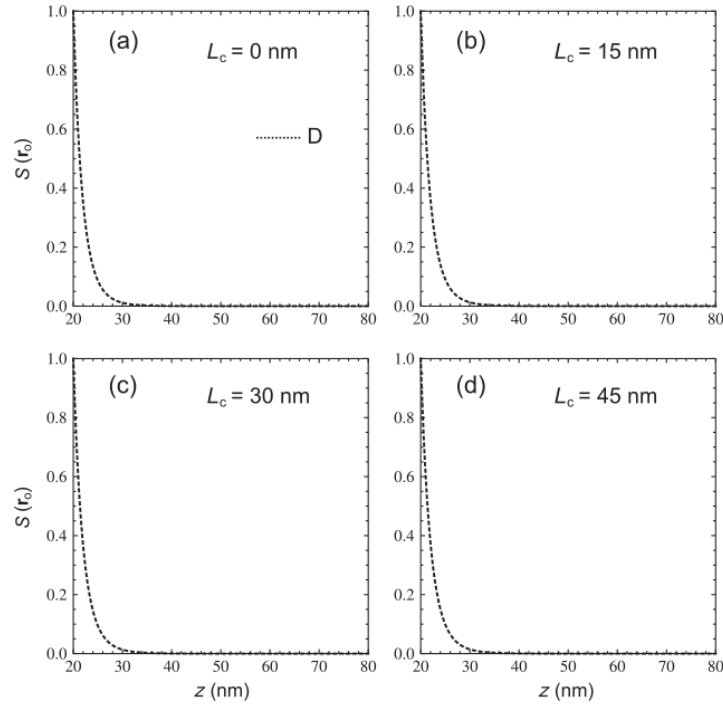


Figura 11 – Gráficos da variação da intensidade do sinal Raman do grafeno, proveniente de uma fonte  $1D$ , pela distância ponta-amostra,  $z$ . Todos os gráficos mostrados nesta figura são normalizados na unidade para a distância mínima  $z_{min} = 20$  nm, provenientes da interação  $TST$ . É exibido o sinal da banda  $D$  para valores distintos do comprimento de correlação, a)  $L_c = 0$  nm, b)  $L_c = 15$  nm, c)  $L_c = 30$  nm, d)  $L_c = 45$  nm. Gráficos extraídos da referência [1].

do modo de vibração, que é o caso das bandas  $G'$  e  $D$ . A diferença dimensional entre as fontes, que implica diferença da dependência em  $z$  nas expressões para os sinais, mesmo associadas a uma mesma simetria, é, portanto, um fator importante em espectroscopia de campo-próximo.

O estudo da espectroscopia de campo-próximo nos revela que existem alguns fatores responsáveis pela amplificação do sinal. Devemos notar a relevância da aproximação da nanoantena à amostra. Ou seja, o quão significativa é a penetração da nanoantena ao regime de campo-próximo. Em um gráfico da dependência da intensidade do sinal pela distância ponta-amostra este aspecto é caracterizado pela inclinação da curva em regime de campo-próximo. Da análise dos gráficos feita acima, podemos visualizar que a dimensionalidade e o comprimento de correlação são fatores importantes para sabermos o quão relevante será a aproximação da nanoantena para a amplificação do sinal. Uma fonte de baixa dimensionalidade possui baixo sinal para maiores distâncias ponta-amostra, quando comparado com o sinal proveniente de uma fonte com maior dimensionalidade, para a mesma simetria de modo de vibração. Com a penetração da nanoantena em regime de campo-próximo a dimensionalidade da fonte passa a possuir menor importância, uma vez que o sinal será prioritariamente proveniente das fontes próximas à nanoantena. Este

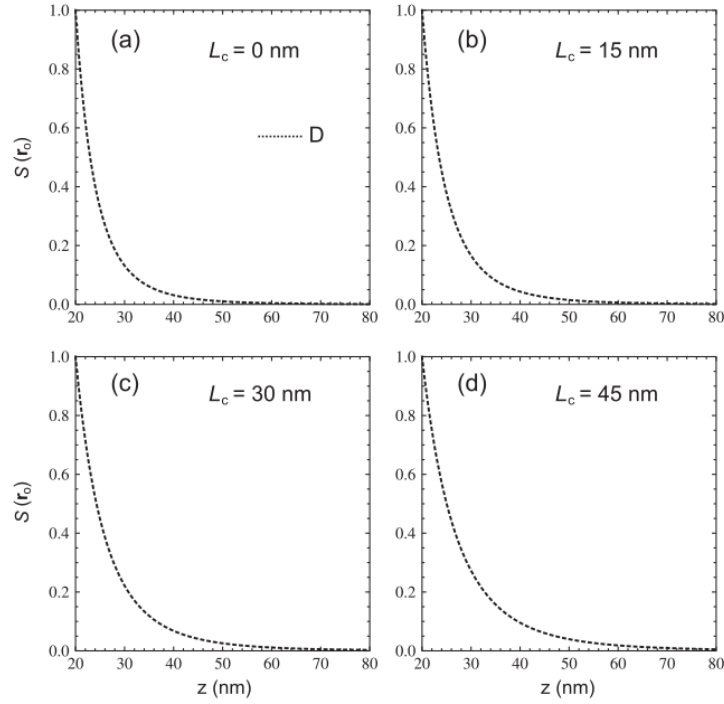


Figura 12 – Gráficos da variação da intensidade do sinal Raman do grafeno, proveniente de uma fonte  $1D$ , pela distância ponta-amostra,  $z$ . Todos os gráficos mostrados nesta figura são normalizados na unidade para a distância mínima  $z_{min} = 20$  nm, provenientes da interação  $ST$ . É exibido o sinal da banda  $D$  para valores distintos do comprimento de correlação, a)  $L_c = 0$  nm, b)  $L_c = 15$  nm, c)  $L_c = 30$  nm, d)  $L_c = 45$  nm. Gráficos extraídos da referência [1].

processo é análogo ao aproximarmos o campo elétrico de uma placa finita carregada, avaliado suficientemente perto da placa e longe das bordas, para o campo de uma placa infinita. Ou seja, nas proximidades da placa a sua dimensionalidade finita pode ser negligenciada. Queremos mostrar com essa analogia que, apesar da intensidade em regime de campo-distante ser baixa para fontes com baixa dimensionalidade, em regime de campo-próximo essa intensidade sofre significativo aumento. Assim, de baixos valores para a intensidade do sinal a grandes distâncias, passamos a ter alta intensidade do sinal em regime de campo-próximo, apenas pela aproximação da nanoantena. Portanto, para fontes com menor dimensão, a aproximação da nanoantena possui maior relevância. Por outro lado, quanto maior o comprimento de correlação, mais notório será o sinal a maiores distâncias ponta-amostra, resultando assim em menor relevância na amplificação do sinal com a aproximação da nanoantena a uma dada fonte.

Em experimento de espectroscopia Raman de campo-próximo a excitação plasmônica da nanoantena é a responsável pela amplificação do sinal [30, 31]. O fenômeno de interferência da luz espalhada em regime de campo-próximo no ápice da nanoantena é capaz de realizar esta excitação plasmônica em experimento de espectroscopia Raman de campo-próximo [32–37]. Vimos que, para que ocorra a interferência da luz espalhada em

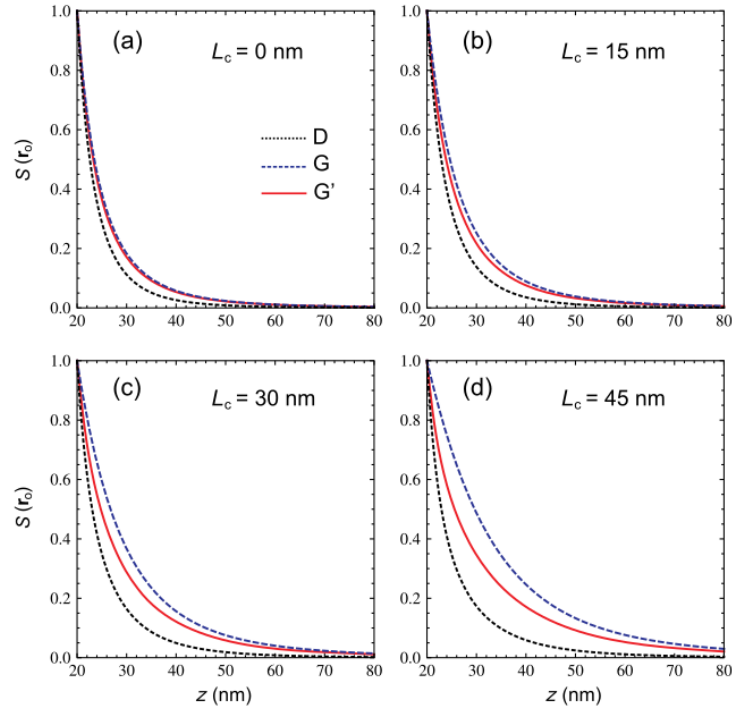


Figura 13 – Gráficos da variação da intensidade do sinal Raman do grafeno, proveniente de uma fonte  $2D$ , pela distância ponta-amostra,  $z$ . Todos os gráficos mostrados nesta figura são normalizados na unidade para a distância mínima  $z_{min} = 20$  nm, provenientes da soma das interações,  $TST + ST$ . São exibidos os sinais das bandas  $G$ ,  $G'$  e  $D$  para valores distintos do comprimento de correlação, a)  $L_c = 0$  nm, b)  $L_c = 15$  nm, c)  $L_c = 30$  nm, d)  $L_c = 45$  nm. Gráficos extraídos da referência [1].

regime de campo-próximo, é preciso que haja simetria espacial entre as fontes espalhadoras e a nanoantena. Além disso, é ainda necessário que as fontes sejam correlacionadas. Mostramos que apenas os modos de vibração com simetria  $A_1$  geram interferência construtiva do campo espalhado na nanoantena, possibilitando, portanto, êxito na amplificação do sinal. Destas afirmações devemos então concluir que a interação  $TS$  satisfaz as condições para que haja o fenômeno de interferência que por sua vez é capaz de amplificar o sinal que chega ao detector. Assim a interação  $TS$  não deve ser negligenciada, como foi feito na referência [1]. Sua contribuição portanto deve ser contabilizada ao sinal total. Devemos esperar relevância tanto para a fonte bidimensional quanto para a fonte unidimensional. Assim, o próximo capítulo é dedicado ao cálculo do sinal para a interação  $TS$  para a fonte bidimensional e unidimensional. Mostramos que, de fato, o acréscimo desta interação para contabilizar o sinal total produz diferença na estimativa do comprimento de correlação do grafeno.

## 4 Cálculo da interação Sample-Tip (TS)

The intensity in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) experiments relies on the interaction between a plasmonic nano-structure and the scattering medium (sample). [30–37] During the measurement, these two entities are kept at a relative distance short enough to allow radiation-matter interactions in the near-field regime. [10] In the most common case, the plasmonic nano-structure consists of a sharp metal tip coupled to a scanning probe microscopy (SPM) feedback system that controls the tip-sample distance. [37–40] Greater local enhancement is achieved if the tip supports local surface plasmon resonance (LSPR) at the wavelength specified by the excitation or scattered field. [41–43] This is the case of the recently developed plasmon-tunable tip pyramids (PTTPs), which have demonstrated great performance in terms of field enhancement with excellent reproducibility rate. [42, 44]

The scattering process in TERS can occur in distinct ways, depending on the number of interaction events and their respective time sequences. [1, 45] These events are fundamentally described by the interaction of the radiation field with the plasmonic nano-structure or the scattering medium. The interactions are historically denominated as T, in reference to field-tip interaction, and S, referencing field-sample interaction. [45] The simpler cases are illustrated in Figures 14(a) and 14(b). In Fig. 14(a), the incident field with frequency  $\omega_0$  interacts with the tip, and the secondary field generated by the tip (also with frequency  $\omega_0$ ) reaches the sample. Afterwards, the Raman-scattered field with frequency  $\omega_s$  goes directly to the detector. This sequence is denominated ST, which reads *tip-sample*. Notice that an operator notation is used and, as such, the time-sequence reads backwards. [45] Fig. 14(b) illustrates the opposite sequence: the incident field first reaches the sample, and the Raman-scattered field interacts with the tip. In this case, the field that reaches the detector is the secondary scattered component, generated by the tip, with frequency  $\omega_s$ . This sequence is denominated TS, which reads *sample-tip*. The next higher-order sequence is the *tip-sample-tip* sequence, represented as TST and illustrated in Fig. 14(c). In TST, the incident field reaches the tip, and the secondary field with frequency  $\omega_0$  generated by the tip excites the sample. The Raman process takes place and the scattered field with frequency  $\omega_s$  interacts with the tip. Finally, the tip generates another secondary field with frequency  $\omega_s$  that propagates towards the detector.

Each interaction with the tip provides a local enhancement of the radiation field. The level of enhancement depends on the plasmonic properties of the tip, and is quantified by the field-enhancement factor  $f_e$ . Since the local field interacts once with the nano-

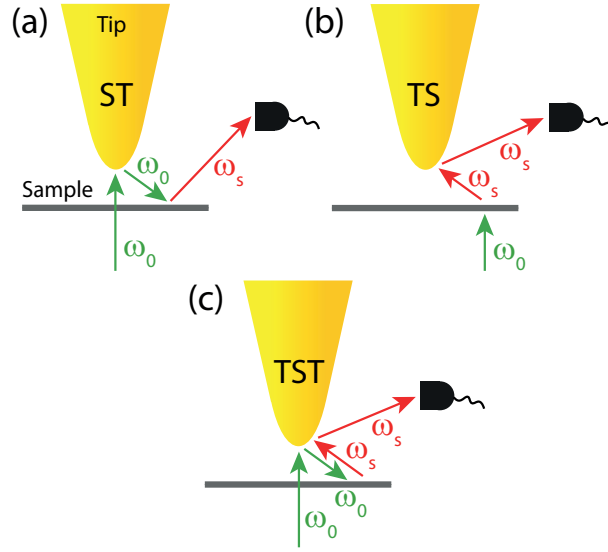


Figura 14 – Scattering processes in TERS. (a) *Tip-sample* (ST). The incident field with frequency  $\omega_0$  interacts with the tip, and the secondary field generated by the tip (also with frequency  $\omega_0$ ) reaches the sample. Afterwards, the Raman-scattered field with frequency  $\omega_s$  goes directly to the detector. (b) *Sample-tip* (TS). The incident field first reaches the sample, and the Raman-scattered field interacts with the tip. In this case, the field that reaches the detector is the secondary scattered component with frequency  $\omega_s$  generated by the tip. (c) *Tip-sample-tip* (TST) The incident field reaches the tip, and the secondary field with frequency  $\omega_0$  generated by the tip excites the sample. The Raman process takes place, and the Raman field with frequency  $\omega_s$  interacts with the tip. Finally, the tip generates another secondary field with frequency  $\omega_s$  which propagates towards the detector.

plasmonic structure (tip) in the ST and TS cases, and twice in the TST case, the intensity of the Raman scattered field measured at the detector accounts for two terms proportional to  $f_e^2$ , derived from ST and TS sequences, and for one term proportional to  $f_e^4$ , derived by the TST sequence. [46, 47] As  $f_e$  increases, the TST sequence becomes more dominant, unless destructive interference effects take place, as discussed below. Higher-order terms may also occur, but the lower associated probability reduces their importance. [45]

Another aspect to be taken into account in the description of the TERS intensity is the degree of coherence of the radiation field in the near-field regime. Given that the minimal coherence length of the optical field is not limited to  $\lambda/2$  in the near-field regime, [48] as it is in the far-field, [4] scattering components derived from different regions of the sample's surface can interfere at the plasmonic nano-structure in TERS. [1, 26, 46, 49, 50] Interference is specially important for the TS and TST terms, in which the Raman field emitted by the sample interacts with the tip before propagating to the detector. [1, 46] Due to the symmetry of the polarizability-derivative tensor, and consequently to the polarization geometry of the Raman-scattered field, the interference is constructive for fields generated by

totally symmetric vibrational modes, and destructive otherwise. [51] This difference has allowed the determination of the phonon coherence length in graphene [26,52] and GaAs. [53]

Detailed analytical calculations of the TST and ST terms were presented in Ref. [1], and applied in Ref. [26] for the interpretation of TERS measurements of graphene. Later on, the TS term was included in the analysis of TERS data measured in graphene nanoflakes [46] and GaAs. [53] However, the analytical calculations for the TS term have never been reported. The aim of this Thesis is to provide a further development on the TERS theory by presenting a comprehensive description of the physical picture and the mathematical steps for deriving analytical expressions that account for the TERS intensity related to the TS term in one- and two-dimensional (1D and 2D, respectively) samples. This work fulfills a gap of information in the literature, complementing the analysis of TERS intensity presented in a series of Physical Review papers dedicated to the subject. [1, 26, 46, 49–51, 54]

## 4.1 Calculation of the TS interaction in 2D systems

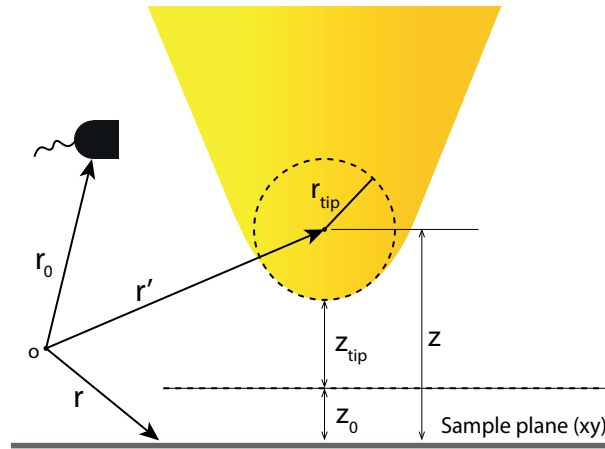


Figura 15 – Geometrical parameters in our TERS model. The sample lies on the  $xy$ -plane, and the tip (gold-colored) is aligned with the  $z$ -direction. The field generated by the tip is described by the field of a point-dipole aligned with the  $z$ -direction and positioned at  $\mathbf{r}' = (0, 0, z)$ .  $r_{tip}$  is the radius of the tip's apex, and the spatial coordinate at the sample plane is described by  $\mathbf{r} = (x, y, 0)$ . The detector is located at  $\mathbf{r}_0$ .  $z_{tip}$  is the distance between the apex of the tip and the minimal separation  $z_0$  between the tip and the sample plane, as defined by the AFM sensitive feedback system.

The general picture of the TERS intensity was already presented in Ref. [1] and will be briefly summarized here for minimal self-consistency. The physical system is schematically illustrated in Figure 15. It is composed by the sample lying on the  $xy$ -plane, and by the tip whose shaft is aligned along the  $z$ -direction. The field generated by the

tip is described as the field of a point-dipole aligned with the  $z$ -direction and positioned at  $\mathbf{r}' = (0, 0, z)$ . In this case, the  $zz$ -component is the only non-null term of the tip's polarizability tensor, and is given by  $\alpha_{||}(\omega) = 2\pi r_{tip}^3 f_e(\omega)$ , with  $\omega$  being the angular frequency of the radiation field under consideration, and  $r_{tip}$  the radius of the tip's apex, as illustrated in Fig. 15. The spatial coordinate at the sample plane is described by  $\mathbf{r} = (x, y, 0)$ .

The intensity of the TERS field with frequency  $\omega_s$  measured at the detector located at  $\mathbf{r}_0$  is evaluated by considering the ensemble average of the scattered field on the form [1]

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_s) = \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \int \int_{\mathbb{D}} \langle \alpha^{\gamma*}(\mathbf{r}_1; \omega_s, \omega_0) \alpha^\gamma(\mathbf{r}_2; \omega_s, \omega_0) \rangle [\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega_0)]^* \mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, \omega_0) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (4.1)$$

where  $\varepsilon_0$  and  $c$  are the free-space permittivity and speed of light, respectively,  $\mathbf{G}$  is the Dyadic Green's function tensor,  $\mathbf{E}(\omega_0)$  is the excitation vector field with frequency  $\omega_0$ , and the term between brackets accounts for the spatial correlation between the Raman tensor component  $\alpha^\gamma$  related to a vibrational mode  $\gamma$  with frequency  $\omega_s$ , evaluated at the positions  $\mathbf{r}_1$  and  $\mathbf{r}_2$  at the sample plane. This correlation function is assumed to have a Gaussian profile whose width is considered to be the coherence length  $L_c$  of the phonon mode  $\gamma$  under consideration. The integrals run over the sample domain  $\mathbb{D}$ . In the limit  $\mathbb{D} \gg z$ , a more explicit form of Eq. (4.1) can be written as

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_s) = \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \mathbf{G}_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2; \omega_s) \alpha_{nj}^\gamma(x_2, y_2; \omega_s, \omega_0) E_j(x_2, y_2; \omega_0) \\ \times \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dy_1 \left[ \frac{e^{-[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]/L_c^2}}{\pi L_c^2} \right] \mathbf{G}_{lm}^*(\mathbf{r}_0, x_1, y_1; \omega_s) \alpha_{mi}^{\gamma*}(x_1, y_1; \omega_s, \omega_0) E_i^*(x_1, y_1; \omega_0) \quad (4.2)$$

where  $l \in \{x, y, z\}$  and  $m, n; i, j \in \{x, y\}$ . Performing the steps explained in Ref. [1], the four-fold integral in Eq. (4.2) can be replaced by the following two-fold integral in the spatial frequency domain

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_s) = 4\pi^2 \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_{l,m,n} \sum_{i,j} \alpha_{mi}^{\gamma*} \alpha_{nj}^\gamma \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \hat{F}_{lmi}^*(k_x, k_y) \hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) e^{-(k_x^2 + k_y^2)L_c^2/4}, \quad (4.3)$$

with  $\hat{F}_{lnj}(k_x, k_y)$  defined as the Fourier transform of the product  $\mathbf{G}_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2) E_j(x_2, y_2; \omega_0)$  on the form

$$\hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \mathbf{G}_{ln}(\mathbf{r}_0, x_2, y_2) E_j(x_2, y_2; \omega_0) e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)}. \quad (4.4)$$

Similarly,  $\hat{F}_{lmi}(k_x, k_y)$  is defined as the Fourier transform of the product  $\mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}_0, x_1, y_1) E_i(x_1, y_1; \omega_0)$ .

TS processes start with the incident field interacting with the sample. The Raman-scattered field then interacts with the tip at  $\mathbf{r}' = (0, 0, z)$ , prior to become the propagating field that reaches the detector at  $\mathbf{r}_0$ . In this case, the  $G_{ln}\alpha_{nj}^\gamma E_j$  product assumes the form [1]

$$G_{ln}(\mathbf{r}_0, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^\gamma(x, y; \omega_s, \omega_0) E_j(x, y, \omega_0) = \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{||}(\omega_s) G_{zn}^o(z, x, y; \omega_s) \alpha_{nj}^\gamma(x, y; \omega_s, \omega_0) E_j(x, y, \omega_0), \quad (4.5)$$

and Eq.(4.4) becomes

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{||}(\omega_s) \\ &\times \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 G_{zn}^o(z, x_2, y_2; \omega_s) E_{0j}(x_2, y_2; \omega_0) e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Considering only the near-field term of the Dyadic Green's function, the  $G_{zn}^o(z, x, y; \omega_s)$  component is

$$G_{zn}^o(z, x, y; \omega_s) = \frac{c^2}{4\pi\omega_s^2} \frac{3zn}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}}. \quad (4.7)$$

Substitution of (4.7) in (4.6) gives

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) &= \frac{3}{16\pi^3} \frac{z}{\varepsilon_0} G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{||}(\omega_s) \\ &\times \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \frac{n}{(x_2^2 + y_2^2 + z^2)^{5/2}} E_{0j}(x_2, y_2, \omega_0) e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Because in TS the incident field interacts with the sample first, it is important to determine the polarization of the incident field. Here we consider a radially polarized beam, which has a strong component along the  $z$ -direction at the focal plane. This out-of-plane component is important to maximize the interaction of the incident field with the tip in the ST and TST processes. [1, 51, 54, 55] For an objective lens with  $NA = 1.4$ , the amplitude of the in-plane component of the radially polarized incident field is approximately 3 times smaller than the out-of-plane component at the focal plane. [10] Therefore, by considering the amplitude of the out-of-plane component as  $E_0$  (to be consistent with the notation used in Ref. [1]), the incident field assumes the approximate form in the focal  $xy$ -plane

$$\mathbf{E}(\omega_0) = \frac{E_0(\omega_0)}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ \sqrt{3} \end{bmatrix}, \quad (4.9)$$

where  $\phi$  is the polarization angle on the  $xy$ -plane, measured from the  $x$ -axis. From Eq. (4.9),

we have  $E_{0j}(x, y; \omega_0) = E_0(\omega_0) j / [\sqrt{3}(x^2 + y^2)^{1/2}]$ . Substitution in Eq. (4.8) leads to

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) &= \frac{\sqrt{3}z}{16\pi^3\epsilon_0} G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{\parallel}(\omega_s) E_0(\omega_0) \\ &\times \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_2 dy_2 \frac{nj e^{-i(k_x x_2 + k_y y_2)}}{(x_2^2 + y_2^2 + z^2)^{5/2} (x_2^2 + y_2^2)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Substitution of the Fourier component (4.10) in Eq. (4.3) (similarly for  $\hat{F}_{lmi}$ ) allows the analytical evaluation of the contribution of the TS term to the TERS intensity. As an example, we perform this calculation for the two main Raman features of graphene, namely the first-order bond-stretching G band, at  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ , and the two-phonon G' band (also called 2D band in the literature), at  $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ . While the G band is a two-fold degenerated zone-center phonon with  $E_{2g}$  symmetry, the G' band belongs majorally to a totally symmetric transversal optical phonon branch near the corner of the first Brillouin zone (K or K' point). [51, 56] The Raman tensors for these optical phonons are [14]

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G(E_{2g1}) = \alpha^G \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \overset{\leftrightarrow}{\alpha}^G(E_{2g2}) = \alpha^G \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.11)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}^{D,G'}(A_1) = \alpha^{D,G'} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.12)$$

where  $E_{2g1}$  and  $E_{2g2}$  are the two modes that compose the double-degenerated G band. The out-of-plane components are omitted in (4.11), because they are null for the  $E_{2g}$  modes, and negligible for the  $A_1$  mode. [54]

For the Raman modes listed in Eq. (4.11), we have  $n, j \in \{x, y\}$  in Eq. (4.10). This integral has a complicated analytical form. Following the same procedure as in Ref. [1], developed for the ST and TST sequences, we approximate the integrand of Eq. (4.10) of a linear combination of Gaussian peaks on the form

$$\begin{aligned} \frac{nj}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2} (x^2 + y^2)^{1/2}} &\approx \frac{nj}{z^6} \left[ a_0 e^{-b_0(x^2+y^2)/z^2} + c_0 e^{-d_0(x^2+y^2)/z^2} \right. \\ &\left. + e_0 e^{-f_0(x^2+y^2)/z^2} + g_0 e^{-h_0(x^2+y^2)/z^2} + p_0 e^{-q_0(x^2+y^2)/z^2} \right], \end{aligned} \quad (4.13)$$

where  $\{a_0, b_0, c_0, d_0, e_0, f_0, g_0, h_0, p_0, q_0\}$  are numerical parameters to be determined. A least-square fit of the original function with (4.13) revealed  $a_0 = 13.57$ ,  $b_0 = 110.81$ ,  $c_0 = 4.1$ ,  $d_0 = 16.61$ ,  $e_0 = 1.99$ ,  $f_0 = 4.08$ ,  $g_0 = 0.48$ ,  $h_0 = 1.30$ ,  $p_0 = 0.02$ ,  $q_0 = 0.33$ . Next,

we take the Fourier transform of Eq. (4.13) as

$$\hat{h}_{nj}(k_x, k_y; z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} dx dy (nj) e^{-i(k_x x + k_y y)} \times \left[ a_0 e^{-b_0(x^2+y^2)/z^2} + c_0 e^{-d_0(x^2+y^2)/z^2} + e_0 e^{-f_0(x^2+y^2)/z^2} + g_0 e^{-h_0(x^2+y^2)/z^2} + p_0 e^{-q_0(x^2+y^2)/z^2} \right]. \quad (4.14)$$

This integral can be readily solved analytically. Next, Eq. (4.10) is re-written in terms of the Fourier component  $\hat{h}_{nj}(k_x, k_y; z)$  evaluated in (4.14), and assumes the form

$$\hat{F}_{lnj}(k_x, k_y) = \frac{\sqrt{3}}{16\pi^3} \frac{E_0(\omega_0)}{\varepsilon_0 z^5} G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{\parallel}(\omega_s) \hat{h}_{nj}(k_x, k_y; z). \quad (4.15)$$

Analogously,

$$\hat{F}_{lmi}^*(k_x, k_y) = \frac{\sqrt{3}}{16\pi^3} \frac{E_0^*(\omega_0)}{\varepsilon_0 z^5} G_{lz}^{o*}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \alpha_{\parallel}^*(\omega_s) \hat{h}_{mi}^*(k_x, k_y; z). \quad (4.16)$$

Substitution of Eqs. (4.15) and (4.16) in Eq. (4.3) yields:

$$S^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4}{64\pi^4 \varepsilon_0^4 c^4 z^{10}} \sum_l |\alpha_{\parallel}(\omega_s) G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) E_0(\omega_0)|^2 \times \left[ \sum_{m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{mi}^*(\omega_s) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}(\omega_s) \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \hat{h}_{mi}^*(k_x, k_y; z) \hat{h}_{nj}(k_x, k_y; z) e^{-(k_x^2 + k_y^2)L_c^2/4} \right]. \quad (4.17)$$

Defining the function

$$\Psi_{mi,nj}(z; L_c) = \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \hat{h}_{mi}^*(k_x, k_y; z) \hat{h}_{nj}(k_x, k_y; z) e^{-(k_x^2 + k_y^2)L_c^2/4}, \quad (4.18)$$

Eq. (4.17) can be written in the compact form

$$S^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4}{64\pi^4 \varepsilon_0^4 c^4 z^{10}} \sum_l |\alpha_{\parallel}(\omega_s) G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) E_0(\omega_0)|^2 \times \sum_{m,n} \sum_{i,j} \tilde{\alpha}_{mi}^*(\omega_s, \omega_0) \tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}(\omega_s, \omega_0) \Psi_{mi,nj}(z; L_c). \quad (4.19)$$

In the following, we insert in Eq. (4.19) the values of the components of the Raman polarizability tensor associated with the phonon mode  $\gamma$ ,  $\tilde{\alpha}_{mi}^*$  and  $\tilde{\alpha}_{nj}^{\gamma}$ , as given in Eq. (4.11). We also notice that  $\alpha_{\parallel}(\omega_s) = 2\pi\varepsilon_0 r_{\text{tip}}^3 f_e(\omega_s)$ , [10] recalling that  $f_e$  is the field enhancement factor, and  $r_{\text{tip}}$  is the radius of the apex of the near-field probe (see Fig. 15). With these considerations, for the  $G'$  mode, the signal is finally given as

$$S_{G'}^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4 r_{\text{tip}}^6 \tilde{f}_e^2(\omega)}{8\pi^2 \varepsilon_0^2 c^4 z^{10}} \sum_l |G_{lz}^o(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \tilde{\alpha}^{A_1}(\omega_s, \omega_0) E_0(\omega_0)|^2 \times [\Psi_{xx,xx}(z; L_c) + \Psi_{xx,yy}(z; L_c)], \quad (4.20)$$

with  $\tilde{f}_e = \text{Re}[f_e]$ . For the G mode, the sum of the signals of the  $E_{2g1}$  and  $E_{2g2}$  components leads to

$$S_G^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4 r_{\text{tip}}^6 \tilde{f}_e^2(\omega)}{8\pi^2 \varepsilon_0^2 c^4 z^{10}} \sum_l \left| G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \tilde{\alpha}^{E_{2g}}(\omega_s, \omega_0) E_0(\omega_0) \right|^2 \quad (4.21)$$

$$\times [\Psi_{xx,xx}(z; L_c) - \Psi_{xx,yy}(z; L_c) + 2\Psi_{xy,yx}(z; L_c)].$$

Figures 16(a) and 16(b) show the plot of the TS signal (red curve) for the  $A_1$  and  $E_{2g}$  modes, respectively, as a function of  $z_{\text{tip}}$ , the distance between the apex of the tip and the minimal separation  $z_0$  between the tip and the sample plane, as defined by the feedback system. As illustrated in Fig. 15,  $z_{\text{tip}} = z - (r_{\text{tip}} + z_0)$ , noting that  $z$  is the vertical position, measured from the sample plane, of the point-dipole considered as the source of the secondary field generated by the plasmonic structure. For this specific example, we chose  $r_{\text{tip}} = 15$  nm,  $L_c = 50$  nm,  $f_e = 6$ , and  $z_0 = 5$  nm. Blue and black curves represent the TST and ST signals, respectively, as a function of  $z_{\text{tip}}$ . The TST and ST signals were calculated in Ref. [1], and are reproduced here for comparison. As shown in Fig. 16(a), for the  $A_1$  mode, which gives rise to the  $G'$  band in graphene, the  $z$ -dependence of the TST sequence is steeper than the ST and TS, being considerably stronger at  $z_{\text{tip}} = 0$ . This is expected, since both incident and scattered fields are enhanced by the tip in the TST process. The ST and TS signals have approximately the same importance at  $z_{\text{tip}} = 0$ , as expected by symmetry. As shown in Fig. 16(b), the situation is drastically different for the  $E_{2g}$  mode, which gives rise to the G band in graphene. In this case, the TERS signal at  $z_{\text{tip}} = 0$  is completely dominated by the ST term, since the Raman field undergoes destructive interference at the tip in the TST and TS processes, as discussed in details in Refs. [1, 26, 46].

## 4.2 Calculation of the TS interaction in 1D systems

Optical absorption in 1D systems is highly anisotropic, being strong for light polarized along their elongation, and practically null for light polarized along the transversal direction. By taking into account this depolarization effect for an object aligned along the  $x$ -direction, Eq. (4.3) can be adapted to the 1D case, assuming the form [1]

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_s) = 2\pi \frac{\omega_s^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \sum_l \tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \hat{F}_{lx}^*(k_x) \hat{F}_{lx}(k_x) e^{-(k_x^2 L_c^2)/4}. \quad (4.22)$$

For the TS term, the reverse Fourier transform of  $\hat{F}_{lx}(k_x)$  is given by

$$\hat{F}_{lx}(k_x) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_s^2}{\varepsilon_0 c^2} \alpha_{\parallel}(\omega_s) G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \int_{-\infty}^{+\infty} dx G_{zx}^{\circ}(x, z; \omega_s) E_{0x}(x, y; \omega_0) e^{-ik_x x}. \quad (4.23)$$

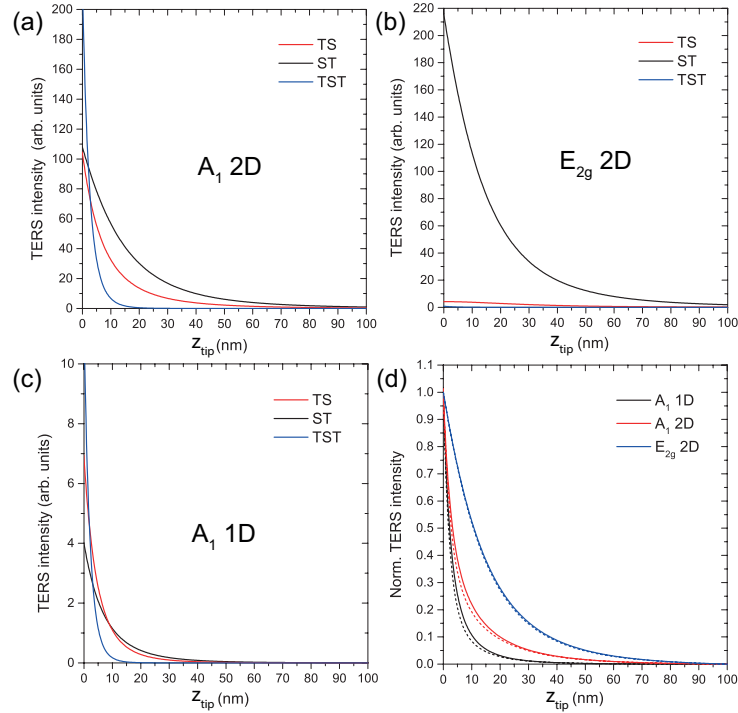


Figura 16 – (a) and (b): Plots of the TS signal (red curve) for the  $A_1$  and  $E_{2g}$  modes, respectively, as a function of  $z_{tip} = z - (r_{tip} + z_0)$  (as illustrated in Fig. 15). For this specific example, we chose  $r_{tip} = 15$  nm,  $L_c = 50$  nm,  $f_e = 6$ , and  $z_0 = 5$  nm. Blue and black curves represent the TST and ST signals, respectively, as a function of  $z_{tip}$ , based on the results derived in Ref. [1]. For the  $A_1$  mode, panel (a), the  $z$ -dependence of the TST mode is steeper than for the ST and TS events which, in turn, have approximately the same importance at  $z_{tip} = 0$ . As shown in panel (b), the TERS signal for the  $E_{2g}$  mode at  $z_0$  is completely dominated by the ST term, because the Raman field undergoes destructive interference at the tip in the TST and TS processes. [1, 26, 46]. (c) Plot of the TS signal (red curve) for the  $A_1$  mode in a one-dimensional system as a function of  $z_{tip}$ , according to Eq. (4.30). The plots for the TST and ST signals are shown (blue and black curves, respectively), as evaluated in Ref. [1]. As for the  $A_1$  mode in two-dimensional systems, the TST component is steeper and dominates at the minimal tip-sample distance,  $z_{tip} = 0$ . The visual comparison of panels (a) and (c) clearly shows that the  $z$ -dependence is steeper for the TERS signal in 1D systems than in 2D systems, as discussed in Ref. [50]. (d) Plot of the normalized sum of the TST, TS and ST signals (solid lines) as a function of  $z_{tip}$  for the  $A_1$  mode in 1D and 2D systems (black and red solid curves, respectively), and also for the  $E_{2g}$  mode in 2D systems (blue solid curve). The dashed lines are the same plots, but considering only the TST and ST signals, as in Ref. [1].

Considering only the near-field term, the Dyadic Green function  $G_{zx}^{\circ}(x, z; \omega_s)$  assumes the approximate form

$$G_{zx}^{\circ}(x, z; \omega_s) = \frac{c^2}{4\pi\omega_s^2} \frac{3zx}{(\sqrt{x^2 + z^2})^5}. \quad (4.24)$$

Also, from Eq. (4.9), the  $x$ -component of the incident field can be written in terms of the amplitude  $E_0$  as  $E_{0x} = E_0/\sqrt{3}$ . With these considerations, (4.23) becomes

$$\hat{F}_{lx}(k_x) = \frac{\sqrt{3}z}{8\pi^2\varepsilon_0} \alpha_{\parallel}(\omega_s) G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) E_0(\omega_0) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x e^{-ik_x x}}{(\sqrt{x^2 + z^2})^5}. \quad (4.25)$$

By taking  $y = 0$  and  $n = j = x$ , the approximation (4.13) applies to (4.25), which turns into

$$\begin{aligned} \hat{F}_{lx}(k_x) &= \frac{\sqrt{3}}{8\pi^2\varepsilon_0 z^5} \alpha_{\parallel}(\omega_s) G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) E_0(\omega_0) \times \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-ik_x x} \left[ a_0 e^{-b_0 x^2/z^2} + c_0 e^{-d_0 x^2/z^2} + e_0 e^{-f_0 x^2/z^2} + g_0 e^{-h_0 x^2/z^2} + p_0 e^{-q_0 x^2/z^2} \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

To shorten the notation, we define the functions  $\hat{f}_x(k_x; z)$  and  $\varphi_{xx}(z; L_c)$ , respectively, as

$$\begin{aligned} \hat{f}_x(k_x; z) &= \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[ a_0 e^{-b_0 x^2/z^2} + c_0 e^{-d_0 x^2/z^2} + e_0 e^{-f_0 x^2/z^2} + g_0 e^{-h_0 x^2/z^2} + p_0 e^{-q_0 x^2/z^2} \right] x^2 e^{-ik_x x}, \end{aligned} \quad (4.27)$$

and

$$\varphi_{xx}(z; L_c) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \hat{f}_x(k_x; z) \hat{f}_x^*(k_x; z) e^{-(k_x^2 L_c^2)/4}. \quad (4.28)$$

Next, Eqs. (4.26), (4.27), and (4.28) can be used to rewrite the TS signal (4.22) as

$$S^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4 r_{\text{tip}}^6 \tilde{f}_e^2(\omega)}{8\pi\varepsilon_0^2 c^4 z^{10}} \sum_l \tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma*}(\omega_s, \omega_0) \tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma}(\omega_s, \omega_0) |G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) E_0(\omega_0)|^2 \varphi_{xx}(z; L_c), \quad (4.29)$$

where we have considered  $\alpha_{\parallel}(\omega) = 2\pi\varepsilon_0 r_{\text{tip}}^3 f_e(\omega)$ .

A good example of a Raman mode derived from a 1D nanosystem is the disorder-induced D band ( $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) measured from a graphene edge. [57] The D band derives from the same totally symmetric phonon as the G' band. [56] For this mode, we simply have  $\tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma*} \tilde{\alpha}_{xx}^{\gamma} = |\tilde{\alpha}^{A_1}(\omega_s, \omega_0)|^2$ , and the signal (4.29) assumes the form

$$S^{\text{TS}}(\mathbf{r}_0) = \frac{3\omega_s^4 r_{\text{tip}}^6 \tilde{f}_e^2(\omega)}{8\pi\varepsilon_0^2 c^4 z^{10}} \sum_l |G_{lz}^{\circ}(\mathbf{r}_0, z; \omega_s) \tilde{\alpha}^{A_1}(\omega_s, \omega_0) E_0(z, \omega_0)|^2 \varphi_{xx}(z; L_c). \quad (4.30)$$

Figure 16(c) shows the plot of the TS signal (red curve) for the  $A_1$  mode in a one-dimensional system as a function of  $z_{\text{tip}}$ , according to Eq. (4.30). As for the two-dimensional case, we chose  $r_{\text{tip}} = 15 \text{ nm}$ ,  $L_c = 50 \text{ nm}$ ,  $f_e = 6$ , and  $z_0 = 5 \text{ nm}$ . The same

plots for the TST and ST signals are shown (blue and black curves, respectively). The  $z$ -dependences of the TST and ST signals were evaluated in Ref. [1]. As for the  $A_1$  mode in two-dimensional systems, the TST component is steeper and dominates at the minimal tip-sample distance  $z_0$ . The visual comparison between Figs.16(a) and 16(c) clearly shows that the  $z$ -dependence is steeper for the TERS signal from 1D systems than from 2D systems, as discussed in Ref. [50].

### 4.3 Applying the theory to experimental data

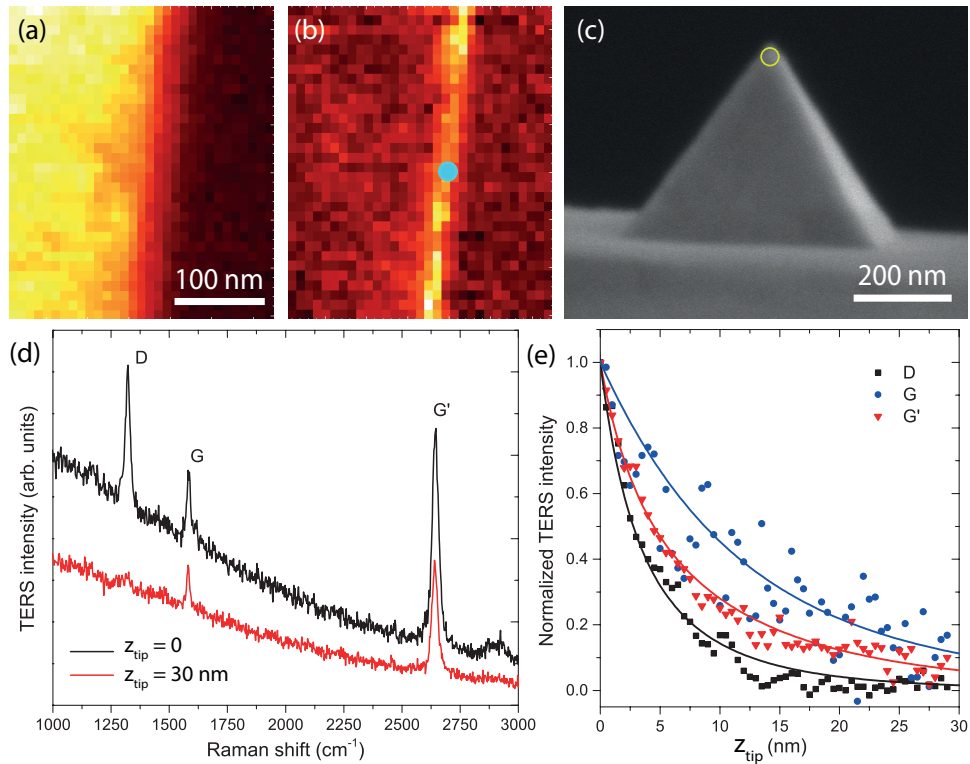


Figure 17 – TERS experiment in graphene. (a) and (b): Hyperspectral TERS maps of a graphene edge, where the color scale render the  $G'$  and  $D$  intensities, respectively. Each spectrum was recorded with 0.6 s of integration time and  $120 \mu\text{W}$  of laser power, as measured at the back-aperture of the objective lens. While the  $G'$  band spreads over the graphene area, the  $D$  band is confined at the edge, which therefore behaves as a one-dimensional scatterer. [57] (c) SEM image of the plasmon-tunable tip pyramid (PTTP) used in the experiment. The yellow circle indicates  $r_{tip} \approx 15 \text{ nm}$ . (d) TERS spectra recorded at the edge of the graphene flake, at the position indicated by the light-blue circle in panel (b), with the tip positioned at  $z_{tip} = 0$  (black spectrum) and  $z_{tip} = 30 \text{ nm}$  (red spectrum). (e) Normalized TERS intensities as a function of  $z_{tip}$ . Blue bullets, red down triangles and black squares are experimental data for the  $G$ ,  $G'$  and  $D$  bands, respectively. The solid lines (blue for  $G$ , red for  $G'$ , and black for  $D$ ) are the theoretical curves that fit better to the experimental data, with the parameters  $r_{tip} = 15 \text{ nm}$  (fixed, as revealed by SEM),  $L_c = 40 \text{ nm}$ ,  $f_e = 4$ , and  $z_0 = 5 \text{ nm}$  (fixed, as previously known for the feedback system).

Figure 16(d) summarizes the results of sections 4.1 and 4.2 by showing the plot of the normalized sum of the TST, TS and ST signals (solid lines) as a function of  $z_{tip}$  for the  $A_1$  mode in 1D and 2D systems (black and red solid curves, respectively), and also for the  $E_{2g}$  mode in 2D systems (blue solid curve). As for the panels 16(a-c), we have considered  $r_{tip} = 15$  nm,  $L_c = 50$  nm,  $f_e = 6$ , and  $z_0 = 5$  nm. The dashed lines are the same plots, but considering only the TST and ST signals, as in Ref. [1]. The comparison shows that, in general, the inclusion of the TS term turns the  $z$ -dependence slightly less steeper.

To test the validity of the theory, we have performed tip-approach TERS experiment in graphene, with a considerably higher degree of accuracy than what has been reported in the literature, [26] and the results are presented in Figure 17. The tip-enhanced Raman setup is based on an inverted optical microscope equipped with an x,y-scan stage. The sample is a mechanically exfoliated graphene deposited on the top of a  $200 \mu\text{m}$ -thick cover glass serving as a dielectric transparent substrate. A high numerical aperture objective (1.4 NA) is used to focus a radially polarized laser beam with 632.8 nm of wavelength on the sample plane. The plasmonic probe is a plasmon-tunable tip pyramid (PTTP) [42, 44] positioned at the center of the focus area. This PTTP has a nano-pyramid with lateral length of 470 nm, matching the resonance condition for the  $2^{nd}$  LSPR monopole mode with the laser energy (1.96 eV). [44] The PTTP is attached to a quartz tuning fork and kept at a distance of  $\approx 5$  nm from the sample's surface by means of a shear-force feedback system. The scattered light is collected in backscattering geometry (through the same objective lens), filtered by a notch filter which suppresses the Rayleigh component of the scattered light. The Raman signal is then dispersed in a spectrograph and recorded by a cooled charge-coupled device (CCD). The tip-enhanced Raman image is obtained from hyperspectral analysis. More details on the setup can be found in Ref. [39].

Figures 17(a) and 17(b) show two components of a hyperspectral TERS map of a graphene edge, where the color scales render the  $G'$  and D intensities, respectively. While the  $G'$  band spreads over the whole graphene area, the D band is confined at the edge, which therefore behaves as a one-dimensional scatter. [57] Fig. 17(c) shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the PTTP used in the experiment. The yellow circle with diameter of 30 nm provides visual reference for  $r_{tip} \approx 15$  nm. Fig. 17(d) shows TERS spectra recorded at the edge of the graphene flake, at the position indicated by the light-blue circle in Fig. 17(b), with the tip positioned at  $z_{tip} = 0$  (black spectrum) and  $z_{tip} = 30$  nm (red spectrum). All bands are enhanced as the tip approaches the sample plane but, due to its 1D character, the D band enhances considerably more. Besides, because the G band undergoes destructive interference and the  $G'$  band undergoes constructive interference in the TS and TST processes, the G band enhances less than the  $G'$ . The normalized TERS intensities are plotted in Fig. 17(d), as functions of  $z_{tip}$ . The graphic clearly shows the

distinct behaviours of the D, G, and G' bands. The solid curves are theoretical curves fitted to the data, where the regression converged to  $r_{tip} = 15$  nm (fixed, as revealed by SEM),  $L_c = 40$  nm,  $f_e = 4$ , and  $z_0 = 5$  nm (fixed, from previous information on the feedback system). The graphics show that the theory agrees well with the experimental results.

It is important noticing that the value of  $L_c$  extracted from the experiment presented in Fig. 17 (40 nm), is considerably (33%) larger than measured before ( $\approx 30$  nm in Ref. [26]). Apart from the higher quality of the experimental data presented here (larger field enhancement, more data points), this difference confirms the relevance of the TS on the calculation of the TERS intensity.

## 4.4 Limitations of the model

The analysis presented here considers two premises: (i) the sample does not support plasmon modes for excitation fields in the visible range; (ii) the sample is sitting on a dielectric substrate. Both aspects apply to a wide class of 2D materials (including graphene, hBN and  $\text{MOS}_2$ ) deposited on  $\text{SiO}_2$  substrates, broadly used in atomic force microscopy-TERS measured under ambient conditions. However, if the sample is sitting on a metallic substrate, as it should be the case in scanning tunneling microscopy TERS, the so-called gap mode [58–62] takes place and additional considerations must be taken into account, as addressed experimentally and by numerical simulations in Ref. [54]. First, the strong coupling of the radiation field with the metallic substrate affects both far-field and near-field distributions. In the far-field, the in-plane polarized field is slightly narrower and the out-of-plane polarized field is moderately enhanced. In the near-field, the out-of-plane components of the field is drastically changed, becoming 70% more intense and 26% narrower. For the in-plane, an overall slight sharpening of field distribution is observed.

Because the presence of a metallic substrate changes some characteristics of the radiation field that characterizes the Raman interaction between sample and tip, the point dipole model [Fig. 15, Eq. (4.1) and related discussion] may not be a suitable description for the source of the overall excitation field in gap mode TERS. However, it does not invalidate the analysis presented here, especially considering that the changes are almost irrelevant for the in-plane component of the field, as shown in Ref. [54], which is the one responsible for the excitation of most vibrational modes in 2D systems. Nevertheless, a particularly important aspect related to symmetry should be considered in the analysis of gap mode TERS. The presence of the metallic substrate adds an extra symmetry element in the TERS process, which is an horizontal mirror at the sample plane. The symmetry of the system is then raised from  $C_{\infty v}$  in the non-gap mode to  $D_{\infty h}$  in the gap mode and,

consequently, the TS scattering sequence becomes forbidden for both the G and 2D bands in gap mode. [54]

## 5 Aplicações

### 5.1 Aplicação em GaS

Aplicamos a teoria em dados experimentais para estimar valores das propriedades intrínsecas dos materiais. Nossos resultados da interação TS foram somados com os sinais das interações TST e ST de modo a obtermos o sinal total. A expressão para o sinal foi utilizada para ajustar dados de experimentais de TERS do sulfeto de gálio (GaS) esfoliado em poucas camadas. Os dados experimentais foram medidos pelo Dr. Rafael Silva Alencar, no laboratório do nosso grupo de pesquisa situado na UFMG (LabNS). Neste trabalho foram analisados os sinais Raman dos modos totalmente simétricos denominados por  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$ . Como já discutido, uma vez que a expressão para o sinal Raman é uma função do comprimento de correlação,  $L_c$ , extraímos o seu valor a partir do ajuste dos dados experimentais. Diferente de trabalhos já conhecidos para o grafeno [26,63], o GaS apresenta distintos comprimentos de correlação para os distintos modos  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$ , condizente com o estudo referido em [64], que atribui a diferença à anarmonicidade entre os modos, mesmo se tratando da mesma simetria. Qualitativamente, os fônons do modo  $A_{1g}^2$  possuem um acoplamento de terceira ordem e, como consequência, baixo  $L_c$ , diminuindo a intensidade do sinal comparado com o modo  $A_{1g}^1$ . Nossa análise dos dados, utilizando a expressão para modos totalmente simétricos, nos retornou  $L_c = 62 \pm 2\text{nm}$  e  $L_c = 50 \pm 2\text{nm}$  para os modos  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$  do GaS, respectivamente.

Os resultados mostrados na Figura (18) são para um floco de GaS com cinco camadas. Além disso, foram analisadas amostras com uma e três camadas. Sabemos que, quanto mais espesso o floco, maior é a absorção do sinal que passa pela amostra [53]. Para uma mesma distância ponta-amostra verificou-se que com a diminuição da espessura há decréscimo na intensidade do sinal Raman, indicando que  $L_c$  deve aumentar com o aumento de camadas da amostra. De fato, o ajuste mostrou que  $L_c$  cresce com o aumento da espessura, o que está de acordo com resultados que afirmam que  $L_c$  tende a ser menor em superfícies rugosas [53]. Este trabalho deu origem à publicação [53].

### 5.2 Aplicação na conexão entre Micro e Nano Raman

Outra aplicação do nosso trabalho foi feita no estudo de como o fator de aumento,  $f_e$ , influencia no sinal luminoso que chega ao detector. Para essa aplicação vamos primeiramente mostrar uma motivação, e posteriormente um estudo analítico.

Para entendermos a motivação precisamos avaliar quais interações (TST, TS e ST)

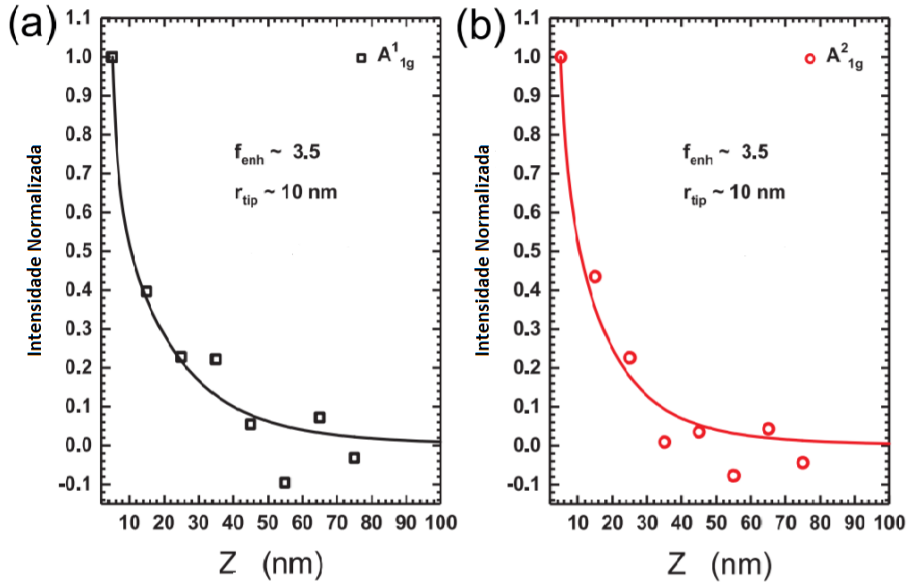


Figura 18 – Dependência normalizada da intensidade do sinal luminoso pela distância ponta-amostra,  $z$ , para (a)  $A_{1g}^1$  (quadrados pretos) e (b)  $A_{2g}^1$  (círculos vermelhos). As curvas em preto e vermelho são a dependência teórica de  $z$  para os modos  $A_{1g}^1$  e  $A_{2g}^1$ , respectivamente, calculadas pela expressão do sinal para amostras bidimensionais. Os parâmetros de ajuste usados são mostrados nos gráficos.

possuem interferência, construtiva ou destrutiva, em duas situações: A primeira situação é aquela em que a luz sofre interferência ao ser focalizada diretamente na nanoantena. Vamos chama-lá de interferência incidente,  $I_i$ . A segunda situação é aquela em que a luz espalhada pela amostra sofre interferência ao incidir sobre a nanoantena. Vamos chama-lá de interferência de espalhamento,  $I_e$ .

A interferência incidente,  $I_i$ , só será contabilizada para as interações TST e ST. A interferência de espalhamento,  $I_e$ , ocorre somente nas interações TST e TS. Além disso, para a interferência incidente, somente teremos interferência construtiva (devido ser proveniente da focalização da luz radialmente polarizada), já para a interferência de espalhamento podemos ter interferência construtiva ou destrutiva (dependerá do modo de vibração, como vimos no final do Capítulo 2).

A Tabela 2 mostra o tipo de interferência para as bandas  $G$  ( $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ ) e  $G'$  ( $\sim 2700\text{cm}^{-1}$ ) do grafeno para todas as três interações.

Como podemos verificar na referência [1], e juntamente com nossos resultados, o sinal luminoso depende do fator de aumento,  $f_e$ , com a quarta potência para a interação TST, e quadrático para as interações TS e ST. Tomando que para cada interferência construtiva contabilizada na Tabela 2 teremos um fator de aumento quadrático associado, podemos aferir a dependência que cada banda,  $G$  e  $G'$ , possui com relação a  $f_e$  (isso também pode ser verificado olhando diretamente para as expressões do sinal luminoso).

Tabela 1 – As interações TST, ST e TS possuem interferência construtiva (quando indicado pela letra c), ou interferência destrutiva (quando indicado pela letra d), ou ainda, não possuem interferência (quando indicado pela letra x), para ambas as bandas  $G(\sim 1580cm^{-1})$  e  $G'(\sim 2700cm^{-1})$  do grafeno. As interferências podem ser da luz incidente,  $I_i$ , ou da luz espalhada,  $I_e$ .

	TST		ST		TS	
	$I_i$	$I_e$	$I_i$	$I_e$	$I_i$	$I_e$
G'	c	c	c	x	x	c
G	c	d	c	x	x	d

Temos então que

$$G' = af_e^4 + bf_e^2 \quad (5.1)$$

e

$$G = cf_e^2, \quad (5.2)$$

onde a, b e c são constantes. Portanto,

$$G'/G = A_1f_e^2 + A_2 \quad (5.3)$$

e

$$G' + G = A_3f_e^4 + A_4f_e^2, \quad (5.4)$$

onde redefinimos as constantes.

Após resolvermos esse sistema de equações chegamos na seguinte dependência de  $G'/G$  com  $f_e$

$$G'/G = \alpha + \beta(\sqrt{1 + \gamma(G' + G)} - 1), \quad (5.5)$$

sendo  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  parâmetros a serem determinados em uma dada parametrização. Há ainda outra maneira de demonstrarmos a relação que existe entre a razão das bandas  $G$  e  $G'$  com a soma  $G + G'$ . Uma vez que temos as expressões analíticas de ambas as bandas, podemos avaliar qual polinômio descreveria  $G + G'$  e  $G'/G$  em função do fator de aumento,  $f_e$ , além de encontrar a expressão de  $G'/G$  em função de  $G + G'$ . A Figura 19 mostra as curvas contínuas para as bandas  $G$  e  $G'$  devido às suas dependências analíticas, e os respectivos ajustes para a determinação dos polinômios para a banda  $G$  e  $G'$  como função do fator de aumento. Podemos assim verificar que para  $G + G'$  como polinômio em  $f_e$ , obtivemos uma combinação linear de um fator de quarto grau, mais um fator de

segundo grau (o ajuste retornou:  $10^{-7} + 10^{-14}f + f^2 + 10^{-15}f^3 + 10^{-2}f^4$ ), corroborando com nossa afirmação anterior (Eq.5.4). Para  $G'/G$  como polinômio em  $f_e$ , obtivemos uma combinação linear de um fator de segundo grau, mais uma constante (o ajuste retornou:  $10^{-1} + 10^{-5}f + 10^{-2}f^2 + 10^{-6}f^3 + 10^{-7}f^4$ ), corroborando com nossa afirmação anterior (Eq.5.3). Portanto, nossa afirmação da equação (5.5), que é a resolução do sistema de equações formadas pelas equações (5.3) e (5.4) (que acabamos de avaliar suas veracidades) se confirma.

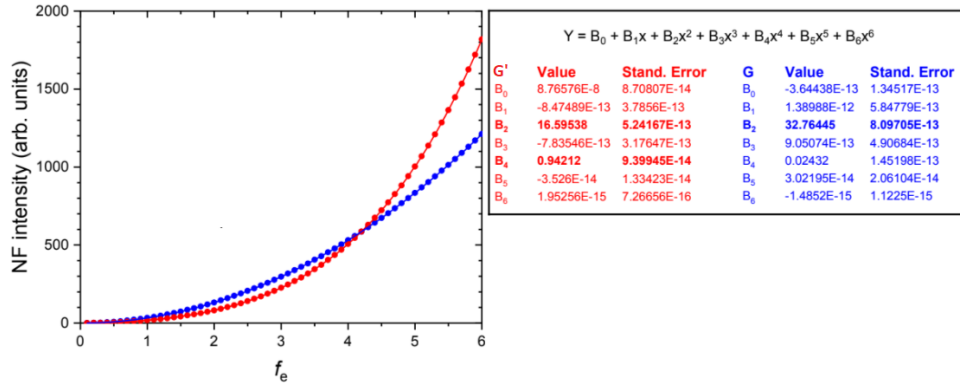


Figura 19 – Ajuste, via polinômios, da banda  $G'$  (curva vermelha), e da banda  $G$  (curva azul), com a variável sendo o fator de aumento  $f_e$ .

A espectroscopia micro-Raman é amplamente utilizada para a caracterização de nanomateriais. Entretanto, a espectroscopia Raman aprimorada pela ponta (TERS) tem sido utilizada com o mesmo objetivo. Não está claro, no entanto, até que ponto os protocolos desenvolvidos para caracterizar os nanomateriais dentro da configuração de campo distante se aplicam ao regime de campo próximo.

A relação entre os sinais  $G'/G$  é considerada extremamente importante para a caracterização de defeitos baseada em Raman em estruturas relacionadas ao grafeno. Entretanto, verificamos nesta tese que na espectroscopia em nano-Raman esta razão deve sofrer uma abrupta diferença, uma vez que os efeitos de interferência em regime de campo-próximo são distintos entre as bandas  $G$  e  $G'$ . Portanto, é necessário um trabalho de parametrização para entender como micro e nano-Raman podem ser usados, de forma consistente, para quantificar defeitos em sistemas relacionados ao grafeno.

Defeitos em nanoflakes de grafeno foram investigados no trabalho [46] em ambos micro e nano regimes, mostrando que as características Raman utilizadas para quantificar defeitos no regime de campo distante realmente mudam na presença da ponta TERS, gerando resultados incompatíveis. Entretanto, a incompatibilidade espectral micro-nano pode ser modelada usando a teoria de coerência espacial em espalhamento Raman de campo próximo, a partir do qual o procedimento de parametrização desenvolvido nesta seção foi derivado para obter resultados consistentes.

Com o intuito de avaliar como o fator de aumento,  $f_e$ , influencia na qualidade dos resultados experimentais, foram feitos experimentos com distintos grafenos e nanoantenas diferentes. As medidas realizadas em regime de campo-próximo foram feitas a uma mesma distância ponta-amostra. A Figura 20 mostra os resultados experimentais, juntamente com o ajuste teórico (fizemos uso da equação 5.5). Esta fórmula descreve a evolução da interferência na razão  $G'/G$ , uma vez que foi obtida a partir do fator de aumento,  $f_e$ , que é justamente a grandeza que contabiliza o quão significativa é a amplificação do sinal. Isso ocorre pois, a partir dos valores de  $f_e$ , podemos interpretar se estamos realizando o experimento micro-Raman ou nano-Raman. Em outras palavras, a amplificação do sinal somente ocorre em nano-Raman, que por sua vez apresenta a razão  $G'/G$  distinta daquela apresentada em micro-Raman, já que neste regime não há os discutidos efeitos de interferência que resultam em significativa diferença na intensidade do sinal para as bandas  $G$  e  $G'$ .

Neste gráfico, podemos ver que experimentos distintos tiveram valores distintos do fator de aumento (uma vez que conhecemos a dependência de  $G + G'$  e de  $G'/G$  com  $f_e$ ), e que nossa curva teórica foi capaz de ajustá-la. Desta forma, a conexão entre micro-Raman e nano-Raman é estabelecida, ou seja, nano-Raman pode fazer uso dos protocolos de micro-Raman estabelecidos na literatura [65–69] para quantificação de defeitos em materiais relacionados ao grafeno. Os dados experimentais foram medidos pelo Dr. Cassiano Rabelo. O trabalho deu origem à referência [46].

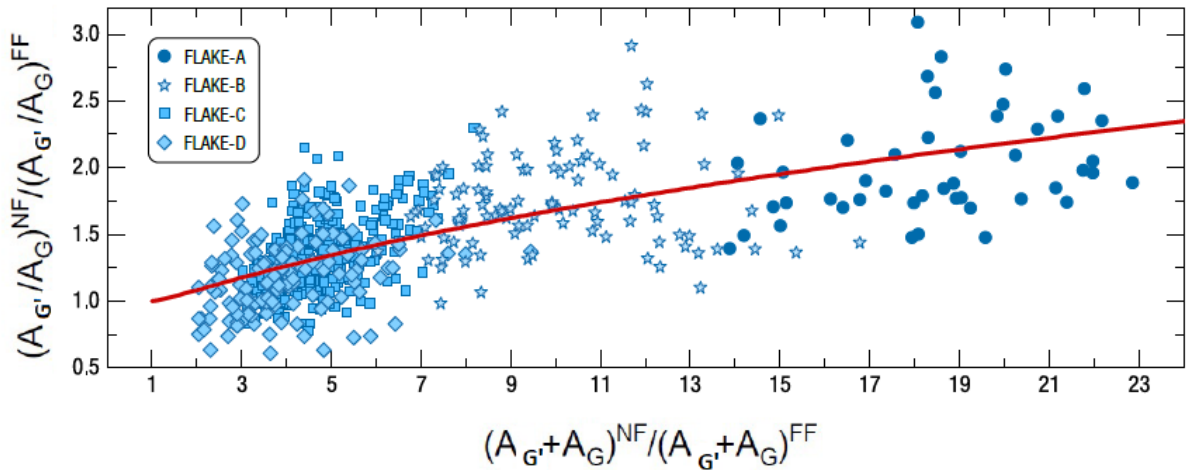


Figura 20 – Ajuste teórico dos experimentos de quatro grafenos medidos com pontas distintas. Nos eixos,  $A$  indica que foi avaliada a área integrada sob as curvas das bandas  $G'$  e  $G$ . As áreas associadas ao sinal near-field (NF) foram normalizadas pelas áreas associadas ao sinal far-field (FF). Medidas realizadas pelo Dr. Cassiano Rabelo no LabNS [70].

## 6 Considerações finais e perspectivas

A importância da espectroscopia Raman com melhoramento de ponta como uma ferramenta analítica para a nanociência e nanotecnologia têm crescido rápido nas últimas décadas, [71, 72] tornando-se um instrumento prático instrumento de pesquisa capaz de fornecer descobertas científicas sem precedentes tal como a observação óptica direta dos modos vibracionais em molécula única [59, 61] e o padrão de Moiré em bicamada de grafeno rotacionada. [73] Paralelo aos avanços experimentais, a teoria de TERS tem sido modelada através dos anos, revelando avanço na interpretação fundamental do espalhamento Raman: devido a proximidade da ponta com a superfície da amostra (regime de campo-próximo), efeitos de interferência desempenham uma importante função na intensidade do sinal TERS. Como uma consequência, o comprimento de correlação espacial do fônon pode ser extraído dos dados de TERS, considerando a dependência da intensidade do sinal TERS com a distância ponta-amostra. Essas descobertas teóricas foram reportadas em uma série em artigos publicados na *Physical Review* na últimas décadas. [1, 26, 46, 49–51, 54]

O presente trabalho preenche uma lacuna de informação na literatura, que é o cálculo da intensidade do sinal TERS proveniente da interação *sample-tip* (TS). Como para o termo TST, devido a simetria dos tensores de polarizabilidade Raman, e conseqüentemente a polarização no espalhamento Raman, a interferência é construtiva para campos gerados modo vibracional totalmente simétrico, e destrutiva caso contrário. Nós temos usado grafeno como protótipo para testar a teoria. Os resultados confirmam que: (i) devido à característica 1D, a banda D melhora consideravelmente mais que as bandas G e G'; (ii) devido a banda G (simetria  $E_{2g}$ ) produzir interferência destrutiva e a banda G' (simetria  $A_1$ ) produzir interferência construtiva nos processos TS e TST, a banda G melhora menos que a banda G'. Essas afirmações são resumidas na Fig. 17. Com adesão do sinal TS, o valor obtido para o comprimento de correlação espacial do fônon no grafeno é revisado para  $\approx 40$  nm. Novos avanços e refinamentos da teoria podem ser alcançados pela consideração dos seguintes aspectos/assuntos: (i) termos do campo-intermediário e campo-distante da função de Green diádica. (ii) modos de vibração fora do plano em sistema 2D; (iii) amostras 0D; (iv) efeitos de interferência no regime não-linear; (v) efeitos da interação ponta-substrato.

# Referências

- [1] Cançado, Luiz Gustavo, Ryan Beams, Ado Jorio e Lukas Novotny: *Theory of spatial coherence in near-field Raman scattering*. Physical Review X, 4(3):031054, 2014. Citado 29 vezes nas páginas 11, 12, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 65, 66, 70 e 74.
- [2] Cardona, M. e G. Guntherodt: *Resonance Phenomena, Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation, Topics in Applied Physics*. Número Vol. 50. Springer-Verlag, Berlin, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 11 and 12.
- [3] Hayes, W. e R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*. (John Wiley & Sons, New York, 1978. Citado na página 11.
- [4] Carter, WH e E Wolf: *Coherence properties of Lambertian and non-Lambertian sources*. JOSA, 65(9):1067–1071, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 56.
- [5] Wolf, Emil: *Introduction to the Theory of Coherence and Polarization of Light*. Cambridge University Press, 2007. Citado na página 12.
- [6] Publio, Bruno C., Bruno S. Oliveira, Cassiano Rabelo, Hudson Miranda, Thiago L. Vasconcelos, Ado Jorio e Luiz Gustavo Cançado: *Inclusion of the sample-tip interaction term in the theory of tip-enhanced Raman spectroscopy*. Phys. Rev. B, 105:235414, Jun 2022. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.235414>. Citado na página 12.
- [7] Maximiano, Rodolfo Vieira: *Espectroscopia de campo-próximo em sistemas bidimensionais*. 2012. Citado na página 17.
- [8] Abbe, E.: *Beitrage zur Theorie der Microscopie und der Microscopischen Wahrnehmung*. Arch. Mikrosk. Anat., 9:413–468, 1873. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- [9] Rayleigh, Lord: *On the theory of optical images with special reference to the microscope*. Philos. Mag., 5:167–195, 1896. Citado na página 17.
- [10] Novotny, Lukas e Bert Hecht: *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012. Citado 7 vezes nas páginas 18, 24, 31, 45, 55, 59 e 61.
- [11] Novotny, Lukas: *Principles of Nano-Optics*. WILLIAM MORROW, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

- [12] Hartschuh, Achim: *Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy*. Angewandte Chemie International Edition, 47(43):8178–8191, 2008. Citado na página 19.
- [13] M. Cardona, P. Y. Yu: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material properties*. Springer, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- [14] Loudon, Rodney: *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics, 13(52):423–482, 1964. Citado 4 vezes nas páginas 22, 41, 42 e 60.
- [15] Martin, Olivier J. F., Alain Dereux e Christian Girard: *Iterative scheme for computing exactly the total field propagating in dielectric structures of arbitrary shape*. J. Opt. Soc. Am. A, 11(3):1073–1080, Mar 1994. Citado na página 23.
- [16] Economou, Eleftherios N: *Green's functions in quantum physics*, volume 7. Springer Science & Business Media, 2006. Citado na página 23.
- [17] Yaghjian, A. D.: *Electric dyadic Green's functions in the source region*. Proceedings of the IEEE, 68(2):248–263, 1980. Citado na página 24.
- [18] Chew, W. C.: *Some observations on the spatial and eigenfunction representations of dyadic Green's functions (electromagnetic theory)*. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 37(10):1322–1327, 1989. Citado na página 24.
- [19] Tai, Chen To: *Dyadic Green functions in electromagnetic theory*. IEEE, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 27.
- [20] Zhonggui Xiang e Yilong Lu: *Electromagnetic dyadic Green's function in cylindrically multilayered media*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 44(4):614–621, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [21] Kang, Kwangu, Daner Abdula, David G. Cahill e Moonsub Shim: *Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-Stokes Raman scattering*. Phys. Rev. B, 81:165405, Apr 2010. Citado na página 38.
- [22] Berciaud, Stéphane, Melinda Y. Han, Kin Fai Mak, Louis E. Brus, Philip Kim e Tony F. Heinz: *Electron and Optical Phonon Temperatures in Electrically Biased Graphene*. Phys. Rev. Lett., 104:227401, Jun 2010. Citado na página 38.
- [23] Sun, B. Y., Y. Zhou e M. W. Wu: *Dynamics of photoexcited carriers in graphene*. Phys. Rev. B, 85:125413, Mar 2012. Citado na página 38.
- [24] Jackson, John David: *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998. Citado na página 38.
- [25] Beams, Ryan, Luiz Gustavo Cançado, Sang Hyun Oh, Ado Jorio e Lukas Novotny: *Spatial coherence in near-field Raman scattering*. Physical review letters, 113(18):186101, 2014. Citado na página 41.

- [26] Beams, Ryan, Luiz Gustavo Cançado, Sang Hyun Oh, Ado Jorio e Lukas Novotny: *Spatial coherence in near-field Raman scattering*. Physical review letters, 113(18):186101, 2014. Citado 10 vezes nas páginas 41, 48, 56, 57, 62, 63, 66, 67, 69 e 74.
- [27] Hulst, H.C. e H.C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, 1981. Citado na página 45.
- [28] Neacsu, Catalin C, GA Steudle e Markus B Raschke: *Plasmonic light scattering from nanoscopic metal tips*. Applied Physics B, 80(3):295–300, 2005. Citado na página 47.
- [29] Araujo, Paulo Antonio Trindade: *Study of the Electrostatic Shielding and Environmental Interactions in Carbon Nanotubes by Resonance Raman Spectroscopy*. 2010. Citado na página 48.
- [30] Stöckle, Raoul M., Yung Doug Suh, Volker Deckert e Renato Zenobi: *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 318(1):131–136, 2000, ISSN 0009-2614. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499014517>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [31] Hayazawa, Norihiko, Yasushi Inouye, Zouheir Sekkat e Satoshi Kawata: *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering*. Optics Communications, 183(1-4):333–336, setembro 2000. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [32] Cançado, Luiz Gustavo, Achim Hartschuh e Lukas Novotny: *Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 40(10):1420–1426, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [33] Yeo, Boon Siang, Johannes Stadler, Thomas Schmid, Renato Zenobi e Weihua Zhang: *Tip-enhanced Raman Spectroscopy - Its status, challenges and future directions*. Chemical Physics Letters, 472(1):1–13, abril 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [34] Stadler, Johannes, Thomas Schmid e Renato Zenobi: *Developments in and practical guidelines for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Nanoscale, 4:1856–1870, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C1NR11143D>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [35] Langelüddecke, Lucas, Prabha Singh e Volker Deckert: *Exploring the nanoscale: fifteen years of tip-enhanced Raman spectroscopy*. Applied spectroscopy, 69(12):1357–1371, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [36] Deckert-Gaudig, Tanja, Atsushi Taguchi, Satoshi Kawata e Volker Deckert: *Tip-enhanced Raman spectroscopy – from early developments to recent advances*. Chem. Soc. Rev., 46:4077–4110, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00209B>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.

- [37] Shao, Feng e Renato Zenobi: *Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles, practice, and applications to nanospectroscopic imaging of 2D materials*. Analytical and bioanalytical chemistry, 411(1):37–61, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [38] Mauser, Nina e Achim Hartschuh: *Tip-enhanced near-field optical microscopy*. Chem. Soc. Rev., 43:1248–1262, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60258C>. Citado na página 55.
- [39] Miranda, Hudson, Cassiano Rabelo, Thiago L. Vasconcelos, Luiz Gustavo Cançado e Ado Jorio: *Study of the interaction between light and nanoantennas in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Em *2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)*, páginas 1–5, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 66.
- [40] Novotny, L e NV Hulst: *Antennas for light*. Nat Photonics 5: 83–90, 2011. Citado na página 55.
- [41] Shi, Xian, Nicolas Coca-Lopez, Julia Janik e Achim Hartschuh: *Advances in tip-enhanced near-field Raman microscopy using nanoantennas*. Chemical Reviews, 117(7):4945–4960, 2017. Citado na página 55.
- [42] Oliveira, Bruno S, Bráulio S Archanjo, Rogério Valaski, Carlos A Achete, Luiz Gustavo Cançado, Ado Jorio e Thiago L Vasconcelos: *Nanofabrication of plasmon-tunable nanoantennas for tip-enhanced Raman spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 153(11):114201, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 66.
- [43] Vasconcelos, Thiago L, Bráulio S Archanjo, Bruno S Oliveira, William F Silva, Rafael S Alencar, Cassiano Rabelo, Carlos A Achete, Ado Jorio e Luiz Gustavo Cançado: *Optical nanoantennas for tip-enhanced raman spectroscopy*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 27(1):1–11, 2020. Citado na página 55.
- [44] Vasconcelos, Thiago L, Bráulio S Archanjo, Bruno S Oliveira, Rogério Valaski, Rafael C Cordeiro, Helton G Medeiros, Cassiano Rabelo, Aroldo Ribeiro, Peter Ercius, Carlos A Achete *et al.*: *Plasmon-Tunable Tip Pyramids: Monopole Nanoantennas for Near-Field Scanning Optical Microscopy*. Advanced Optical Materials, 6(20):1800528, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 66.
- [45] Sun, J, JC Schotland e PS Carney: *Strong probe effects in near-field optics*. J. Appl. Phys, 102:103103, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.
- [46] Rabelo, Cassiano, Thiago L Vasconcelos, Bruno C Publico, Hudson Miranda, Luiz Gustavo Cançado e Ado Jorio: *Linkage Between Micro-and Nano-Raman Spectroscopy of Defects in Graphene*. Physical Review Applied, 14(2):024056, 2020. Citado 7 vezes nas páginas 56, 57, 62, 63, 72, 73 e 74.

- [47] Neto, Aroldo Ribeiro, Cassiano Rabelo, Luiz Gustavo Cançado, Michael Engel, Mathias Steiner e Ado Jorio: *Protocol and reference material for measuring the nanoantenna enhancement factor in tip-enhanced Raman spectroscopy*. Em *2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)*, páginas 1–6. IEEE, 2019. Citado na página 56.
- [48] Carminati, Rémi e Jean Jacques Greffet: *Near-field effects in spatial coherence of thermal sources*. *Physical Review Letters*, 82(8):1660, 1999. Citado na página 56.
- [49] Cançado, LG, Ado Jorio, A Ismach, Ernesto Joselevich, Achim Hartschuh e Lukas Novotny: *Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems*. *Physical review letters*, 103(18):186101, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 56, 57 e 74.
- [50] Maximiano, Rodolfo V, Ryan Beams, Lukas Novotny, Ado Jorio e Luiz Gustavo Cançado: *Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems*. *Physical Review B*, 85(23):235434, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 56, 57, 63, 65 e 74.
- [51] Jorio, Ado, Niclas S Mueller e Stephanie Reich: *Symmetry-derived selection rules for plasmon-enhanced Raman scattering*. *Physical Review B*, 95(15):155409, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 57, 59, 60 e 74.
- [52] Beams, Ryan: *Tip-enhanced Raman scattering of graphene*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(1):157–167, 2018. Citado na página 57.
- [53] Alencar, RS, Cassiano Rabelo, Hudson LS Miranda, Thiago L Vasconcelos, Bruno S Oliveira, Aroldo Ribeiro, Bruno C Publico, Jenaina Ribeiro-Soares, AG Souza Filho, Luiz Gustavo Cancado *et al.*: *Probing spatial phonon correlation length in post-transition metal monochalcogenide GaS using tip-enhanced Raman spectroscopy*. *Nano letters*, 19(10):7357–7364, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 69.
- [54] Miranda, Hudson, Cassiano Rabelo, Luiz Gustavo Cançado, Thiago L. Vasconcelos, Bruno S. Oliveira, Florian Schulz, Holger Lange, Stephanie Reich, Patryk Kusch e Ado Jorio: *Impact of substrate on tip-enhanced Raman spectroscopy: A comparison between field-distribution simulations and graphene measurements*. *Phys. Rev. Research*, 2:023408, Jun 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.023408>. Citado 6 vezes nas páginas 57, 59, 60, 67, 68 e 74.
- [55] Miranda, Hudson, Cassiano Rabelo, Thiago L Vasconcelos, Luiz Gustavo Cançado e Ado Jorio: *Optical Properties of Plasmon-Tunable Tip Pyramids for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 14(9):2000212, 2020. Citado na página 59.

- [56] Jorio, Ado, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito e Gene Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 64.
- [57] Beams, Ryan, Luiz Gustavo Cançado e Lukas Novotny: *Low temperature Raman study of the electron coherence length near graphene edges*. Nano letters, 11(3):1177–1181, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 64, 65 e 66.
- [58] Zhang, Weihua, Boon Siang Yeo, Thomas Schmid e Renato Zenobi: *Single molecule tip-enhanced Raman spectroscopy with silver tips*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(4):1733–1738, 2007. Citado na página 67.
- [59] Zhang, Renhe, Yao Zhang, ZC Dong, S Jiang, C Zhang, LG Chen, L Zhang, Y Liao, J Aizpurua, Y ea Luo *et al.*: *Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering*. Nature, 498(7452):82–86, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 74.
- [60] Becker, Simon F, Martin Esmann, KyungWan Yoo, Petra Gross, Ralf Vogelgesang, NamKyoo Park e Christoph Lienau: *Gap-plasmon-enhanced nanofocusing near-field microscopy*. Acs Photonics, 3(2):223–232, 2016. Citado na página 67.
- [61] Lee, Joonhee, Kevin T Crampton, Nicholas Tallarida e V Apkarian: *Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light*. Nature, 568(7750):78–82, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 74.
- [62] Baumberg, Jeremy J, Javier Aizpurua, Maiken H Mikkelsen e David R Smith: *Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps*. Nature materials, 18(7):668–678, 2019. Citado na página 67.
- [63] Pfeiffer, Markus, Boris V Senkovskiy, Danny Haberer, Felix R Fischer, Fan Yang, Klaus Meerholz, Yoichi Ando, Alexander Grüneis e Klas Lindfors: *Enhanced light-matter interaction of aligned armchair graphene nanoribbons using arrays of plasmonic nanoantennas*. 2D Materials, 5(4):045006, 2018. Citado na página 69.
- [64] Gasanly, NM, A Aydınli, H Özkan e C Kocabaş: *Temperature dependence of the first-order Raman scattering in GaS layered crystals*. Solid state communications, 116(3):147–151, 2000. Citado na página 69.
- [65] Dresselhaus, Mildred S, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus e Riichiro Saito: *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*. Nano letters, 10(3):751–758, 2010. Citado na página 73.
- [66] Ferrari, Andrea C e Denis M Basko: *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature nanotechnology, 8(4):235–246, 2013. Citado na página 73.

- [67] Lucchese, Márcia Maria, F Stavale, EH Martins Ferreira, Cecília Vilani, Marcus Vinicius de Oliveira Moutinho, Rodrigo B Capaz, Carlos Alberto Achete e A Jorio: *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, 48(5):1592–1597, 2010. Citado na página 73.
- [68] Cançado, L Gustavo, A Jorio, EH Martins Ferreira, F Stavale, Carlos Alberto Achete, Rodrigo Barbosa Capaz, Marcus Vinicius de Oliveira Moutinho, Antonio Lombardo, TS Kulmala e Andrea Carlo Ferrari: *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano letters, 11(8):3190–3196, 2011. Citado na página 73.
- [69] Cançado, Luiz Gustavo, Mateus Gomes Da Silva, Erlon H Martins Ferreira, Ferdinand Hof, Katerina Kampioti, Kai Huang, Alain Pénicaud, Carlos Alberto Achete, Rodrigo B Capaz e Ado Jorio: *Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials*. 2D Materials, 4(2):025039, 2017. Nenhuma citação no texto.
- [70] Rabelo, Cassiano: *Tip-enhanced Raman spectroscopy in graphene*. Graduate Program in Electrical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil, 2019. Citado na página 73.
- [71] Costa, Márcia DD, Luiz Gustavo Cançado e Ado Jorio: *Event chronology analysis of the historical development of tip-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 52(3):587–599, 2021. Citado na página 74.
- [72] Zhang, Zhenglong, Shaoxiang Sheng, Rongming Wang e Mengtao Sun: *Tip-enhanced Raman spectroscopy*, 2016. Citado na página 74.
- [73] Gadelha, Andreij C, Douglas AA Ohlberg, Cassiano Rabelo, Eliel GS Neto, Thiago L Vasconcelos, João L Campos, Jessica S Lemos, Vinícius Ornelas, Daniel Miranda, Rafael Nadas *et al.*: *Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene*. Nature, 590(7846):405–409, 2021. Citado na página 74.