



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas - ICEX
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

Correlação Stokes-anti-Stokes no espalhamento Raman por líquidos transparentes

Autor: Arthur Patrocínio Pena

Orientador: Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Monken

**Belo Horizonte, MG
Fevereiro - 2018**

Arthur Patrocínio Pena

Correlação Stokes-anti-Stokes no espalhamento Raman de líquidos transparentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção de título de Mestre em ciência, na área de Física, sub-área de propriedade ópticas e Espectroscópicas da matéria.

Orientador: Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos

**Belo Horizonte, MG
Fevereiro - 2018**

Agradecimentos

A mim, pela vontade, pela capacidade de buscar e alcançar muito do que quis e busquei até o presente momento.

Aos Deuses do Norte, constantes fontes de inspiração em minha vida.

À minha avó Maximina Patrocínio Santos e meu tio Mauro Cesar Patrocínio Pena, por serem grandes alicerces em minha vida desde meu nascimento, e por se mostrarem dispostos à sê-lo, dentre todas as dificuldades, até hoje.

A Lucas Nézio Malta, grande irmão adotivo que o caos me deu a honra de ter ao meu lado nesta jornada, em meio à estudos, conversas, suportes, escaladas, esoterismos... Que os Deuses de todo o plano astral continuem te abençoando para todo o sempre.

À Ludmila Maria Diniz Leroy, companheira, cúmplice, amiga, terapeuta...todas as palavras mundanas ainda seriam incapazes de expor meu agradecimento por ter seu nome registrado em minha história. Muito obrigado por tudo.

A Victor Camello Britto, meu irmão juramentado, e Sandra Mara de Andrade Britto, minha "mainha" pelo apoio e carinho que sempre estiveram prontos para serem concedidos em todos os momentos. Que vossas linhagens sejam prósperas, pois seus feitos são dignos de honra.

Ao Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos, não só pela orientação, mas pelos bons ensinamentos, hospitalidade, e bom convívio oferecidos sem exigir nada em troca além de respeito e compromisso, meu agradecimento pessoal.

À Profa. Dra. Raigna Armond. Não tenho como descrever o quanto evoluí com seus ensinamentos. Sua passagem pelo Lab deixou saudades.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Monken pela coorientação e paciência em me ajudar com ensinamentos e correções em minha carreira como estudante e como profissional.

A Filomeno Soares de Aguiar Júnior, pela paciência de ceder tempo de trabalho para me ensinar o necessário em minha jornada acadêmica.

À horda Defacer por terem me recebido e me guiado tão bem em terras mineiras, desde quando cheguei. Que nossa arte ecoe para todo o sempre.

Aos amigos que fiz nesta nova etapa de minha vida, seja na academia ou fora dela, Bonnie (primeiro abraço), Rodrigo Alves (pacote de biscoito), Raphaela de Oliveira, Camila Duarte, Mário Fernandes, Lucas Lafetá, Georgy Gordeev (o russo mais mineiro que já conheci, "Vamo tomá uma!"), Serjão e vários outros que tornariam esta lista infindável.

A equipe LabNS por tudo que me permitiram aprender e evoluir com o convívio proporcionado.

Ao corpo docente e secretaria do departamento de física pela disponibilidade e disposição em ajudar quando necessário.

As instituições de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

"Há pessoas, é certo – mais que isso, há muitas pessoas –, que sorriem indiferentes a tais coisas por que são insensíveis ao ruído; mas essas são exatamente as mesmas pessoas que também não são sensíveis à argumentação ou à reflexão, ou à poesia, ou à arte, em suma a nenhuma espécie de influência intelectual. A razão disso é que o tecido de seus cérebros é de uma qualidade muito grosseira e ordinária. Por outro lado, o ruído é uma tortura para pessoas intelectuais".

(Schopenhauer, On Noise, Studies in Pessimism.)

RESUMO

Neste trabalho, o fenômeno de correlação temporal Stokes-anti-Stokes (SaS) foi estudado. O processo de espalhamento correlacionado temporalmente ocorre quando o mesmo quantum vibracional do material participa dos processos de geração dos fótons Stokes e anti-Stokes no espalhamento inelástico da luz. Demonstramos que o fenômeno SaS ocorre em diferentes bandas do espectro Raman de diferentes materiais líquidos transparentes. A observação da formação de pares SaS correlacionados em bandas de energia fora da região de ressonância com fônons do material indica a mediação de trocas de energia entre os fótons via fônon virtual, possibilitando um paralelo com o fenômeno de formação de pares de Cooper para o caso de elétrons, presente na teoria BCS da supercondutividade. Nessa dissertação, além de discutir os fundamentos da teoria e da instrumentação relacionados ao fenômeno em questão, demonstramos que a taxa de produção de pares SaS apresenta uma relação linear com o chamado intervalo de supertransparência, conceito que aparece na analogia com a teoria BCS de supercondutividade.

ABSTRACT

In this work, the Stokes-anti-Stokes' time-correlation phenomena was studied. The time-correlated scattering process occurs when the same vibrational quantum from a material participates in the Stokes and anti-Stokes photon generation process in the inelastic scattering of light. We demonstrate that the SaS phenomenon occurs in different bands of the Raman spectra, from different transparent liquid materials. The observation of time-correlated SaS pairs in energy bands out of the resonance region indicates the possibility of energy exchange between photons via virtual phonons, which allows drawing a parallel with the Cooper pair formation phenomenon for electrons, from the BCS superconductivity theory. In this dissertation, we discuss the fundamentals of the theory and the instrumentation related to the concepts about the discussed phenomena, as well as demonstrate that the rate of SaS pair formation exhibits a linear relation with the supertransparency gap, concept brought from the BCS superconductivity theory.

Sumário

1	Introdução	1
2	Propriedades dos materiais	3
2.1	Propriedades vibracionais	3
2.2	Propriedades eletrônicas	5
2.3	Elétrons e fônons: estados vibrônicos	8
2.4	Propriedades ópticas de materiais e espalhamento inelástico da luz	9
3	Aspectos teóricos do espalhamento Raman	13
3.0.1	Operador Hamiltoniano para o espalhamento Raman	13
3.1	Correlação Stokes-anti-Stokes	15
3.1.1	A função de correlação	16
3.1.2	Teoria BCS e o paralelo com a Supercondutividade	18
4	Metodologia	22
4.1	Aparato	22
4.1.1	Do Laser	22
4.1.2	Da iluminação da amostra	23
4.1.3	Da detecção e processamento do sinal	25
4.1.4	Amostras	28
4.1.5	Medida de SaS	28
5	Correlação SaS em líquidos transparentes	31
5.1	Espectroscopia Raman nos líquidos e regiões estudadas no espalhamento SaS	31
5.2	Medidas de contagem em coincidência	33
5.2.1	Contagens nos APDs S e aS	34
5.2.2	Taxas de contagens $\Delta t = 0$, $\Delta t \neq 0$ e $g^{(2)}(0)$	37
5.3	Formação de pares e o intervalo de supertransparência	38
6	Conclusões	43

A Coleção de valores obtidos

Lista de Figuras

2.1	Energia do oscilador harmônico, contando seus níveis quantizados de energia para um modo vibracional de um sistema molecular.	5
2.2	Diagrama de níveis de energia para a molécula H_2 , a separação entre os orbitais ligante e anti-ligante é dado por $2V_0$. Ao lado, em vermelho, encontram-se as funções de onda referentes ao respectivo orbital. Figura editada da referência [3]	7
2.3	Diagrama esquemático das transições vibrônicas onde são indicados os processos de (1) absorção, (2) emissão elástica (3) emissão inelástica Stokes (4) emissão inelástica anti-Stokes. Tais processos serão explicados na próxima seção.	9
2.4	Exemplo pictórico de espectro Raman. Cada pico corresponde a uma frequência, um “shift” de energia em relação ao pico central, referente ao espalhamento Rayleigh. Figura editada da Referência [3]	11
3.1	Diagramas de Feynman para os processos Stokes (S), anti-Stokes (aS), e Stokes-anti-Stokes (SaS) do espalhamento Raman. As interações fóton-fônon com a criação ou destruição de um fônon são representadas pelos círculos pretos. Setas onduladas representam fótons do laser, e setas "zigue-zague" representam os fônons.	15
3.2	Simulações realizadas para a obtenção de: a) Comportamento das populações de fônons(Ph), fótons Stokes (S) e anti-Stokes(aS) em relação à potência do laser de excitação, sendo cada curva (pontos com formatos diferentes) definida para um valor diferente de temperatura, medidas por n_0 (ver legenda em b)), e b) comportamento da razão $\frac{I_{aS}}{I_S}$ com a potência do laser para diversos valores de n_0 . Figuras retiradas de [13]	16
3.3	a) Fótons de um laser sendo espalhados por uma molécula em diferentes ângulos e energias, resultando em picos Raman Stokes (deslocamento para o vermelho) e anti-Stokes (deslocamento para o azul), (b, c, d, e) Diagramas de Feynman para os diferentes tipos de processos Raman, respectivamente, processo Stokes (S), anti-Stokes (aS), espalhamento correlacionado intermediado por fônons reais (real SaS) e virtuais (virtual SaS). Figura retirada da referência [14].	18
4.1	Esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada neste trabalho.	22

4.2	Esquema ilustrativo da montagem experimental para a iluminação da amostra. O Feixe entra no microscópio por cima, passando pela objetiva superior, como mostra a imagem.	24
4.3	Curvas de eficiência de alguns modelos de câmera CCD. Dentre eles, o modelo utilizado neste trabalho é definido pela curva em vermelho (BR-DD). Imagem retirada da referência http://www.andorcom/scientific-cameras/idus-spectroscopy-cameras/idus-401-series	25
4.4	Eficiência quântica do modelo de APD utilizado. Uma vez que o laser utilizado é de 633 nm , nota-se que a eficiência destes detectores é maior para o sinal anti-stokes. Figura obtida do fornecedor através da página https://www.picoquant.com/	27
4.5	a) Histograma produzido em um experimento de contagens pelo software do PicoHarp 300. b-f) Ilustrações esquemáticas dos processos que ocorrem na iluminação da amostra e que podem ser detectados (setas circuladas) ou não (setas sem círculo) pelos APDs, resultando em contagens em $\Delta T = 0$ ou $\Delta T \neq 0$ no histograma. Setas azuis e vermelhas representam os fótons aS e S respectivamente, e as setas onduladas representam os fônons. A figura foi retirada da referência [10].	29
5.1	Espectros Raman dos materiais estudados, obtidos utilizando um laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm , e potência em torno de 30 mW . As intensidades Raman foram normalizadas pelo maior pico Raman dentre as nove amostras expostas. As linhas pontilhadas demarcam as quatro regiões das bandas Stokes e anti-Stokes escolhidas para o estudo da correlação.	32
5.2	Histograma de contagens do software PicoHarp, obtido para uma amostra de tolueno líquido, medido na banda de energia de 1360 cm^{-1} do espectro Raman, e para um intervalo de Δt de aproximadamente -93 ns à 93 ns na escala temporal do histograma com tempo de aquisição de 15 minutos. No canto superior direito da figura é possível observar detalhadamente o comportamento das contagens em $\Delta t \neq 0$	34
5.3	a), b) Contagens absolutas registradas pelos APDs S e aS, para cada região estudada do espectro Raman de cada amostra. Os deslocamentos Raman do APD aS estão representadas em módulo apenas por via de comparação com as contagens de S, levando-se em conta a simetria em relação à energia do laser utilizado. c) Taxas de contagens por segundo em $\Delta t = 0$. d) Contagens por segundo em $\Delta t \neq 0$. e) Valores de $g^2(0)$ para cada amostra, em cada uma das quatro regiões escolhidas do espectro. f) Espectro Raman das amostras medidas no experimento de correlação SaS. As linhas tracejadas verticais delimitam as bandas de passagem dos filtros para as respectivas medidas.	36

5.4	Espectros Raman das amostras utilizadas no estudo de correlação temporal via fônons virtuais, especificamente para a região 2079 cm^{-1} , como demarcado pela faixa vermelha. Estes espectros foram obtidos (a) sem a presença do <i>pinhole</i> , e (b) utilizando do <i>pinhole</i> de $100\ \mu\text{m}$ (ver montagem experimental da seção 4.1). É possível notar a diminuição da linha de base quando o <i>pinhole</i> é utilizado, principalmente para o espectro do butanol.	39
5.5	Picos Raman escolhidos para obtenção de valores pertinentes ao intervalo de supertransparência. A figura constitui parte do espectro Raman dos materiais, na região entre 2500 cm^{-1} e 3800 cm^{-1}	40
5.6	Dependências do intervalos de supertransparência no processo de espalhamento correlacionado via fônons virtuais, sobrepostos e normalizados pelos valores do ciclohexano medido sem <i>pinhole</i> (pontos triangulares), contendo o maior valor para as contagens e para o intervalo de supertransparência.	41
5.7	Histograma da dependência entre o intervalos de supertransparência e o número de contagens em coincidência por segundo. Os pontos nesta figura representam as médias entre os valores obtidos nas medidas com e sem o uso do filtro espacial.	41

Capítulo 1

Introdução

Observado em 1928, o espalhamento inelástico da luz veio a ser mais tarde conhecido por espalhamento Raman [1], assim chamado em homenagem ao descobridor do efeito, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Este tipo de interação entre luz e matéria tornou-se uma ferramenta significativa para o entendimento da estrutura e das propriedades da matéria. Tal compreensão tem como base a análise dos quanta de energia trocados entre o campo eletromagnético e a matéria, mais comumente via modos vibracionais presentes no material [2]. A intensidade dos picos característicos do espectro Raman do material está relacionada à probabilidade de se criar ou se aniquilar um quantum de vibração molecular ou cristalina (geralmente chamados de fônons no caso de materiais sólidos) sendo a criação ou aniquilação deste quantum, diretamente ligadas à formação das bandas Stokes (S) e anti-Stokes (aS) do espectro. A população de fônons térmicos do material, que define a intensidade dos picos anti-Stokes dos espectros, é descrita pela distribuição de Bose-Einstein. Tal relação resulta na razão das intensidades dos sinais Stokes e anti-Stokes ser proporcional ao chamado termo de Boltzmann, relacionado à temperatura [3].

O fenômeno do espalhamento correlacionado entre fótons dos sinais S e aS (aqui referido como espalhamento SaS) acontece quando o quantum de vibração criado no processo Stokes, que espalha um fóton S de energia inferior ao fóton incidente, e é aniquilado no processo anti-Stokes, espalhando um fóton aS com energia superior ao fóton incidente, sendo importante ressaltar que neste caso o sinal anti-Stokes não tem relação com a existência de fônons térmicos. O espalhamento SaS correlacionado foi proposto teoricamente em 1977 [4] e inicialmente observado experimentalmente em gases, [5, 6, 7, 8] estudando-se a troca de energia no meio ligado aos quanta da estrutura eletrônica dos átomos, não via fônons. Este fenômeno também foi observado, com a troca de energia via quanta de vibração cristalina ou molecular, em diamante [9, 10], grafeno [11] e água [12]. Segundo discussões teóricas encontradas na literatura [13], este fenômeno abre a possibilidade de novas considerações estatísticas na população de fônons presente em um material, uma vez que a descrição da mesma não mais se dará apenas

pela distribuição térmica, trazendo como consequência a necessidade de mudanças no uso da espectroscopia Raman para a medida de temperatura local na rede.

O caráter quântico do fenômeno de espalhamento correlacionado pode ser demonstrado utilizando-se a função de correlação normalizada de segunda ordem, $g^2(0)$. Em trabalhos mais recentes [12] foi possível observar, além da demonstração de tal fenômeno possuir caráter quântico, uma variação no valor absoluto desta função, i.e., da "pureza" de seu caráter quântico para cada região do espectro Raman medida, considerando o espalhamento SaS não apenas em condição de ressonância com fônons, mas também mediados por processos virtuais [14]. Por fim, a observação experimental de que diferentes materiais revelam a presença do fenômeno de espalhamento SaS correlacionado abre caminho para o estudo da dependência do fenômeno com as propriedades dos materiais. Valores altos de $g^2(0)$ mediados por fônons virtuais evidenciam uma analogia entre os Hamiltonianos do fenômeno SaS e da teoria BCS da supercondutividade em sólidos e tal analogia abre discussões sobre a possibilidade de ocorrência de um fenômeno de "supercondutividade da luz" em materiais [15]. Neste trabalho desenvolve-se um estudo sobre o espalhamento SaS e sua dependência com as propriedades do material estudado, para diferentes líquidos transparentes.

Capítulo 2

Propriedades dos materiais

Antes de discutir a interação entre a luz e a matéria no espalhamento inelástico da luz, é necessário introduzir alguns conceitos básicos sobre materiais e sua interação com a luz. Neste capítulo será feita uma análise das propriedades vibracionais de sistemas moleculares seguida de uma análise da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas de interesse.

2.1 Propriedades vibracionais

Para discutir como um sistema molecular se comporta quando um feixe de luz incide sobre ele, é mais conveniente começar a análise com um modelo simples, de uma molécula diatômica constituída por massas pontuais (que seriam análogos aos seus núcleos) [2] e que estariam ligadas por molas com massa desprezível. A evolução do sistema no tempo é então descrita através dos chamados *modos normais de vibração*, e o sistema que descreve tal evolução é o oscilador harmônico. O formalismo matemático desta seção foi baseado na referência [3]. Classicamente, este sistema é descrito pela equação de movimento de um sistema massa-mola regido por uma força restauradora que obedece à Lei de Hooke,

$$m \frac{d^2}{dt^2}(x - x_0) = -K(x - x_0), \quad (2.1)$$

na qual m é a massa da partícula, x_0 é a posição de equilíbrio do oscilador e K é a constante da força de restauração. Uma solução para 2.1 é dada por

$$x(t) = x_0 + A \cos(\omega_q t + \phi), \quad (2.2)$$

em que $\omega_q \equiv \sqrt{\frac{K}{m}}$, é a frequência angular de oscilação, A e ϕ são a amplitude e a fase de vibração, respectivamente, definidas através de condições iniciais em $t = 0$ [17].

Tal tratamento não leva em conta a natureza quântica de átomos e moléculas, sendo necessário utilizar uma abordagem quântica, que é dada através da solução da equação de Schrödinger

para o oscilador harmônico, ou seja

$$\hat{H}\Psi_n = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} K x^2 \right] \Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n, \quad (2.3)$$

em que \hat{H} é o Hamiltoniano do oscilador harmônico, ε_n é um autovalor de \hat{H} referente à energia vibracional, n é um inteiro maior que zero que define o seu estado quântico e Ψ_n é a função de onda. Ao solucionar a equação de Schrödinger, encontra-se que a amplitude da função de onda é proporcional à raiz de n , em que n dá o número de quanta vibracionais, os fônons.

O Hamiltoniano do oscilador harmônico pode ser reescrito em função dos chamados operadores criação (a^\dagger) e aniquilação (a), que representam matematicamente a criação ou aniquilação de um fônon de energia $\hbar \omega_q$, definidos por

$$\hat{a}^\dagger = \frac{p + i\omega_q m x}{\sqrt{2\hbar\omega_q m}} \quad \text{e} \quad \hat{a} = \frac{p - i\omega_q m x}{\sqrt{2\hbar\omega_q m}}. \quad (2.4)$$

Uma vez que o comutador entre o momento (p) e a posição (x) resulta no valor não nulo $-i\hbar$, tem-se que $[a, a^\dagger] = 1$, e lembrando que $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, é possível obter que a partir de 2.3

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} = [(p + i\omega_q m x)(p - i\omega_q m x) + m\hbar\omega_q] \\ &= \hbar\omega_q [\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Costuma-se ainda definir o valor $a^\dagger a$ como sendo igual ao chamado operador número \hat{N} , de forma que

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega_q [\hat{N} + 1/2] |n\rangle = \hbar\omega_q [n + 1/2] |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle, \quad (2.6)$$

e assim chegando-se aos autovalores e autovetores para o oscilador harmônico. Os valores de n relativos à energia do oscilador harmônico estão ilustrados na representação da figura 2.1, em que n representa o número de fônons com frequência ω_q .

Dado um estado $|n\rangle$ definido pelo número quântico n , ao se aplicar um operador criação (a^\dagger), seu número quântico correspondente crescerá em uma unidade, de forma que o estado resultante passaria a ser $|n + 1\rangle$, ou seja, um estado de maior energia vibracional. De forma análoga, um operador destruição aplicado em $|n\rangle$ daria como resultado o estado $|n - 1\rangle$ [18].

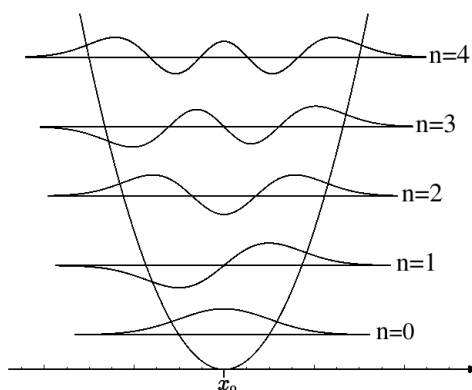


Figura 2.1: Energia do oscilador harmônico, contando seus níveis quantizados de energia para um modo vibracional de um sistema molecular.

2.2 Propriedades eletrônicas

Na presente seção, serão lembrados alguns conceitos básicos utilizados na descrição de níveis eletrônicos de sistemas atômicos e moleculares.

O sistema mais básico para introduzir o tratamento de níveis eletrônicos é o átomo de hidrogênio. A equação de Schrödinger para este sistema é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

na qual μ é a massa reduzida, dada por

$$\mu = \frac{M}{m + M} m. \quad (2.8)$$

em que M é a massa do núcleo orbitado por um elétron de massa m . O potencial neste caso é Coulombiano, possui simetria esférica e, sendo $+Ze$ a carga do núcleo e $-e$ a carga do elétron. O potencial é então definido por

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.9)$$

na qual ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo. Devido à simetria esférica, é possível aplicar a separação de variáveis para a solução da equação 2.7,

$$\Psi(r) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (2.10)$$

e a equação 2.7 fica dividida em três equações diferenciais, uma para cada termo de 2.10. Uma vez que o potencial só depende de r , as soluções para $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ se dão através de soluções em

todo o espaço, que são dadas através dos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$. Após encontrada a solução para a parte radial (que se dá em termos de polinômios de Laguerre e não será detalhada por não ser o foco deste trabalho) obtém-se que os autovalores de energia para este sistema são definidos por

$$E_{n_p} = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0 r)^2} \cdot \frac{\mu e^4}{2\hbar} \cdot \frac{1}{n_p^2} \quad (2.11)$$

na qual n_p é um inteiro maior que zero ¹. Para um dado n , a parte radial da solução é dada então por

$$R(r) = e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l L_{nl} \left(\frac{Zr}{a_0}\right), \quad (2.12)$$

sendo $L_{n_p l}$ os polinômios de Laguerre e $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ o raio de Bohr. Percebe-se então que os autovalores de energia são caracterizados pelos números quânticos n_p (número quântico principal), l (número quântico de momento angular), e os que não estão explícitos nas equações, m_l (componente z do momento angular) e m_s (número de spin), e que podem assumir os seguintes valores:

$$\begin{aligned} n_p &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ -l &\leq m_l \leq l \\ -1/2 &\leq m_s \leq 1/2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Os orbitais atômicos s, p, d, \dots correspondem aos números 0, 1, 2, ... que l pode assumir.

Se o sistema considerado agora é composto, por exemplo de dois átomos de hidrogênio formando a molécula H_2 , i.e., um sistema de dois elétrons, a equação de Schrödinger deve ser escrita na forma matricial resultando na solução de uma equação secular da forma

$$|\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle| = 0. \quad (2.14)$$

Considerando Ψ_i como sendo a função referente ao orbital atômico 1s de cada átomo que constitui a molécula, e assume-se a ortogonalidade entre Ψ_1 e Ψ_2 , tal que $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$. A partir da

¹Importante dizer aqui que este n_p não é o mesmo da seção anterior, que define os níveis vibracionais de um sistema. Este, como é dito logo em seguida, é chamado *número quântico principal*, um dos números que definem os autovalores de energia do átomo de hidrogênio

equação de Schrödinger então obtém-se

$$\begin{cases} E_{1s}\Psi_1 + V_0\Psi_2 = E\Psi_1 \\ V_0\Psi_1 + E_{1s}\Psi_2 = E\Psi_2, \end{cases} \quad (2.15)$$

na qual E_{1s} é a energia do nível 1s não-perturbado e $V_0 \equiv \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle < 0$. Em forma matricial, a equação 2.15 fica

$$\begin{pmatrix} E_{1s} & V_0 \\ V_0 & E_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

É possível diagonalizar 2.16 através de uma transformação unitária $U^\dagger H U$, em que U é dada por

$$U = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

que dá como resultado a energia dos dois níveis eletrônicos $E = E_{1s} \pm V_0$. Os autovetores resultantes serão dois orbitais moleculares formados por uma combinação linear de orbitais atômicos [19]. Tem-se as combinações simétricas (Sim) e anti-simétricas (ASim)

$$\Psi_{Sim} = (1/\sqrt{2})(\Psi_1 + \Psi_2) \quad (2.18)$$

$$\Psi_{ASim} = (1/\sqrt{2})(\Psi_1 - \Psi_2), \quad (2.19)$$

resultando na dependência espacial das funções de onda mostrada na figura 2.2 [3].

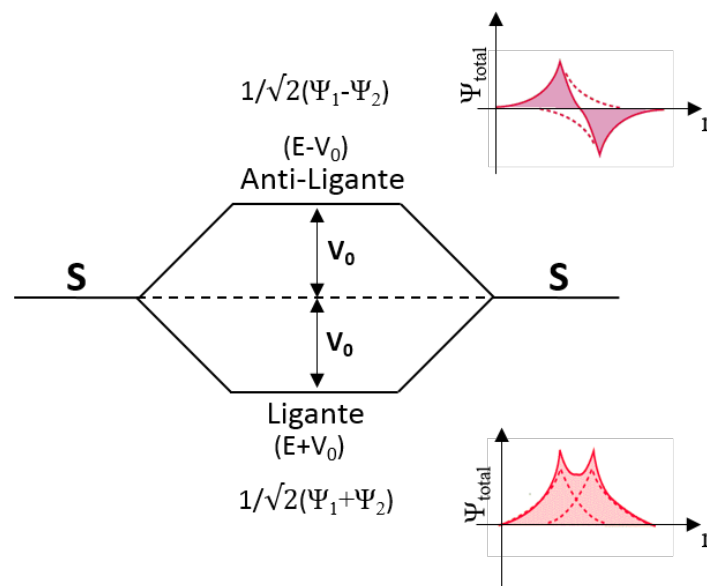


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia para a molécula H_2 , a separação entre os orbitais ligante e anti-ligante é dado por $2V_0$. Ao lado, em vermelho, encontram-se as funções de onda referentes ao respectivo orbital. Figura editada da referência [3]

A combinação simétrica possui menor energia, uma vez que V_0 é negativo, resultando numa maior probabilidade de se encontrar um elétron no espaço entre os dois átomos, sendo chamado de estado *ligante*, descrevendo o estado fundamental da molécula de H_2 ocupada por dois elétrons (spin *up* e spin *down*). A combinação anti-simétrica recebe o nome de estado *anti-ligante*, com $E_{ASim} = E_{1s} - V_0$ e com um ponto de inversão da função de onda entre os dois núcleos de H.

O estados eletrônicos moleculares são organizados numa ordem crescente de energia. Assim como para o caso de átomos, os elétrons “preenchem” os orbitais até que estejam todos organizados [20]. O nível preenchido mais alto é chamado de nível *HOMO* (sigla em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*). Acima deste, o primeiro nível de energia desocupado que se encontra é chamado de *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

2.3 Elétrons e fônons: estados vibrônicos

A energia total de uma molécula pode ser descrita em termos da energia vibracional e eletrônica. Para uma melhor compreensão dos estados possíveis, os níveis vibracionais podem ser associados a cada estado eletrônico, como mostrado na figura 2.3, formando os chamados *níveis vibrônicos*. Nesta considera-se um estado eletrônico fundamental, definido por E_1 contendo vários níveis vibracionais possíveis bem definidos, e um estado excitado (num sistema real podem haver mais) E_2 também com vários níveis vibracionais. Vale ressaltar que tal imagem não descreve literalmente o processo que ocorre em materiais transparentes, como os estudados neste trabalho. No caso de materiais líquidos transparentes, o tempo de vida da interação é curto, o que segundo o princípio de incerteza, torna difícil deduzir para qual nível vibracional o material foi excitado, podendo então, se assumir um contínuo de energias possíveis. Assim, assume-se que o material foi excitado à um nível "virtual" de energia, decaindo novamente para o seu estado fundamental emitindo um fóton com energia maior ou menor que o incidente. Como dito anteriormente, a energia vibracional ε_n para modos com frequência angular ω_q é dada por $\hbar\omega_q[n + 1/2]$ (equação 2.6), com n sendo o número de quanta vibracionais excitados. Então, no sistema proposto, a molécula no estado eletrônico fundamental pode ter energia total dada por

$$E = E_1 + (n + 1/2)\hbar\omega_q. \quad (2.20)$$

Considerando-se agora a molécula excitada à um estado eletrônico E_2 com n quanta excitados com frequência ω_q , tem-se que sua energia é definida como sendo

$$E = E_2 + (n + 1/2)\hbar\omega_q. \quad (2.21)$$

Nos dois casos, n é a população de fônons [20].

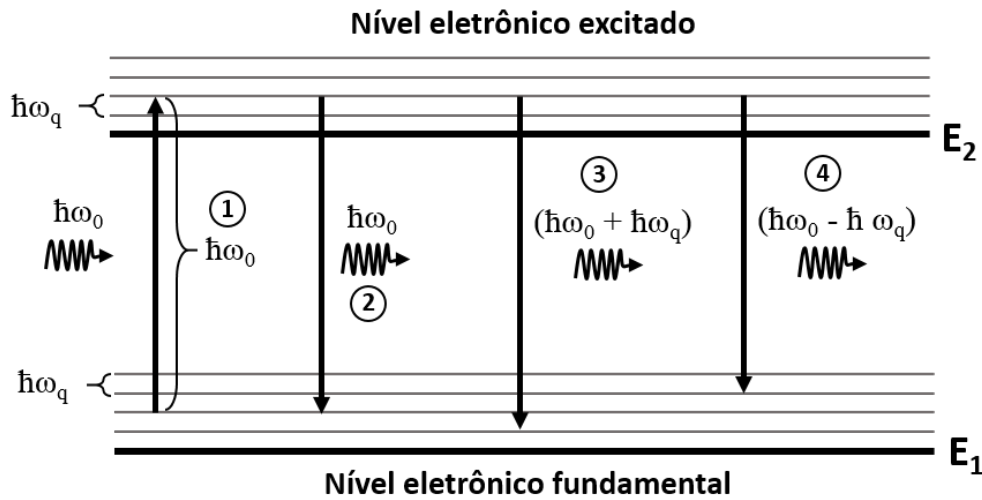


Figura 2.3: Diagrama esquemático das transições vibrônicas onde são indicados os processos de (1) absorção, (2) emissão elástica (3) emissão inelástica Stokes (4) emissão inelástica anti-Stokes. No caso de materiais transparentes, o fóton incidente ($\hbar\omega_0$) não tem energia suficiente para excitar uma transição eletrônica real no meio ($\hbar\omega_0 < E_2 - E_1$). Tais processos serão explicados na próxima seção.

2.4 Propriedades ópticas de materiais e espalhamento inelástico da luz

Voltando na figura 2.3, considere uma transição em que a molécula é excitada pela absorção de um fóton (1) de frequência ω_0 do nível eletrônico fundamental (E_1) para o nível eletrônico excitado (E_2), sem variação de seu nível vibracional, com n fônons antes e depois da transição. Utilizando-se do princípio de conservação de energia, e considerando que a mudança de nível no material nessa transição é igual a E_{ab} , tem-se que

$$\begin{aligned}
 E_{ab} &= \hbar\omega_0 \\
 &= [E_2 + (n + 1/2)\hbar\omega_q] - [E_1 + (n + 1/2)\hbar\omega_q] \\
 &= (E_2 - E_1).
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

O valor $\hbar\omega_0 = (E_2 - E_1)$ equivale ao *gap* de energia entre o nível eletrônico fundamental E_1 e o nível eletrônico excitado E_2 . Neste processo considera-se que não foi criado nem aniquilado nenhum quantum vibracional. Uma vez ocorrida a excitação, a molécula pode retornar ao nível eletrônico fundamental com o mesmo número de quanta excitados, como no processo (2) chamado de “espalhamento elástico”, no qual um fóton é emitido com a mesma energia do fóton absorvido. A molécula pode também retornar ao nível eletrônico fundamental em um nível vibracional menor (3) do que o nível do estado inicial, e um fóton com energia igual a $(\hbar\omega_0 + \hbar\omega_q)$ é emitido, ou retornar para um nível vibracional maior (4) com a emissão de um

fóton de energia $(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_q)$.² Estes processos são chamados respectivamente, de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes ou, de forma mais geral, espalhamento inelástico da luz [21].

Raman descobriu o espalhamento que leva seu nome ao utilizar de um telescópio para focalizar luz do Sol em benzeno líquido e verificar a formação do que, segundo seus registros, seriam duas bandas espaçadas em frequência em relação a uma banda central incidente [1]. A banda central corresponde ao espalhamento elástico da luz, ao qual se dá o nome de espalhamento Rayleigh, e as outras duas bandas são referentes ao espalhamento inelástico.

Tal fenômeno pode ser explicado tendo como base o fato de que, quando a luz interage com a matéria, esta induz uma polarização no material [16], como mostra a expressão 2.23 a seguir. Seja \vec{E} o campo elétrico e \vec{P} a polarização induzida no material, tem-se então que

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}, \quad (2.23)$$

em que $\overleftrightarrow{\alpha}$ representa o chamado tensor *polarizabilidade*. Embora esta seja estritamente uma relação tensorial, neste trabalho estas propriedades não serão exploradas e, por simplicidade de tratamento, vamos considerá-las como escalares. Uma vez que uma onda eletromagnética de frequência ω_0 tem sua amplitude (E) fluuando no tempo, pode-se escrever

$$\begin{aligned} E &= E_0 \cos(\omega_0 t), \\ P &= \alpha E_0 \cos(\omega_0 t). \end{aligned} \quad (2.24)$$

No material, as vibrações atômicas na estrutura molecular ou cristalina são descritas por modos vibracionais representados por funções do tipo

$$Q = Q_0 \cos(\omega_q t), \quad (2.25)$$

na qual Q_0 é a amplitude de vibração e ω_q é a frequência de vibração da molécula. Para uma amplitude de vibração muito pequena, é possível dizer que α é uma função linear de Q_0 . Pode-se então expandir α em série de Taylor tal que

$$\alpha(Q_0) = \alpha_0 + \left. \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \right|_{Q=0} Q + O^2, \quad (2.26)$$

nisto, serão desprezados os termos de ordem maior ou igual a dois. Aplicando-se 2.26 em 2.24 segue que

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left. \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \right|_{Q=0} Q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_q t). \quad (2.27)$$

²Estes valores de energia para os processos de emissão também são calculados através da conservação de energia, como em 2.22.

Pode-se utilizar uma identidade trigonométrica para se obter

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \bigg|_{Q=0} Q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_q)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_q)t] \} \quad (2.28)$$

em que identifica-se o primeiro termo como sendo referente ao espalhamento elástico da luz (Rayleigh) e os termos entre as chaves como sendo, respectivamente, referentes aos espalhamentos Raman anti-Stokes, com frequência resultante $(\omega_0 + \omega_q)$, e Stokes, com frequência resultante $(\omega_0 - \omega_q)$. Com isso, nota-se que para que o espalhamento Raman ocorra, deve haver uma variação no valor de α em função do modo de vibração, ou seja, $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$.

Como resultado, é obtido o espectro Raman, como exemplificado na figura 2.4 [3]. Nela pode se identificar o espalhamento Rayleigh, em 0 cm^{-1} . Os espalhamentos Stokes e anti-Stokes são ilustrados, respectivamente, pelos picos à esquerda e à direita, sendo o espalhamento Stokes mais intenso que o anti-Stokes, e os diferentes picos Raman designam diferentes modos vibracionais do material. Neste ponto é importante ressaltar que o tratamento clássico aqui abor-

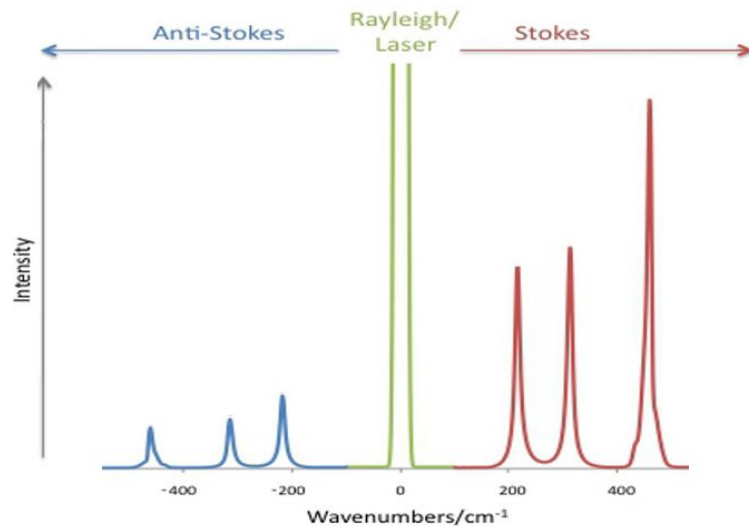


Figura 2.4: Exemplo pictórico de espectro Raman. Cada pico corresponde a uma frequência, um “shift” de energia em relação ao pico central, referente ao espalhamento Rayleigh. Figura editada da Referência [3]

gado (equação 2.28) não explica as diferenças de intensidade entre os picos das bandas Stokes e anti-Stokes. Tal assunto é importante, e é melhor explicado quando se faz o desenvolvimento quântico do espalhamento Raman.

Quanticamente, o espalhamento Stokes (S) ou anti-Stokes (aS) do processo Raman depende da probabilidade de um fóton incidente criar (processo Stokes) ou aniquilar (processo anti-Stokes) um quantum de energia vibracional, sendo que para o processo de aniquilação é necessário a existência prévia de quanta de vibração, geralmente modos vibracionais excitados por energia térmica, que é regida pela distribuição de Bose-Einstein. O número médio de fônons na

rede obedece à equação

$$n_0 = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1}, \quad (2.29)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e E é a energia do quantum de vibração molecular. Através da abordagem quântica do processo Raman, encontra-se que a seção de choque do espalhamento S é proporcional a $n_0 + 1$ enquanto a do aS é proporcional a n_0 . A razão entre as intensidades dos sinais S e aS (sendo aS ligado a modos de vibração excitados termicamente) possuem dependência com a temperatura dada por

$$\frac{I_S}{I_{aS}} \propto \frac{n_0 + 1}{n_0} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (2.30)$$

A equação 2.30 geralmente é utilizada para o estudo de propriedades de materiais, tais como temperaturas efetivas locais e condutividade térmica [13, 22].

Capítulo 3

Aspectos teóricos do espalhamento Raman

Neste capítulo serão discutidas as ferramentas teóricas relevantes para este trabalho. Inicialmente, será apresentado o Hamiltoniano para o espalhamento Raman, incluindo-se o espalhamento Raman correlacionado, e a função correlação de campos. Tendo como base estes conceitos e alguns resultados da literatura, o paralelo com a supercondutividade é discutido em seguida para a obtenção do Hamiltoniano de interação, utilizando como referência a teoria BCS aplicada um sistema bosônico.

3.0.1 Operador Hamiltoniano para o espalhamento Raman

O modelo teórico que serve de base para analisar o espalhamento Raman [13] é dado pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hbar\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}\hat{c}^\dagger\hat{c} + \hbar\omega_S\hat{b}_S^\dagger\hat{b}_S + \hbar\omega_{aS}\hat{b}_{aS}^\dagger\hat{b}_{aS} + \hbar\lambda_S(\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger + H.c.) + \hbar\lambda_{aS}(\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger + H.c.), \quad (3.1)$$

no qual \hat{a} , \hat{a}^\dagger , $\hat{b}_{S,aS}$, $\hat{b}_{S,aS}^\dagger$ e \hat{c} , \hat{c}^\dagger são os operadores aniquilação e criação de fótons incidentes, fótons Stokes e anti-Stokes, e fônons. As constantes λ_S e λ_{aS} são termos de acoplamento que descrevem a criação de um fóton S ou aS com a aniquilação de um fóton do laser, e a criação (S) ou aniquilação (aS) de um fônon¹. Os termos $\hbar\omega_0$, $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, $\hbar\omega_S$ e $\hbar\omega_{aS}$ representam as energias do laser, do fônon, e dos fótons S e aS, respectivamente.

O Hamiltoniano 3.1 é obtido quando se trata o espalhamento Raman como um processo de amplificação paramétrica [23] classificando-se o laser, os fônons da rede e os sinais S e aS em termos de diferentes modos (*pump*, *idler* e *signal*). O procedimento completo não será detalhado

¹Aqui se falará em termos de fônons de modo a facilitar a abordagem, mas o mesmo termo aplica-se para quanta vibracionais em sistemas moleculares.

neste trabalho ². Este Hamiltoniano pode ser escrito em termos dos campos ³, considerando apenas um modo de vibração \mathbf{q} , como

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \frac{1}{2}\epsilon E_i(\mathbf{r}, t)E_i(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_i(\mathbf{r}, t)B_i(\mathbf{r}, t) + \\
& \frac{1}{2}\rho \left(\left| \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r}, t) \right|^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2 |u(\mathbf{r}, t)|^2 \right) + \\
& \frac{1}{2}\epsilon'_i{}^{aS}(\mathbf{r}, t)E_i'^{aS}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_i'^{aS}(\mathbf{r}, t)B_i'^{aS}(\mathbf{r}, t) + \\
& \frac{1}{2}\epsilon E_i'^S(\mathbf{r}, t)E_i'^S(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_i'^S(\mathbf{r}, t)B_i'^S(\mathbf{r}, t) + \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial u_{\mathbf{q}}} \chi_{ij} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{S(-)}(\mathbf{r}, t) u_{\mathbf{q}}^{(-)}(\mathbf{r}, t) + h.c. \right] + \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial u_{\mathbf{q}}} \chi_{ij} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{aS(-)}(\mathbf{r}, t) u_{\mathbf{q}}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + h.c. \right], \tag{3.2}
\end{aligned}$$

em que ϵ é a permissividade dielétrica no material, e para o cálculo da energia foi considerado a ausência de fenômenos magnéticos induzidos no material e portanto $\mu = 1$. Os termos $E_i(\mathbf{r}, t)$ e $B_i(\mathbf{r}, t)$ são os campos elétrico e magnético, respectivamente, referentes aos campos de excitação do laser, os termos $\mathbf{E}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t)$ se referem às componentes Stokes e anti-Stokes dos campos espalhados, o termo $u(\mathbf{r}, t)$ faz referência aos modos de vibração de uma "célula unitária"⁴ do material, os termos $E_{Li}^{(\pm)}(\mathbf{r}, t)$ se referem às componentes de frequência positiva ou negativa do campo ou do modo vibracional, e o termo χ_{ij} representa a susceptibilidade elétrica de primeira ordem do material. Os operadores dos campos $\hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{r}, t)$ e $\hat{\mathbf{B}}_L(\mathbf{r}, t)$ do laser são então quantizados em termos dos operadores criação e aniquilação \hat{a} e \hat{a}^\dagger da forma

$$\hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{r}, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2\epsilon}} \left(\hat{a}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_0 t)} \mathbf{e} + \hat{a}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_0 t)} \mathbf{e}^\dagger \right) \tag{3.3}$$

$$\hat{\mathbf{B}}_L(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2}} \left(\hat{a}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_0 t)} \mathbf{e} + \hat{a}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_0 t)} \mathbf{e}^\dagger \right). \tag{3.4}$$

Analogamente, os operadores dos campos espalhados $\hat{\mathbf{E}}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t)$ e $\hat{\mathbf{B}}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t)$, separados em termos de suas componentes Stokes e anti-Stokes, são quantizados em termos dos operadores \hat{b} e \hat{b}^\dagger

$$\hat{\mathbf{E}}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2\epsilon}} \left(\hat{b}_{S,aS} e^{i(\mathbf{k}_{S,aS}\cdot\mathbf{r}_{S,aS}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{S,aS} - \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_{S,aS}\cdot\mathbf{r}_{S,aS}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{S,aS}^\dagger \right) \tag{3.5}$$

$$\hat{\mathbf{B}}'^{S,aS}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2}} \left(\hat{b}_{S,aS} e^{i(\mathbf{k}_{S,aS}\cdot\mathbf{r}_{S,aS}-\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{S,aS} - \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_{S,aS}\cdot\mathbf{r}_{S,aS}+\omega_{S,aS}t)} \mathbf{e}_{S,aS}^\dagger \right). \tag{3.6}$$

²Tal tratamento pode ser encontrado com melhores detalhes na referência [24]

³A saber, os índices repetidos na expressão indicam soma.

⁴Em analogia à um material cristalino

No que se refere à quantização dos modos vibracionais, uma vez que o Hamiltoniano da matéria é representado como um Hamiltoniano de oscilador harmônico, sua quantização se dá de forma análoga, resultando em

$$\hat{H} = \hbar\omega_q \hat{c}^\dagger \hat{c}. \quad (3.7)$$

Substituindo-se estes termos resultantes das quantizações no Hamiltoniano da equação 3.2 é possível se chegar no Hamiltoniano 3.1 para o espalhamento Raman. As derivadas parciais das componentes do tensor susceptibilidade restantes de 3.2 são utilizadas para definirem as constantes $\lambda_{S,aS}$ em 3.1.

3.1 Correlação Stokes-anti-Stokes

Em 1974, David Nikolaevich Klyshko [4, 25] propôs a possibilidade de haver um espalhamento correlacionado entre as bandas Stokes e anti-Stokes do espectro Raman, fenômeno chamado aqui de espalhamento SaS. Três processos possíveis são ilustrados na figura 3.1 através de diagramas de Feynman [11]. O processo S é o processo do espalhamento Stokes em que ocorre a criação de um fônon de energia $\hbar\omega_q$ após a aniquilação do fóton do laser de energia $\hbar\omega_0$, no que é espalhado um fóton de energia $\hbar\omega_S$. O processo aS se refere ao espalhamento anti-Stokes, no qual ocorre a aniquilação de um fônon juntamente com um fóton do laser, espalhando-se um fóton de energia $\hbar\omega_{aS}$. No processo SaS do espalhamento Raman, fótons envolvidos no espalhamento (que gera o sinal SaS) não são independentes. O mesmo fônon que é criado no processo Stokes é absorvido num processo anti-Stokes simultâneo a este, dando origem a fótons Stokes e anti-Stokes temporalmente correlacionados.

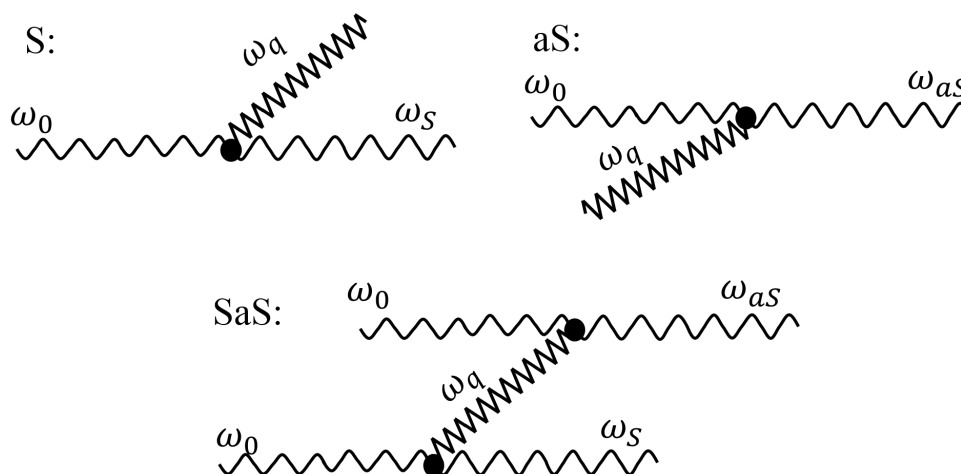


Figura 3.1: Diagramas de Feynman para os processos Stokes (S), anti-Stokes (aS), e Stokes-anti-Stokes (SaS) do espalhamento Raman. As interações fóton-fônon com a criação ou destruição de um fônon são representadas pelos círculos pretos. Setas onduladas representam fótons do laser, e setas "zig-zague" representam os fônons.

Cálculos teóricos foram realizados [13] de modo a compreender o comportamento das populações de fótons $\langle n_S \rangle$ e $\langle n_{aS} \rangle$, que estão relacionadas às intensidades I_S e I_{aS} experimentais, respectivamente, resultando nas curvas que estão ilustradas na figura 3.2.

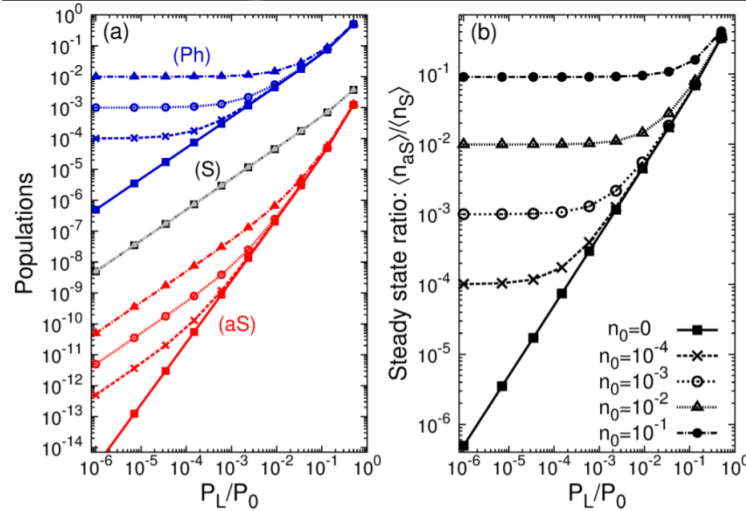


Figura 3.2: Simulações realizadas para a obtenção de: **a)** Comportamento das populações de fótons(Ph), fótons Stokes (S) e anti-Stokes(aS) em relação à potência do laser de excitação, sendo cada curva (pontos com formatos diferentes) definida para um valor diferente de temperatura, medidas por n_0 (ver legenda em **b)**), e **b)** comportamento da razão $\frac{I_{aS}}{I_S}$ com a potência do laser para diversos valores de n_0 . Figuras retiradas de [13]

A figura 3.2 mostra que a intensidade do sinal Stokes (definida pela população $\langle n_S \rangle$) é diretamente proporcional à potência do laser incidente (P_L), enquanto que a intensidade anti-Stokes (que se define através de $\langle n_{aS} \rangle$) é linear para baixos valores de P_L , mas passa a exibir comportamento quadrático para altos valores de P_L ($\langle n_{aS} \rangle \propto P_L^2$), devido ao espalhamento correlacionado SaS.

Ao considerar o espalhamento correlacionado, a razão $\frac{I_{aS}}{I_S}$, até então definida pela expressão 2.30, pode ser generalizada pela expressão

$$\frac{I_S}{I_{aS}} \propto \frac{\langle n_{aS} \rangle}{\langle n_S \rangle} = \epsilon \frac{n_0 + 1}{n_0} + C_{SaS} P_L \left[\frac{1}{1 + n_0} - \epsilon \frac{n_0}{(n_0 + 1)^2} \right] \frac{2r + 1}{2r + 2}, \quad (3.8)$$

na qual $n_0 = (e^{\frac{E}{k_B T}} - 1)^{-1}$. Na literatura é possível encontrar que a expressão 3.8 definiu bem o comportamento encontrado nos dados experimentais de amostras como grafeno [11] e diamante [10], o que evidencia a ocorrência do espalhamento correlacionado nestes materiais.

3.1.1 A função de correlação

Para estudar o espalhamento correlacionado SaS, é interessante definir a função correlação de campos, que pode ter equivalente clássico ou ter caráter puramente quântico. A função de

correlação de campos de n-ésima ordem em termos das componentes de frequências positivas e negativas dos campos, pode ser definida por [26]

$$G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n}) = \langle \hat{E}^{(-)}(x_1) \dots \hat{E}^{(-)}(x_n) \hat{E}^{(+)}(x_{n+1}) \dots \hat{E}^{(+)}(x_{2n}) \rangle. \quad (3.9)$$

Numa abordagem segundo a teoria da fotodeteccção, obtém-se que para um detector pontual numa posição \mathbf{x} , a probabilidade de deteccção de fótons em um dado tempo t é proporcional a $G^{(1)}(x, x)$. A mesma probabilidade para dois detectores, agora em posições \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 e em tempos t_1 e t_2 , respectivamente, é proporcional à função de correlação de segunda ordem $G^{(2)}(x_1, x_2, x_1, x_2)$. Em termos das componentes dos campos, tais funções ficam definidas da seguinte forma:

$$G^{(1)}(x, x) = \langle \hat{E}^{(-)}(\mathbf{x}, t) \hat{E}^{(+)}(\mathbf{x}, t) \rangle, \quad (3.10)$$

$$G^{(2)}(x_1, x_2, x_1, x_2) = \langle \hat{E}^{(-)}(\mathbf{x}_1, t_1) \hat{E}^{(-)}(\mathbf{x}_2, t_2) \hat{E}^{(+)}(\mathbf{x}_1, t_1) \hat{E}^{(+)}(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle. \quad (3.11)$$

Uma vez definidas tais expressões, a função normalizada de correlação de n-ésima ordem é dada por

$$g^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n}) = \frac{G^{(n)}(x_1 \dots x_n, x_{n+1} \dots x_{2n})}{\prod_{k=1}^{2n} G^{(1)}(x_k, x_k)}. \quad (3.12)$$

O foco neste trabalho está nas correlações temporais entre os fótons S e aS. O parâmetro principal passa então a ser o tempo e a equação 3.12 passa a ser função apenas do atraso temporal entre as deteccções [27], da forma

$$g^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau) = g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau)}{G^{(1)}(t, t) G^{(1)}(t + \tau, t + \tau)}. \quad (3.13)$$

Esta expressão então dá a probabilidade de um fóton ser detectado em um tempo τ após a deteccção de um primeiro fóton em t , dividida pelas probabilidades de deteccção de um único fóton. De forma mais detalhada, relacionando cada função da expressão a cada campo S ou aS, a expressão 3.13 fica

$$g_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau) = \frac{G_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau)}{G_{S,S}^{(1)}(t, t) G_{aS,aS}^{(1)}(t + \tau, t + \tau)}, \quad (3.14)$$

em que

$$G_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau) = \langle \hat{E}_S^{(-)}(t) \hat{E}_{aS}^{(-)}(t + \tau) \hat{E}_{aS}^{(+)}(t + \tau) \hat{E}_S^{(+)}(t) \rangle. \quad (3.15)$$

Para $\tau = 0$, analisa-se a deteccção simultânea de fótons S e aS, sendo que $g^{(2)}(0) > 2$ apresenta indício de alguma correlação de caráter quântico entre os fótons S e aS [28].

3.1.2 Teoria BCS e o paralelo com a Supercondutividade

Observando-se, a partir de dados experimentais [12, 14], a variação do valor de $g^{(2)}(0)$ para regiões do espectro Raman fora da condição de ressonância (ausência de picos Raman), concluiu-se que o espalhamento SaS correlacionado se trata de um fenômeno de troca de energia entre os fótons por fônons virtuais, como ilustrado esquematicamente na figura 3.3 [14]. As-

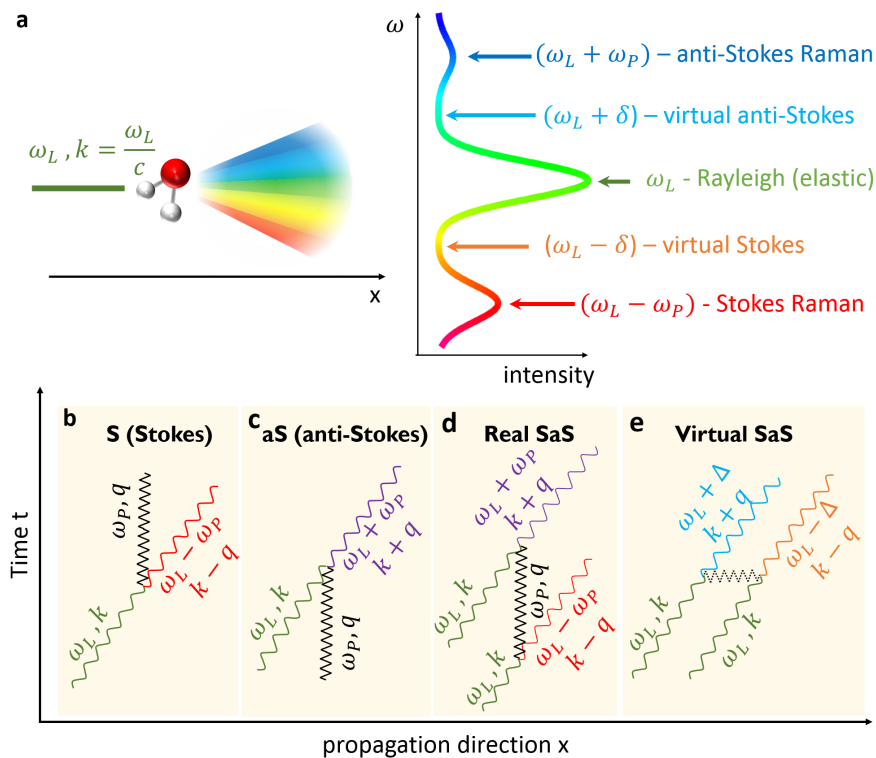


Figura 3.3: **a)** Fótons de um laser sendo espalhados por uma molécula em diferentes ângulos e energias, resultando em picos Raman Stokes (deslocamento para o vermelho) e anti-Stokes (deslocamento para o azul), **(b, c, d, e)** Diagramas de Feynman para os diferentes tipos de processos Raman, respectivamente, processo Stokes (S), anti-Stokes (aS), espalhamento correlacionado intermediado por fônons reais (real SaS) e virtuais (virtual SaS). Figura retirada da referência [14].

sim sendo, pode-se fazer uma analogia com a teoria BCS para a supercondutividade aplicada, entretanto, a um sistema constituído por bósons ⁵.

A energia total deste processo é dada pelo Hamiltoniano 3.1, que pode ser dividido em duas partes, uma chamada "Hamiltoniano livre", que consideraria a energia dos fótons incidentes e dos fônons do material, e um Hamiltoniano de interação, que considera as aniquilações e

⁵Originalmente, se fala em termos de interações do tipo elétron-fônon na teoria BCS, com o elétron sendo um férmion.

criações de fótons e fônons no processo de espalhamento:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{Termo Livre}} + \underbrace{\hat{H}_1}_{\text{Termo Interação}}. \quad (3.16)$$

Explicitamente, o termo referente ao Hamiltoniano livre é dado por

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{0\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{q}} \quad (3.17)$$

na qual $\omega_{0\mathbf{k}}$ e $\omega_{\mathbf{q}}$ representam, respectivamente, as frequências do fóton incidente (de momento \mathbf{k}) e do fônon (de momento \mathbf{q}). O termo referente ao Hamiltoniano de interação⁶ leva em conta os processos Stokes e os processos anti-Stokes e, de acordo com 3.1 pode ser reescrito como

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (\hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{c}_{-\mathbf{q}}) \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (3.18)$$

em que $M_{\mathbf{q}}$ representa a força do acoplamento fóton-fônon⁷. A expressão 3.18 é análoga aos últimos termos da equação 3.1, e é considerada independente de \mathbf{k} e invariante à mudança de \mathbf{q} para $-\mathbf{q}$. Considera-se então uma transformação unitária do tipo

$$\hat{H}' = e^{-s} \hat{H} e^s, \quad t.q. \quad s^\dagger = -s. \quad (3.19)$$

Expandindo-se as exponenciais em série, obtém-se

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= e^{-s} \hat{H} e^s = (1 - s + \dots) \hat{H} (1 + s + \dots) \\ &= \hat{H} + [\hat{H}, s] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, s], s] + \dots \\ &= \hat{H}_0 + (\hat{H}_1 + [\hat{H}_0, s]) + \frac{1}{2} [(\hat{H}_1 + [\hat{H}_0, s]), s] + \frac{1}{2} [\hat{H}_1, s] + \dots \end{aligned} \quad (3.20)$$

Escolhe-se então um s tal que a condição

$$\hat{H}_1 + [\hat{H}_0, s] = 0 \quad (3.21)$$

seja satisfeita de forma que possa se considerar apenas os primeiros termos da expansão 3.20, resultando-se em

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} [\hat{H}_1, s]. \quad (3.22)$$

⁶Neste caso, este Hamiltoniano não é hermitiano.

⁷Tal termo possui analogia com as constantes $\lambda_{S,aS}$ que também levam em conta as interações fóton-fônon. Entretanto, tais termos no Hamiltoniano 3.1 levam em conta apenas processos reais no espalhamento Raman, ao passo que a presente abordagem leva em conta os processos virtuais.

Através da condição 3.21 escolhe-se

$$s = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (\alpha_- \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger + \alpha_+ \hat{c}_{-\mathbf{q}}) \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (3.23)$$

em que os termos α_{\pm} são determinados através da mesma condição. É então possível obter

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0, \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] &= [\hat{H}_0, \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger] \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger [\hat{H}_0, \hat{a}_{\mathbf{k}}] \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} [\hat{H}_0, \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] \\ &= \hbar(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \end{aligned} \quad (3.24)$$

e de forma análoga

$$[\hat{H}_0, \hat{c}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] = \hbar(-\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \hat{c}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger. \quad (3.25)$$

Aplicando-se então 3.24 e 3.25 na condição 3.21 obtém-se

$$\alpha_{\pm} = \frac{M_{\mathbf{q}}}{\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \omega_{\mathbf{q}})}, \quad (3.26)$$

em que $\omega_{-\mathbf{q}} = -\omega_{\mathbf{q}}$ pelo teorema de Kramers. Tal tratamento só é válido quando $|M_{\mathbf{q}}| \ll |\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \omega_{\mathbf{q}})|$, ou seja, o deslocamento Raman do fóton espalhado deve ser diferente da frequência do modo do fônon. Tal condição é satisfeita no caso de processos virtuais.

Uma vez resolvida a equação 3.21, pode ser feito então, a partir da equação 3.22:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} [\hat{H}_1, s] \implies \hat{H}' = \hat{H}_0^{ren} + \hat{H}_{int}^{ff}. \quad (3.27)$$

em que

$$\hat{H}_0^{ren} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}}^{ren} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{q}} \quad (3.28)$$

é o Hamiltoniano livre renormalizado, e

$$\omega_{\mathbf{k}}^{ren} = \left(\omega_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}} \alpha_+}{2\hbar} \right) \quad (3.29)$$

sendo a relação de dispersão normalizada do fônon. O segundo termo de 3.27, \hat{H}_{int}^{ff} , resolvendo-se o comutador que o define, exposto na mesma expressão, é da forma

$$\hat{H}_{int}^{ff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (\alpha_- - \alpha_+) \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'}, \quad (3.30)$$

e é chamado Hamiltoniano tipo BCS de interação fóton-fóton. Ao substituir-se os valores de

α_{\pm} na expressão acima, chega-se na forma final

$$\hat{H}_{int}^{ff} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2]} \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'}. \quad (3.31)$$

Esta expressão é a mesma utilizada para o caso de elétrons [15], a menos da estatística para os operadores \hat{a} , \hat{a}^{\dagger} , \hat{b} e \hat{b}^{\dagger} para fótons. O Hamiltoniano 3.31 pode ser simplificado considerando-se um estado inicial do laser $|\alpha_L\rangle$, tal que $\alpha \gg 1$, e os modos do laser não sofram alterações durante o processo Raman. Com a consideração a respeito de α_L , e lembrando que um estado coerente do campo aplicado é um autoestado do operador aniquilação referente ao laser, é possível então definir o Hamiltoniano de interação simplificado como sendo

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad (3.32)$$

na qual o termo $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ é chamado "intervalo de supertransparência" (do inglês *supertransparency gap*), que explicitamente é dado por

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2]}, \quad (3.33)$$

em que α_L^2 representa a intensidade do laser de excitação. Esta expressão é um análogo ao *superconducting gap* na aproximação de campo médio do Hamiltoniano BCS [14].

de ganho um cristal de Titânio:Safira (daqui em diante Ti:Sa) em seu interior, cujo pulso possui largura temporal da ordem de femtosegundo (entre 180 fs e 200 fs) e distância entre pulsos de aproximadamente 13,2 nanosegundos (76 MHz de taxa de repetição). O laser Ti:Sa possui uma potência de saída de aproximadamente 1,8 W e emite um comprimento de onda que varia de 700 nm a 1000 nm , neste trabalho ajustado para 785 nm . Uma fenda que é fechada de forma a reduzir a potência de saída em aproximadamente 30% para que o travamento de modo (*mode lock*) do laser possa ser ativado e este comece a pulsar. Por último, um laser Mira OPO (*Optical Parametric Oscillator*) da Coherent é bombeado com o feixe pulsado do Ti:Sa e, através de um processo de conversão paramétrica, emite um feixe com um intervalo de comprimentos de onda dentro do espectro visível (505 nm a 750 nm , aqui ajustado para 633 nm), e com potência máxima em torno de 110 mW (isto depende de um bom alinhamento dos lasers Ti:Sa e OPO).

Uma vez que o OPO não possui uma unidade de ajuste de potência, é utilizado no caminho ótico após a saída do OPO, um carretel de filtros de absorção de densidade neutra (*Neutral Density*, daqui em diante, ND) com filtros de diversos valores de ND para controlar o valor da potência que incide sobre a amostra. Seguidos do carretel de filtros encontram-se dois filtros passa-banda cuja função é permitir que apenas o comprimento de onda de 633 nm seja transmitido e chegue na amostra. Isto se dá devido ao fato de o OPO não possuir 100% de eficiência no casamento de fase, o que pode permitir que outros comprimentos de onda gerados em sua cavidade sejam emitidos juntamente com o 633 nm e possam gerar alguma interferência ou sinal indesejável nas medidas das amostras. O primeiro filtro possui uma largura de banda de 13 nm e centro de banda que varia com o ângulo de incidência do laser (posicionado com aprox. 76° para melhor passagem do 633 nm), e um segundo filtro que possui banda de transmissão centrada em 632 nm e largura de banda de 22 nm .

A importância de um laser pulsado está no fato de permitir que a amostra receba valores mais altos de potência, sem que seja superaquecida. Basicamente, toda a energia é concentrada em cada pulso emitido, que possui uma curta duração no tempo (como já dito, entre 180 fs e 200 fs).

4.1.2 Da iluminação da amostra

Após sua emissão, o laser é direcionado para um microscópio onde se encontra posicionada a amostra, por meio de espelhos de prata com alta refletância para o espectro visível, de forma a minimizar perdas de potência ao longo do caminho ótico. Uma vez que o espalhamento estudado é dado por transmissão, o microscópio conta com duas objetivas, como ilustra a figura 4.2, uma acima da amostra, por onde o feixe incidente “entra”, e outra abaixo, que coleta o sinal espalhado pela amostra estudada. A objetiva superior é uma Nikon Plan Fluor ELWD cuja ampliação é de 40x, abertura numérica (NA) 0,6 e distância de trabalho (WD) de 2,7 mm a 3,7 mm . Essa objetiva encontra-se posicionada em uma plataforma de ajuste micrométrico com

possibilidade de movimento em três direções (duas perpendiculares ao feixe, e uma paralela ao mesmo). A outra objetiva, na parte inferior, é também da marca Nikon, modelo Plan Fluor - EPI P, e, no objetivo de coletar o máximo de sinal proveniente da amostra, possui abertura numérica maior, de 0,9, ampliação de 100x e distância de trabalho de 1 mm. Essa, por sua vez, tem possibilidade de movimento somente na direção vertical, que serve para ajustar seu foco.

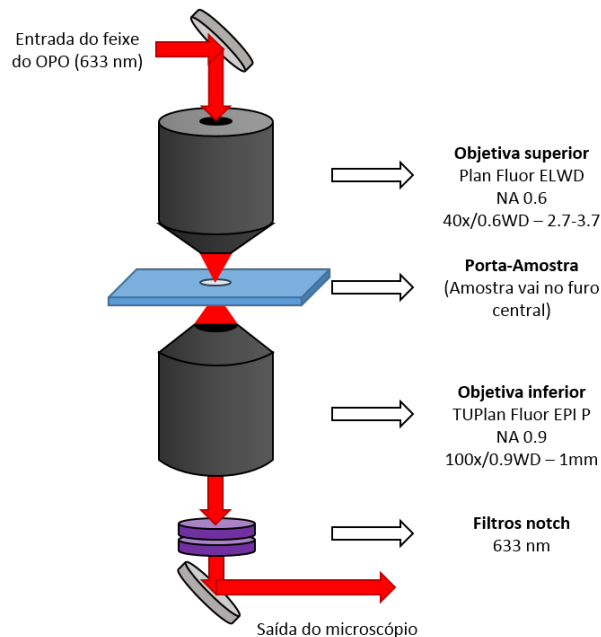


Figura 4.2: Esquema ilustrativo da montagem experimental para a iluminação da amostra. O feixe entra no microscópio por cima, passando pela objetiva superior, como mostra a imagem.

Parte do sinal espalhado e coletado pela objetiva inferior apresenta o espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh), com intensidade muito superior às intensidades do espalhamento inelástico. Isto pode provocar uma saturação no espectrômetro, bem como nos detectores de contagem discreta (cujo funcionamento será explicado mais à frente). Usa-se então um conjunto de filtros de corte (*Notch*) (Semrock, OD = 6 e Edmund Optics, OD = 4), dois logo abaixo da objetiva inferior, e mais um logo que o feixe sai do microscópio. Estes filtros possuem alta transmissão fora de sua banda de corte, que em termos da energia do laser vai de -400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Antes de o sinal chegar na fase final de detecção e processamento, este passa por um filtro espacial. Tal filtro é constituído por duas lentes e um *pinhole* (um orifício em um suporte), que neste trabalho, possui $100\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Uma lente foca o sinal no centro do *pinhole*, onde efetivamente acontece o bloqueio dos modos indesejáveis para a análise do espectro, e a outra lente serve para colimar o feixe. A utilização deste filtro se faz importante para que ruídos nas medidas dos espectros, ou de possíveis contagens discretas de coincidências acidentais, sejam reduzidos.

4.1.3 Da detecção e processamento do sinal

Após a filtragem espacial descrita anteriormente, são possíveis dois caminhos ópticos para a detecção e processamento do sinal proveniente da interação entre o laser e a amostra, que podem ser selecionados através de um espelho com suporte móvel, como ilustrados na figura 4.1.

Caminho 1: Espectrômetro

No presente trabalho, o espectrômetro serve como forma de conferir o sinal, o espectro que é gerado após o espalhamento na amostra, sendo utilizado para identificar e conferir as bandas de energia que chegarão nos fotodetectores APD. Na figura 4.1 está identificado o caminho 1 (I), o caminho óptico que leva ao espectrômetro, que no aparato utilizado aqui é um Andor Shamrock 303i. Este modelo dispõe de uma fenda regulável para a entrada de luz e três grades de difração, cujas densidades de linha são de 600, 1200, e 2400 linhas por milímetro (l/mm), neste trabalho é utilizada uma grade com densidade de 600 l/mm. Finalmente, o sinal é recebido por uma câmera CCD (Idus DU401-BR-DD)² com eficiência definida pela linha vermelha da figura 4.3.

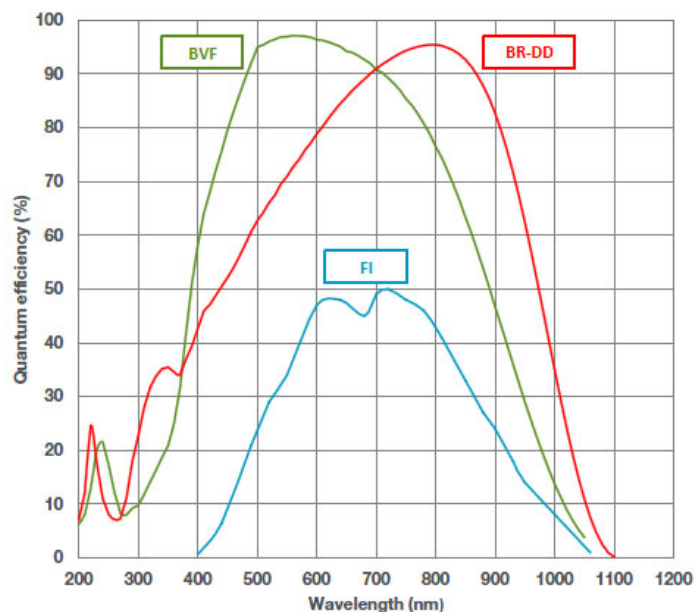


Figura 4.3: Curvas de eficiência de alguns modelos de câmera CCD. Dentre eles, o modelo utilizado neste trabalho é definido pela curva em vermelho (BR-DD). Imagem retirada da referência <http://www.andorcom/scientific-cameras/idus-spectroscopy-cameras/idus-401-series>

Para a entrada do sinal no espectrômetro utilizou-se uma lente acromática com 75 mm de

²Esta não se encontra visível na figura 4.1, mas faz parte da montagem do espectrômetro.

distância focal, para focalizar o feixe na fenda de entrada, que foi ajustada para aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de abertura.

Além de ser utilizado para a identificação das bandas de energia do espectro Raman para o experimento de contagem de coincidências, o espectrômetro é utilizado também para checar as propriedades dos filtros passa-banda que serão utilizados. Para isso, os filtros "passa-banda" são posicionados na frente do espectrômetro.

Caminho 2: Contagens de coincidências

O caminho identificado como "caminho 2" na figura 4.1 é escolhido removendo o espelho móvel que antes selecionava o caminho 1, através de uma articulação em seu suporte. Isso faz com que o sinal, que outrora iria para o espectrômetro, agora vá na direção dos fotodetectores do tipo *Avalanche PhotoDiode*, aqui chamados APD que serão discutidos mais à frente. Antes de chegar nos APDs, o sinal passa por uma lente com distância focal de 100 mm para focalizar o sinal no sensor do detector, e por um divisor de feixe tipo passa-banda-longa que possui uma banda de corte para transmissão e para reflexão. Este divisor transmite o sinal com comprimento de onda acima de 613 nm e reflete o sinal com comprimento de onda abaixo deste valor. Isto faz com que apenas os fótons provenientes do sinal Stokes cheguem em um APD (S, na figura 4.1), e apenas os fótons do sinal anti-Stokes cheguem no outro (aS). Por último, o sinal passa pelos filtros passa-banda antes de chegar nos APDs, modelo MPR-050-CTE, com diâmetro de detecção de $50 \mu\text{m}$, taxa de contagem no escuro de 17 contagens/s , tempo de cegueira de $83,7 \text{ ns}$, e taxa máxima de contagem de $11,4 \times 10^6$ sem que este sofra saturação³. Estes detectores possuem uma curva de eficiência que é ilustrada na figura 4.4.

A partir da figura 4.4 se observa que para o comprimento de onda aqui utilizado (633 nm), a eficiência quântica é maior para a detecção dos fótons anti-Stokes do que para a dos fótons Stokes, o que, tendo em vista que o sinal anti-Stokes é mais fraco que o Stokes, torna este um bom detector para o experimento proposto. Os APDs do modelo utilizado possuem dois modos de saída para seu sinal elétrico, chamados TTL e NIM, cada qual com um dado valor de resolução temporal, e de amplitude de sinal, o que dá informações sobre o tempo de resposta do detector após a absorção do fóton. A resolução temporal do modo TTL é de no máximo 250 ps , com amplitude de $3,5 \text{ V}$, enquanto no modo NIM esta resolução é menor, com 50 ps de resolução temporal e amplitude de sinal de no máximo -800 mV . O correlacionador temporal que processará estes sinais possui resolução temporal mínima de 4 ps , além de processar pulsos negativos, com amplitude máxima (em módulo) de -1 V . Assim sendo, o modo NIM é selecionado no detector APD por atender melhor às especificações do experimento.

O sinal recebido pelos detectores é processado por intermédio de um correlacionador tem-

³Estes valores vão depender dos modos escolhidos para a operação do aparelho, estes modos são brevemente discutidos no texto a seguir.

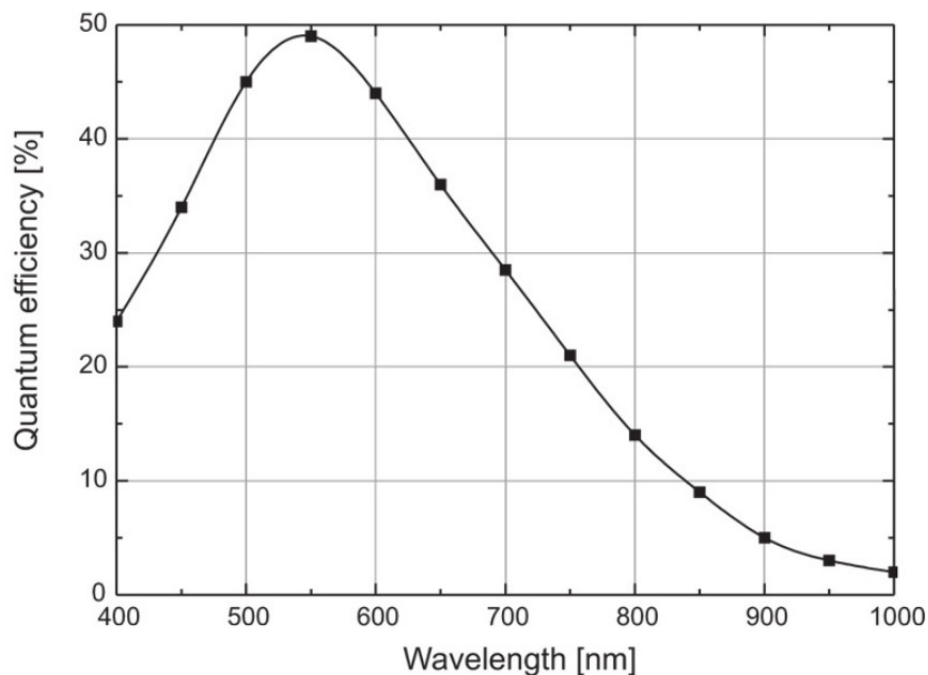


Figura 4.4: Eficiência quântica do modelo de APD utilizado. Uma vez que o laser utilizado é de 633 nm, nota-se que a eficiência destes detectores é maior para o sinal anti-stokes. Figura obtida do fornecedor através da página <https://www.picoquant.com/>

poral, o PicoHarp300, que está conectado aos mesmos através de cabos coaxiais cujos comprimentos são propositalmente mantidos diferentes (1 metro para o APD-S, que é ligada no canal 0, e 20 metros para o APD-aS, ligada no canal 1 do PicoHarp, estes canais serão explicados a seguir), provocando uma linha de atraso de aproximadamente 92 ns entre as detecções dos fótons S e aS. Isso serve para permitir a observação de tempos de detecção negativos entre os sinais S e aS, o que indica quando um fóton aS é detectado antes do fóton S⁴.

O PicoHarp 300 é um sistema de contagem de fótons temporalmente correlacionados (TCSPC - Time-Correlated Single Photon Counting), com dois modos de operação, chamados T2, com resolução temporal de 4 ps, que é o modo selecionado para o experimento de contagens discretas em coincidência, e T3, cuja resolução varia de 4 a 512 ps, e que não é utilizado neste trabalho. Resumidamente falando, os APDs utilizam do efeito fotoelétrico para converter o sinal luminoso proveniente da amostra em sinal elétrico e o PicoHarp então extrai a informação temporal destes pulsos elétricos através de um circuito chamado *Constant Fraction Discriminator* (CFD). Depois dessa discriminação, o sinal recebido alimenta um circuito chamado *Time-to-digital converter* (TDC) que basicamente inicia um registro do tempo de chegada do sinal na entrada 0 e interrompe esse registro com a chegada do sinal na entrada 1⁵, o que resulta na diferença temporal entre as detecções dos pulsos, que é convertida em sinal digital e é

⁴Explicado na subseção 4.1.5

⁵Seriam como comandos *Start-Stop* para a contagem do tempo entre as detecções.

registrada no banco de dados interno do correlacionador, fornecendo ao final um histograma de contagens, que é de onde obtém-se todas as informações sobre o experimento de contagens em coincidência aqui estudado. Mais informações podem ser encontradas na referência [25].

4.1.4 Amostras

O estudo do espalhamento SaS foi feito em amostras transparentes, em sua maioria líquidos orgânicos, listados na tabela 4.1. Buscou-se escolher as moléculas com pequena variação de átomos - apenas H , C , O e N - uma vez que um composto muito diversificado poderia aumentar a complexidade do estudo da dependência entre o espalhamento correlacionado e as propriedades do material. As amostras foram depositadas em um porta-amostras feito com uma lâmina de microscópio furada (de aproximadamente $1,3\text{ mm}$ de espessura) e duas lamínulas de vidro (espessura $0,1\text{ mm}$) vedando os furos e formando um recipiente, sendo uma delas colada à lâmina com cola Epotec 301 e a outra é fixada com a tensão superficial do próprio líquido em análise. No fim, tem-se entre 25 e $50\ \mu\text{l}$ de amostra no aparato descrito, que é depositado no microscópio entre as duas objetivas, para que sejam executados os experimentos de espectroscopia e contagem de fótons.

Amostra	Fórmula química
Água	H_2O
1-Butanol	C_4H_8O
1-Propanol	$C_3H_{10}O$
Hexano	C_6H_{14}
Ciclohexano	C_6H_{12}
Tolueno	C_7H_8
Decano	$C_{10}H_{22}$
Isooctano (2,2,4 Trimetilpentano)	C_8H_{18}
Acetonitrila	C_2H_3N
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$

Tabela 4.1: Amostras analisadas no experimento de contagem em coincidência.

4.1.5 Medida de SaS

Como citado anteriormente, uma vez que os fótons são detectados, gerando o sinal que é computado por meio dos APDs e do correlacionador, é obtido um histograma contendo informações sobre o tempo de detecção entre os fótons S e aS. Este histograma é um registro de contagens por diferença de tempo entre a chegada dos fótons S e aS nos APDs, e um exemplo disto pode ser visto na figura 4.5 que foi retirada de [10], em que foi utilizado um laser pulsado com as mesmas configurações que o utilizado neste trabalho.

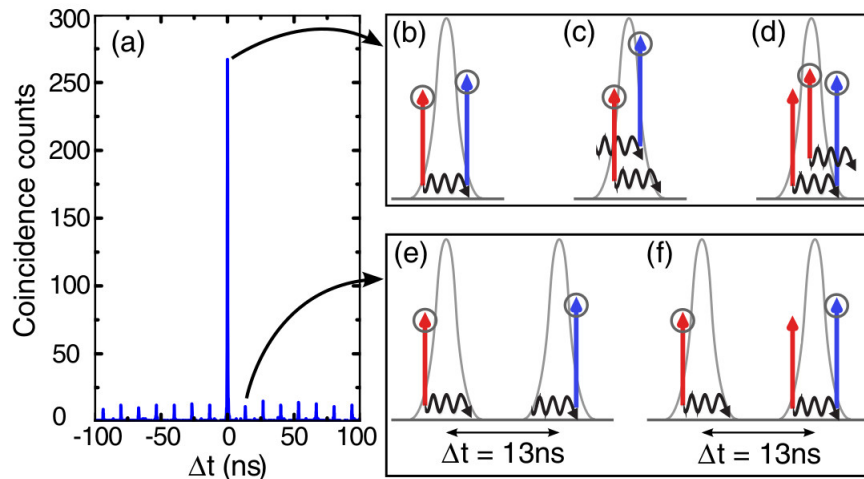


Figura 4.5: **a)** Histograma produzido em um experimento de contagens pelo software do PicoHarp 300. **b-f)** Ilustrações esquemáticas dos processos que ocorrem na iluminação da amostra e que podem ser detectados (setas circuladas) ou não (setas sem círculo) pelos APDs, resultando em contagens em $\Delta T = 0$ ou $\Delta T \neq 0$ no histograma. Setas azuis e vermelhas representam os fótons aS e S respectivamente, e as setas onduladas representam os fônons. A figura foi retirada da referência [10].

Nessa figura, os esquemas **b)**, **c)** e **d)** ilustram os processos que são responsáveis pelo registro do pico central, em $\Delta t = 0$ ns, que indica que fótons S e aS foram detectados no mesmo instante, advindos de um mesmo pulso do laser. Contudo, vale destacar que pode ser que estes fótons detectados simultaneamente não estejam diretamente ligados ao espalhamento SaS, como ilustra os itens **c)** e **d)** da figura, no caso de um espalhamento Raman espontâneo, em que os sinais S e aS não compartilham o mesmo fônon, contribuindo para as chamadas "coincidências acidentais".

Os picos menores, em $\Delta T \neq 0$ são ilustrados pelos esquemas **e)** e **f)**, e representam detecções com atraso relativo entre um fóton S e um aS, ou vice-versa, pertencentes a pulsos diferentes do laser. A ordem de chegada dos fótons nos APDs vai definir em qual posição (se em $\Delta t < 0$ ns ou $\Delta t > 0$ ns) a contagem de "não-coincidência" será registrada. Também aqui cabe uma observação quanto às contagens simples não coincidentes. É possível que o fenômeno SaS ocorra em um dado pulso, mas que somente um dos fótons seja detectado em algum dos APDs, sendo outro fóton advindo de outro pulso detectado no outro APD.

A função de correlação normalizada de segunda ordem $g^{(2)}(\tau)$, definida por 3.14, pode ser estimada experimentalmente dividindo-se o total de contagens coincidentes ($\Delta t = 0$ ns) pela média de contagens fora do pico de coincidência, considerando os registros em ($\Delta t < 0$ ns) e em ($\Delta t > 0$ ns) do histograma. Isto pode ser justificado através da teoria de fotodetecção em coincidência [26], na qual se calcula as probabilidades em termos dos valores de $G_{S,aS}^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau)$, $G_{S,S}^{(1)}(t, t)$, $G_{aS,aS}^{(1)}(t + \tau, t + \tau)$ levando-se em conta as respectivas eficiências dos

detectores envolvidos. A função $g^{(2)}(\tau)$ fica então definida por

$$g_{S,aS}^{(2)}(\tau) = \frac{P_{S,aS}(aS, t + \tau; S, t)}{P_{aS}(t + \tau)P_S(t)}, \quad (4.1)$$

em que $P_{S,aS}(aS, t + \tau; S, t)$ é obtido pelo valor da taxa de contagem em $\Delta t = 0$ ns, e os valores $P_{aS}(t + \tau)$ e $P_S(t)$ são obtidos a partir da média de contagens em $\Delta t \neq 0$ ns. A função correlação de segunda ordem normalizada entre os campos S e aS para $\tau = 0$, em termos das probabilidades de detecção, é dada por

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) = \frac{P(aS, S)}{P(aS)P(S)}. \quad (4.2)$$

Capítulo 5

Correlação SaS em líquidos transparentes

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nas medidas de espalhamento SaS correlacionado feitas em materiais líquidos transparentes.

Inicialmente, serão apresentados os espectros Raman dos materiais medidos em um espectrômetro usual, com a especificação dos filtros que foram utilizados para a seleção das regiões medidas no experimento de contagens em coincidência. Em seguida, são apresentados os resultados das medidas de correlação temporal, evidenciando seu comportamento para as diferentes amostras e diferentes regiões do espectro Raman escolhidas. Por último, demonstraremos a relação direta entre as taxas de contagens SaS dos materiais e o valor do intervalo de supertransparência (*supertransparency gap*). Demonstramos, assim, que a eficiência do efeito SaS depende do intervalo de supertransparência, salvo exceções onde há luminescência pelo material.

5.1 Espectroscopia Raman nos líquidos e regiões estudadas no espalhamento SaS

A figura 5.1 expõe os espectros Raman, de -3800 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , dos materiais selecionados para o estudo de espalhamento SaS correlacionado. Os espectros aqui expostos foram obtidos utilizando um laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm (como discutido na seção 4.1), incidindo nas amostras com potência de aproximadamente 30 mW focalizado com uma objetiva de aumento 40x. É possível notar na figura que as amostras possuem espectros semelhantes, com intervalos iguais dentro e fora da condição de ressonância, com exceção da acetonitrila, que possui um pico localizado em aproximadamente 2250 cm^{-1} , e da presença de luminescência (emissão de espectro largo) no caso do 1-butanol e tolueno, o que gera um *background* no espectro destes dois últimos.

As regiões escolhidas para o estudo de espalhamento SaS correlacionado estão delimitadas pelas linhas pontilhadas de diferentes cores, sendo que cada cor corresponde a um “par” de

intervalos, um na banda Stokes e um em região equivalente na banda anti-Stokes. A representação pictórica destas regiões na figura 5.1 teve como referência a medida da largura a meia altura do espectro de transmissão dos filtros passa-banda utilizados, o que foi obtido posicionando os filtros na frente do espectrômetro, como discutido no capítulo 4. Em alguns casos foi

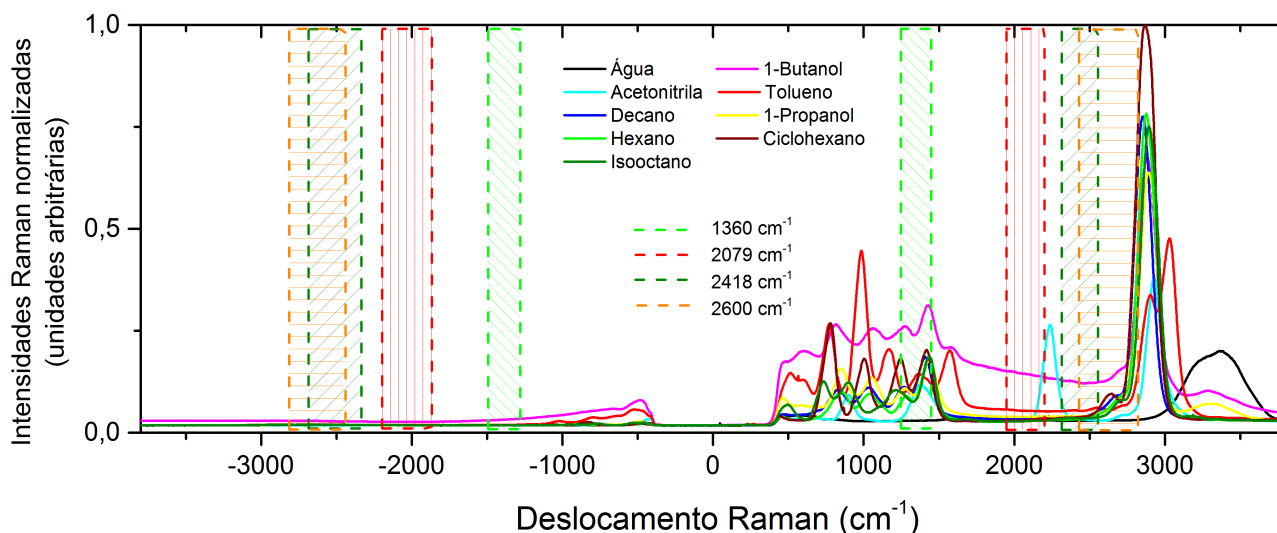


Figura 5.1: Espectros Raman dos materiais estudados, obtidos utilizando um laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm , e potência em torno de 30 mW . As intensidades Raman foram normalizadas pelo maior pico Raman dentre as nove amostras expostas. As linhas pontilhadas demarcam as quatro regiões das bandas Stokes e anti-Stokes escolhidas para o estudo da correlação.

utilizada uma soma de filtros, de modo a se obter a transmissão de uma região específica, como foi o caso, por exemplo, da região de $\pm 1360 \text{ cm}^{-1}$. Os filtros utilizados para a filtragem do sinal anti-Stokes, bem como suas bandas de transmissão em cm^{-1} , estão listados na tabela 5.1 e são referentes às linhas pontilhadas demarcadas à esquerda do ponto zero no eixo horizontal da figura 5.1. Os filtros utilizados para a filtragem do sinal Stokes são listados na tabela 5.2, e

Tabela 5.1: Especificação dos filtros passa-banda utilizados na filtragem do sinal anti-Stokes.

Marca	Centro/largura	Banda de transmissão	
Chroma	$525/50 \text{ nm}$	-4202 cm^{-1}	a -2384 cm^{-1}
Thorlabs	$550/10 \text{ nm}$	-2721 cm^{-1}	a -2059 cm^{-1}
Thorlabs	$560/10 \text{ nm}$	-2384 cm^{-1}	a -1746 cm^{-1}
Chroma	$560/40 \text{ nm}$	-2721 cm^{-1}	a -1443 cm^{-1}
Semrock	$575/15 \text{ nm}$	-1823 cm^{-1}	a -1369 cm^{-1}
Semrock	$600/37 \text{ nm}$	-1399 cm^{-1}	a -370 cm^{-1}

fazem referência às linhas pontilhadas à direita do ponto zero do eixo horizontal da figura 5.1.

Os valores das bandas de transmissão em cm^{-1} são o deslocamento Raman relativos à energia do laser de excitação.

Tabela 5.2: Especificação dos filtros passa-banda utilizados na filtragem do sinal Stokes.

Marca	Centro/largura	Banda de transmissão	
Semrock	681/24 nm	850 cm^{-1}	a 1367 cm^{-1}
Semrock	700/13 nm	1378 cm^{-1}	a 1643 cm^{-1}
Edmund Optics	730/10 nm	2004 cm^{-1}	a 2192 cm^{-1}
Thorlabs	750/10 nm	2284 cm^{-1}	a 2640 cm^{-1}
Semrock	760/12 nm	2535 cm^{-1}	a 2743 cm^{-1}

5.2 Medidas de contagem em coincidência

Nesta seção serão discutidas as medidas de contagem em coincidência realizadas nas 4 bandas filtradas do espectro Raman dos dez materiais listados na seção anterior. Estes experimentos foram realizados utilizando os conjuntos de filtros como listados na tabela 5.3. A potência do laser neste caso foi ajustada em torno de 20 mW. Após cada aquisição realizada para as medidas de espalhamento SaS, foram obtidos histogramas como o ilustrado para o tolueno na figura 5.2, que já foram discutidos na seção 4.1.5. No caso da amostra de Isooctano, considerou-se apenas os resultados das medidas referentes às bandas 1360 cm^{-1} e 2418 cm^{-1} . Esta amostra possui alta volatilidade, de forma que dado o tempo de medida para cada banda do espectro, esta se evaporava antes do final da medida das quatro bandas estudadas, tendo sido os resultados mais precisos os das bandas aqui expostas.

Na figura 5.2, o pico de coincidências em $\Delta t = 0$ define o número de fótons S e aS que foram detectados ao mesmo tempo. Os picos em $\Delta t < 0$ definem as contagens de quando um fóton S chega ao APD S antes do fóton APD aS. Os picos em $\Delta t > 0$ definem a situação inversa de contagem fora da coincidência. Em ambos os casos, tais picos constituem as contagens em $\Delta t \neq 0$, que será referido aqui como "linha de base" (*background*) do histograma de contagens SaS, lembrando que em ambos os casos podem estar contabilizadas coincidências acidentais (vide discussão na seção 4.1.5).

No histograma da figura 5.2 é possível notar, como destacado no canto superior direito da figura, a presença de um grande número médio de contagens que formam a linha de base do histograma ($\Delta t \neq 0$). O comportamento desta linha de base pode variar de uma amostra para outra, bem como para diferentes bandas do espectro Raman de uma mesma amostra. Esta informação é de grande importância na definição do valor da função de correlação, $g^{(2)}(0)$, como será discutido mais adiante.

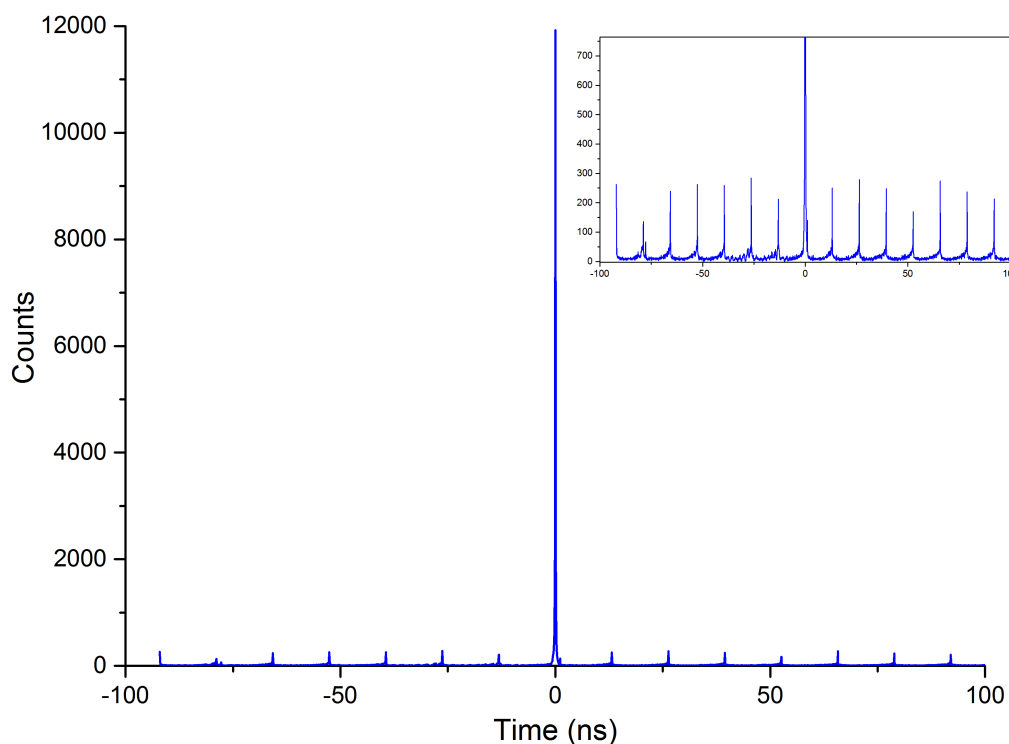


Figura 5.2: Histograma de contagens do software PicoHarp, obtido para uma amostra de tolueno líquido, medido na banda de energia de 1360 cm^{-1} do espectro Raman, e para um intervalo de Δt de aproximadamente -93 ns à 93 ns na escala temporal do histograma com tempo de aquisição de 15 minutos. No canto superior direito da figura é possível observar detalhadamente o comportamento das contagens em $\Delta t \neq 0$

5.2.1 Contagens nos APDs S e aS

As regiões das bandas Stokes e anti-Stokes dos espectros Raman dos materiais, ilustradas na figura 5.1, foram selecionadas tendo como objetivo explorar a formação de fótons correlacionados referentes às bandas de energia cujo espalhamento Raman fosse regido por fônons reais (na região com picos) e por fônons ¹virtuais (região com ausência de picos), como já visto na ilustração da figura 3.3 para diferentes processos de espalhamento Raman. As montagens de filtros utilizadas para a filtragem do sinal, como ilustrado na figura 5.1, são mostrados na tabela 5.3. Antes de iniciar a aquisição de dados do experimento de contagens em coincidência, foi registrado o espectro Raman de cada amostra ², como será ilustrado mais adiante. Foram também registradas as contagens absolutas que eram computadas em cada APD (expostas em tempo real na janela do software PicoHarp), para cada região, em cada amostra medida, como mostrados na figura 5.3 em **a)** e **b)**. Nesta, observamos que o número de contagens nos APDs caem para

¹Lembrando que o conceito de “fônon” está sendo usado de forma genérica para denotar os quanta vibracionais das moléculas, uma vez que estão sendo estudados líquidos, e não sólidos neste trabalho.

²Isto foi feito antes de cada aquisição no experimento de contagens em coincidência. Tal procedimento tem como objetivo conferir o alinhamento do aparato com base no sinal da amostra que chega ao espectrômetro e aos APDs.

Tabela 5.3: Combinações de filtros para filtragem das regiões S e aS específicas, utilizados nos APDs S e aS.

	Filtros anti-Stokes	Filtros Stokes
$\pm 1360\text{cm}^{-1}$	575/15 nm + 600/37 nm	681/24 nm + 700/13 nm
$\pm 2079\text{cm}^{-1}$	560/10 nm	730/10 nm
$\pm 2418\text{cm}^{-1}$	550/10 nm	750/10 nm
$\pm 2600\text{cm}^{-1}$	525/50 nm + 560/40 nm	760/12 nm

as regiões com ausência de picos Raman, aumentando à medida que se aproxima da região com a presença dos picos, consistente com o comportamento do sinal registrado no espectro exposto em f). Notamos também que nas regiões sem pico Raman, os materiais que apresentam luminescência (tolueno e 1-butanol) apresentam contagens S e aS mais altas, quando sem o corte feito pelo *pinhole*.

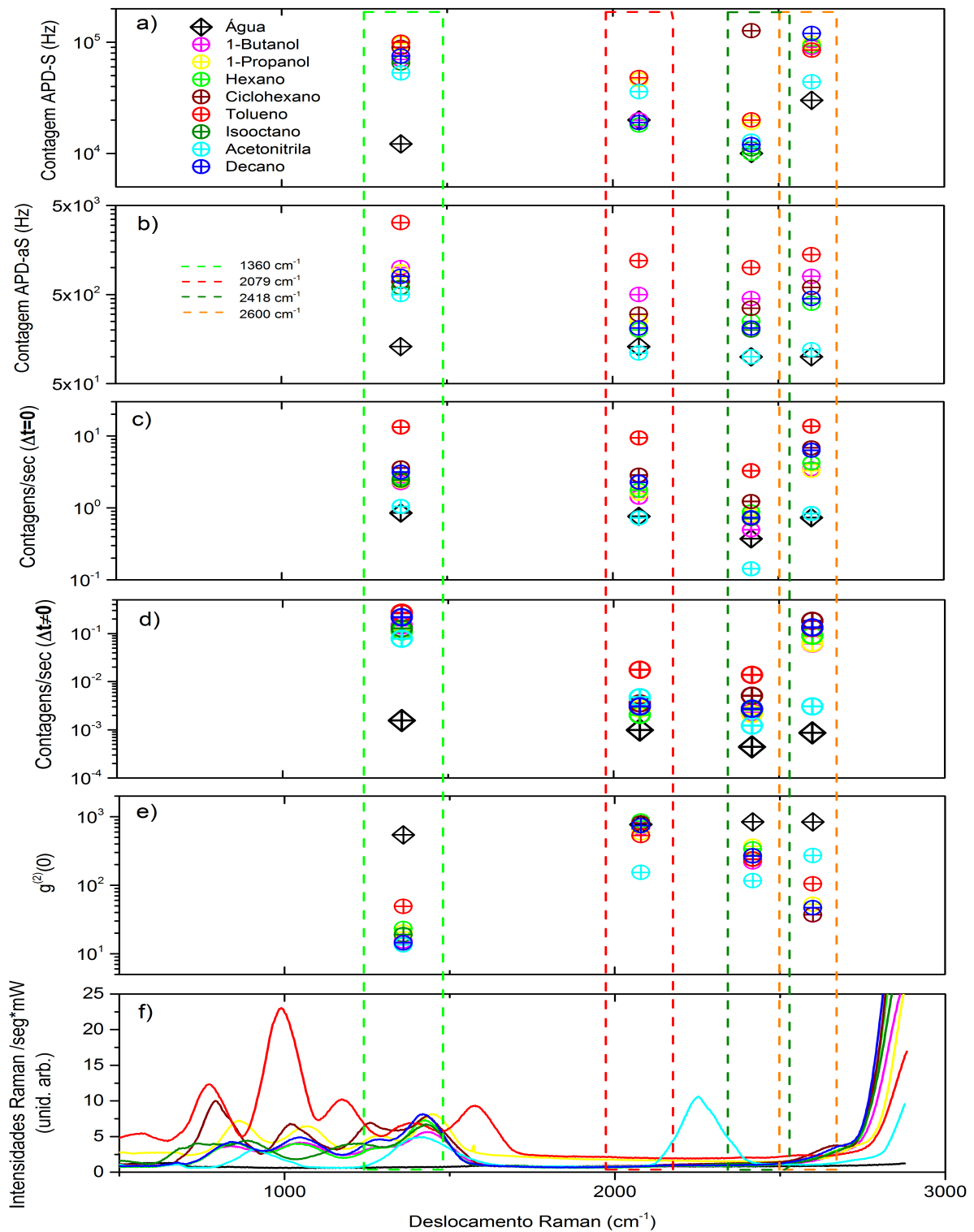


Figura 5.3: **a), b)** Contagens absolutas registradas pelos APDs S e aS, para cada região estudada do espectro Raman de cada amostra. Os deslocamentos Raman do APD aS estão representadas em módulo apenas por via de comparação com as contagens de S, levando-se em conta a simetria em relação à energia do laser utilizado. **c)** Taxas de contagens por segundo em $\Delta t = 0$. **d)** Contagens por segundo em $\Delta t \neq 0$. **e)** Valores de $g^2(0)$ para cada amostra, em cada uma das quatro regiões escolhidas do espectro. **f)** Espectro Raman das amostras medidas no experimento de correlação SaS. As linhas tracejadas verticais delimitam as bandas de passagem dos filtros para as respectivas medidas.

5.2.2 Taxas de contagens $\Delta t = 0$, $\Delta t \neq 0$ e $g^{(2)}(0)$

Uma vez feitas as aquisições de dados pelo software do correlacionador PicoHarp300, foram dispostas em um histograma as taxas de contagens por segundo para diferentes regiões de Raman shift filtradas, para cada amostra, em $\Delta t = 0$ e $\Delta t \neq 0$, como mostra a figura 5.3 em **c)** e **d)**, respectivamente. Constatamos que, ainda que nas regiões com ausência de picos Raman, é possível detectar a formação de pares correlacionados. Os tempos de aquisição variaram de 5 minutos a 1 hora, as mais rápidas limitadas pela volatilidade da amostra, como é mostrado na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Especificação dos tempos de medida para cada amostra.

	Tempo de aquisição (s)			
	1360 cm^{-1}	2079 cm^{-1}	2418 cm^{-1}	2600 cm^{-1}
Água	1800	3600	3600	3600
1-Butanol	600	1800	1800	600
Propanol	600	1800	1800	600
Hexano	300	1800	1800	300
Ciclohexano	600	3600	3600	900
Tolueno	900	900	900	900
Isooctano	900	—	3600	—
Acetonitrila	600	3600	3600	1800
Decano	600	1800	1800	600

As taxas de coincidências por segundo, registradas no histograma **c)** da figura 5.3, foram obtidas tomando o valor absoluto do pico em $\Delta t = 0$ e o dividindo pelo tempo de aquisição, em segundos. No histograma **d)** da figura 5.3, a taxa de contagens não-coincidentes por segundo ($\bar{C}_{\Delta t \neq 0}$) foi estimada experimentalmente escolhendo 7 picos à direita ($\Delta t < 0$) e 37 à direita ($\Delta t > 0$) do pico em $\Delta t = 0$, totalizando 44 picos, e tomando seu valor médio, como define a equação 5.1, em que P_i denota o número de contagens de cada um dos 44 picos (denotados pelo índice i).

$$\bar{C}_{\Delta t \neq 0} = \frac{\sum_{i=1}^{44} P_i}{44} \quad (5.1)$$

O valor resultante foi então dividido pelo tempo de aquisição, em segundos. Após estes registros, foi calculada a função de correlação normalizada de segunda ordem, $g^{(2)}(0)$, tendo como referência a equação 4.2, como mostrado na figura 5.3, em **e)**. Notamos um aumento do valor de $g^{(2)}(0)$ para as regiões em que há ausência de picos Raman, sendo que a água possui maior valor nas regiões 1360 cm^{-1} , 2418 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} para a montagem experimental utilizada, consistente com os valores publicados na referência [12]. Pontuando novamente o tolueno, que apresenta luminescência, observamos um alto valor em sua taxa de coincidências, ao passo que sua taxa de contagens em $\Delta t \neq 0$ também possui valor mais alto, tanto nas

regiões com picos Raman, quanto nas regiões em que os picos são ausentes, como mostrado dos histogramas **c)** e **d)** da figura 5.3, resultando em valores mais baixos de $g^{(2)}(0)$.

5.3 Formação de pares e o intervalo de supertransparência

Através dos resultados das medidas expostas na figura 5.3, observamos a presença de espalhamentos SaS nas regiões sem picos Raman, o que indica a formação de pares correlacionados mediada por fônons virtuais. Tal resultado serviu de base para uma nova sequência de medidas, desta vez focando em uma única região (deslocamento Raman) de interesse, a banda localizada em 2079 cm^{-1} , como ilustrado na figura 5.4. Nesta nova etapa, foram consideradas, além das já estudadas, novas amostras para serem medidas, a saber, clorofórmio, diclorometano e etilenoglicol. O clorofórmio e o diclorometano são compostos voláteis e higroscópicos, o que impediu que a medida pudesse ser realizada com a garantia da pureza da amostra. Com isso apenas os dados do etilenoglicol foram adicionados aos resultados. Foram então realizadas duas medidas diferentes. A primeira foi feita na ausência do *pinhole* de $100 \mu\text{m}$ e a outra foi feita utilizando o *pinhole* (vide montagem experimental na seção 4.1). Tal procedimento foi feito na expectativa de se filtrar a luminescência do tolueno e do 1-butanol, tendo sido parcialmente efetivo, como pode-se ver comparando os espectros respectivos na figura 5.4 em **a)** e **b)**. Para a obtenção dos espectros, foi utilizado o mesmo laser pulsado, desta vez com a potência em torno de 30 mW . A mesma potência foi utilizada no experimento de contagens em coincidência, com tempo de aquisição de 15 minutos para cada amostra. Depois das aquisições do experimento de contagens em coincidência, todos os dados foram normalizados no tempo, dado em segundos, e dispostos graficamente em função dos valores para o intervalo de supertransparência de cada amostra, que foi obtido como descrito a seguir.

Obtenção do valor do intervalo de supertransparência

O intervalo de supertransparência, definido pela equação 3.33, é dado por

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\hbar[(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2]}, \quad (5.2)$$

Em que

- α_L é proporcional ao valor da potência do laser, que foi mantida (desconsiderando flutuações do laser) em torno 30 mW ;
- O valor $\omega_{\mathbf{k}}$ refere-se à energia do laser, que em termos do deslocamento Raman, é considerada assumindo o valor zero;

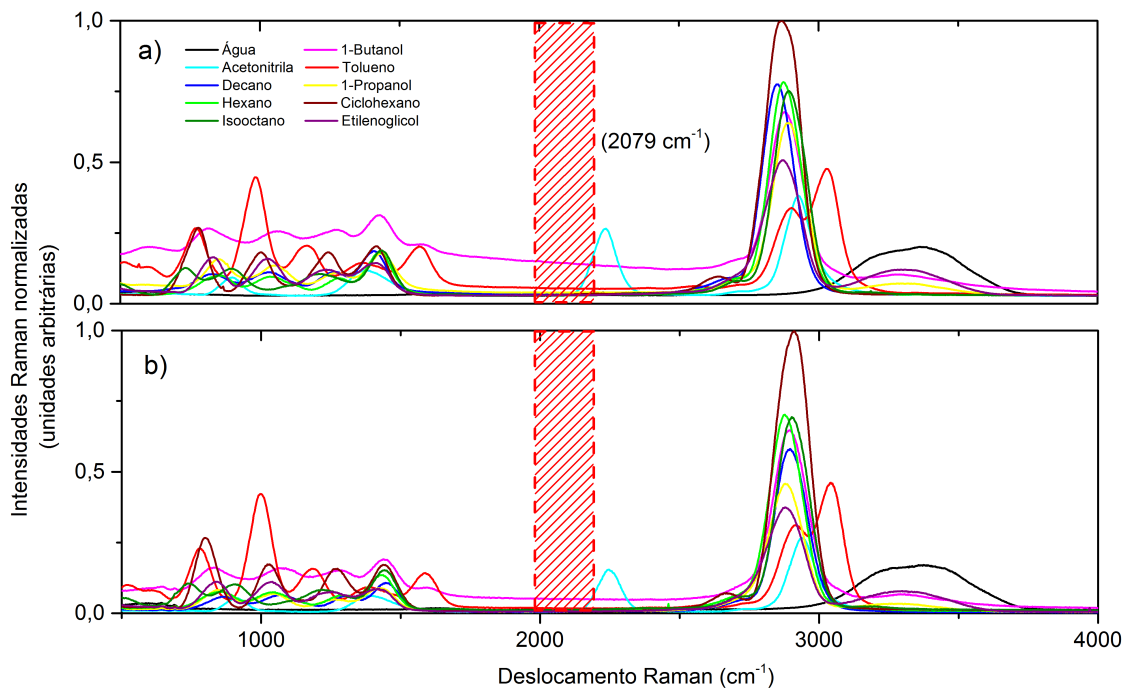


Figura 5.4: Espectros Raman das amostras utilizadas no estudo de correlação temporal via fônons virtuais, especificamente para a região 2079 cm^{-1} , como demarcado pela faixa vermelha. Estes espectros foram obtidos (a) sem a presença do *pinhole*, e (b) utilizando do *pinhole* de $100 \mu\text{m}$ (ver montagem experimental da seção 4.1). É possível notar a diminuição da linha de base quando o *pinhole* é utilizado, principalmente para o espectro do butanol.

- $\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ corresponde à banda de energia na qual o fenômeno de formação de pares foi estudado, que aqui é registrado em 2079 cm^{-1} ;
- $\omega_{\mathbf{q}}$ refere-se à frequência do fônon, ou o pico Raman a ser considerado, limitando-se à condição de interação entre os fótons tal que $\omega_{\mathbf{q}}^2 > (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2$. Dada esta condição, são considerados apenas os picos Raman nas proximidades de 3000 cm^{-1} , com exceção da acetonitrila, em que consideramos também seu pico nas proximidades de 2250 cm^{-1} nos cálculos (ver figura 5.4), como mostrado na figura 5.5;
- $M_{\mathbf{q}}^2$ refere-se ao acoplamento fóton-fônon, proporcional à intensidade do pico Raman de interesse, obtido calculando-se a área debaixo da curva que descreve cada pico, através de um processo de ajuste, para o qual utilizamos o software Peak-o-mat.

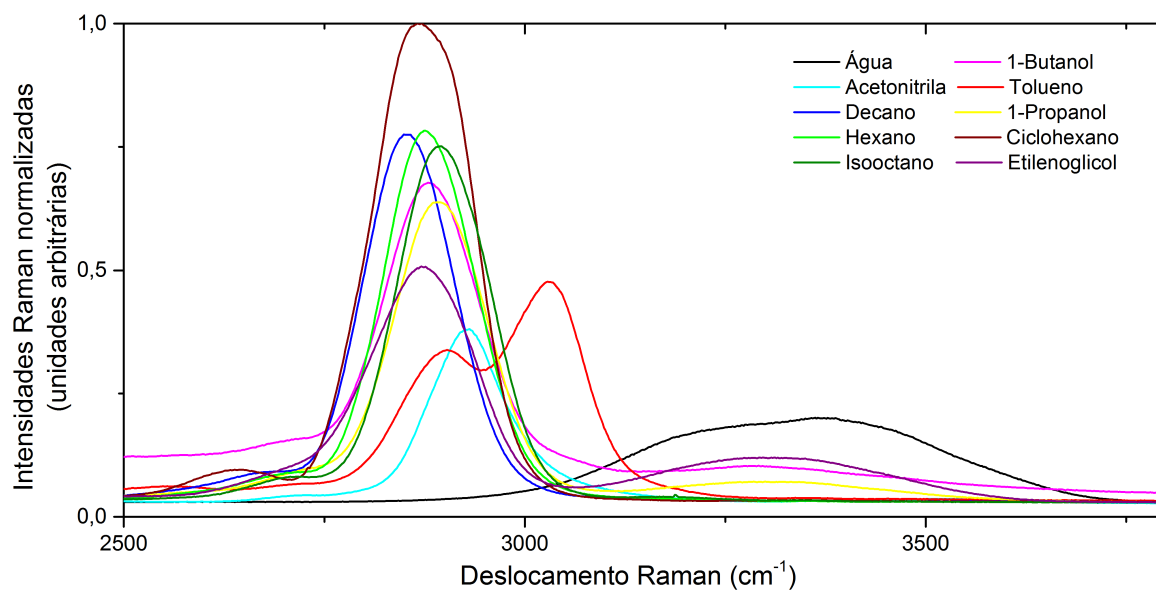


Figura 5.5: Picos Raman escolhidos para obtenção de valores pertinentes ao intervalo de supertransparência. A figura constitui parte do espectro Raman dos materiais, na região entre 2500 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} .

Após o registro dos valores de contagens em coincidência e o cálculo para os valores do intervalo de supertransparência, tais dados foram dispostos graficamente como ilustrado na figura 5.6. Os pontos das medidas feitas com a presença do *pinhole* foram normalizadas em termos das medidas do ciclohexano obtidas na montagem sem *pinhole* (um fator de normalização igual a 7,7875 para os valores de coincidência/seg, e 18,49 para os valores de $D(k, q)^2$). Na figura 5.6 nota-se uma alta taxa de contagens por segundo nas amostras de tolueno, seguido da amostra de butanol. A acetonitrila por outro lado apresenta, em ambos os casos, contagens baixas de coincidência, porém o valor do intervalo de supertransparência se mostra maior do que maioria das amostras medidas, fato que se dá devido à presença do pico em torno de 2250 cm^{-1} . Se, por outro lado, desconsiderarmos os resultados das amostras que possuem luminescência (tolueno e 1-butanol) e da acetonitrila, que possui o já referido pico em torno de 2250 cm^{-1} , notamos uma relação linear entre a taxa de formação de pares correlacionados via fônons virtuais e o quadrado do intervalo de supertransparência (uma vez que a intensidade do processo é dada em termos do quadrado da energia) nas amostras com característica mais similares, como é exposto na figura 5.7, na qual além de ser considerado apenas as amostras com características similares, foi tirada uma média entre as medidas realizadas com e sem a presença do *pinhole*. A disposição dos pontos no histograma, que exibem um comportamento linear, reforçam que o fenômeno SaS virtual é regido pelo acoplamento fóton-fônon, como previsto na teoria [14]. Por vias de

referência e comparações, os valores obtidos serão expostos no apêndice B.

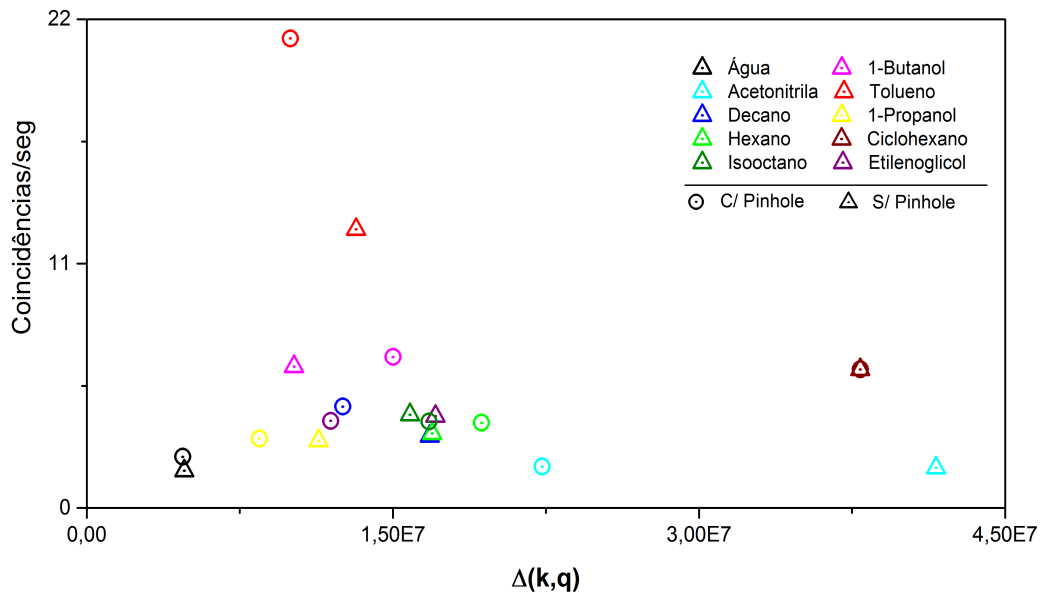


Figura 5.6: Dependências do intervalos de supertransparência no processo de espalhamento correlacionado via fônons virtuais, sobrepostos e normalizados pelos valores do ciclohexano medido sem *pinhole* (pontos triangulares), contendo o maior valor para as contagens e para o intervalo de supertransparência.

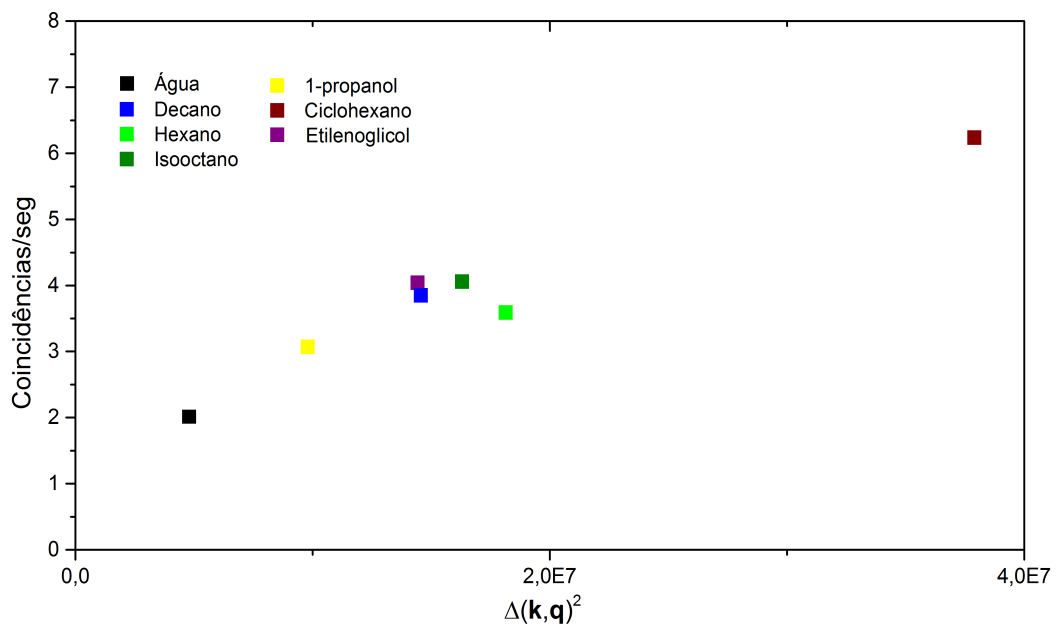


Figura 5.7: Histograma da dependência entre o intervalos de supertransparência e o número de contagens em coincidência por segundo. Os pontos nesta figura representam as médias entre os valores obtidos nas medidas com e sem o uso do filtro espacial.

Observamos que as amostras de tolueno e butanol apresentam altas taxas de contagem em relação às demais amostras. Note que a adição do *pinhole*, que suprime relativamente a luminescência, leva os resultados a valores mais próximos da tendência linear apresentada pelos outros materiais. Entretanto, a filtragem não é satisfatória. Por fim, é importante frisar que aqui também que a análise é qualitativa, uma vez que os valores de SaS contabilizados dependem fortemente das condições experimentais.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo estudar o fenômeno de correlação temporal SaS no espalhamento Raman aplicado em materiais líquidos transparentes, e a dependência entre formação de pares correlacionados com as propriedades do material. Foram apresentados resultados que confirmam a presença do espalhamento SaS nos materiais estudados, e o comportamento do fenômeno para cada tipo de material, bem como para cada região do seu espectro Raman.

Verificamos também a ocorrência do fenômeno SaS em regiões regidas por fônons virtuais, o que levou a um estudo específico da banda 2079 cm^{-1} , região em comum entre as amostras em que havia ausência de picos Raman. Tal resultado serviu de base para a discussão acerca da analogia com a supercondutividade da luz, na qual utilizou-se da teoria BCS para supercondutividade, aplicada para um sistema de bósons (fótons) para se estudar o espalhamento SaS mediado por fônons virtuais. Os picos Raman localizados em torno de 3000 cm^{-1} serviram de referência para o cálculo do intervalo de supertransparência (*supertransparency gap*), na condição escolhida de que o quadrado da energia do fônon fosse maior que o quadrado da diferença entre a energia do laser e da banda de energia na qual foi estudado o espalhamento SaS virtual.

Obtivemos então uma dependência linear entre a taxa temporal de formação de pares SaS na banda de energia escolhida, e o valor do quadrado do intervalo de supertransparência. Concluímos, portanto, que o espalhamento SaS virtual é de fato regido por fônons virtuais, e está relacionado ao intervalo de supertransparência.

Novos experimentos são necessários para que possamos obter uma análise quantitativa dos resultados obtidos. As características físicas e químicas individuais das amostras medidas se mostrou um ponto a ser estudado onde a presença de luminescência ou a volatilidade foram fatores limitantes. Não menos crítica é a dependência da seção de choque do efeito com as características do aparato experimental, que precisam de maior trabalho para atingir o nível de uma análise quantitativa.

A compreensão do fenômeno de espalhamento correlacionado pode abrir vias para novas discussões não somente sobre o estudo da interação luz-matéria, mas também para possíveis

descobertas de propriedades ópticas em materiais que até o presente momento não foram estudadas, e até mesmo de possíveis aprimoramentos no tocante à instrumentação na área de óptica quântica e estudo de física de materiais.

Apêndice A

Coleção de valores obtidos

Tabela A.1: Valores aproximados de $g^{(2)}(0)$ medidos na primeira sequência de medidas de correlação SaS. As incertezas neste caso ficaram muito pequenas e não foram registradas na tabela.

	$g^{(2)}(0)$			
	1360 cm^{-1}	2079 cm^{-1}	2418 cm^{-1}	2600 cm^{-1}
Água	544,26	772,37	842,44	838,67
1-Butanol	15,43	519,51	221,88	43,38
Acetonitrila	13,46	153,91	116,43	271,87
Tolueno	50,21	540,26	236,01	105,95
Decano	14,78	746,37	296,10	48,45
1-Propanol	20,69	481,275	307,368	54,7
Hexano	23,56	836,73	339,21	47,12
Ciclohexano	13,58	809,42	241,37	37,140
Isooctano	18,97	—	269,40	—

Tabela A.2: Valores de $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ e Coincidências/seg medidos na segunda sequência de medidas para diferentes amostras estudadas nas duas montagens experimentais diferentes.

	Sem Pinhole		Com Pinhole	
	$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$	Coincidências/seg	$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$	Coincidências/seg
Água	-2186,86	$1,67 \pm 0,04$	-504,13	$0,29 \pm 0,01$
1-Butanol	-3186,58	$6,36 \pm 0,08$	-900,98	$0,87 \pm 0,03$
Acetonitrila	-1002,96	$1,80 \pm 0,04$	-186,50	$0,24 \pm 0,01$
Tolueno	-3632,51	$12,54 \pm 0,11$	-734,44	$2,72 \pm 0,05$
Decano	-4099,70	$3,23 \pm 0,05$	-823,71	$0,58 \pm 0,02$
1-Propanol	-3370,85	$3,03 \pm 0,05$	-676,16	$0,40 \pm 0,02$
Hexano	-4114,99	$3,35 \pm 0,06$	-1022,85	$0,49 \pm 0,02$
Ciclohexano	-6156,42	$6,23 \pm 0,08$	-1431,74	$0,80 \pm 0,03$
Isooctano	-3980,32	$4,19 \pm 0,06$	-952,54	$0,50 \pm 0,02$
Etilenoglicol	-4133,02	$4,12 \pm 0,06$	-804,13	$0,51 \pm 0,02$

Referências Bibliográficas

- [1] Chandrasekhara Venkata Raman. A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2: 387 – 398, 1928.
- [2] Sala, Oswaldo, 1926 - Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho/Oswaldo Sala.-2ª ed.-São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- [3] Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito e Gene Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*, volume 1. Wiley-VCH, 2011.
- [4] Klyshko, D. N. "Correlation between the Stokes and anti-Stokes components in inelastic scattering of light." *Soviet Journal of Quantum Electronics* 7.6 (1977): 755.
- [5] Motomura, Koji, et al. "Observation of correlated anti-Stokes emissions by multiwave mixing in sodium vapor." *Physical Review A* 71.4 (2005): 043817.
- [6] Reim, K. F., et al. "Single-photon-level quantum memory at room temperature." *Physical Review Letters* 107.5 (2011): 053603.
- [7] Kuzmich, A., et al. "Generation of nonclassical photon pairs for scalable quantum communication with atomic ensembles." *Nature* 423.6941 (2003): 731-734.
- [8] Balić, Vlatko, et al. "Generation of paired photons with controllable waveforms." *Physical review letters* 94.18 (2005): 183601.
- [9] Lee, K. C., et al. "Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond." *Nature Photonics* 6.1 (2012): 41-44.
- [10] Kasperczyk, Mark, et al. "Stokes-anti-Stokes correlations in diamond." *Optics letters* 40.10 (2015): 2393-2396.
- [11] Jorio, Ado, et al. "Optical-phonon resonances with saddle-point excitons in twisted-bilayer graphene." *Nano letters* 14.10 (2014): 5687-5692.
- [12] Kasperczyk, Mark, et al. "Temporal Quantum Correlations in Inelastic Light Scattering from Water." *Physical Review Letters* 117.24 (2016): 243603.

-
- [13] Parra-Murillo, Carlos A., et al. "Stokes-anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function." *Physical Review B* 93.12 (2016): 125141.
- [14] Saraiva, André, et al. "Photonic Counterparts of Cooper Pairs." *Physical review letters* 119.19 (2017): 193603.
- [15] Madelung, Otfried. *Introduction to solid-state theory*. Vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [16] Ferraro, John R. *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [17] Griffiths, David J. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2016.
- [18] Zettili, Nouredine. "Quantum mechanics: concepts and applications." (2003): 93-93.
- [19] Eisberg, Robert, and Robert Resnick. *Quantum physics*. New York: John Wiley, 1974.
- [20] Fox, Mark. *Quantum optics: an introduction*. Vol. 15. OUP Oxford, 2006.
- [21] Banwell C. N. *Fundamentals of molecular Spectroscopy/ Colin Banwell, Elaine McCash - 4th Ed.*
- [22] C. Faugeras et al., Thermal conductivity of graphene in Corbino membrane geometry, *ACS Nano* 4, 1889 (2010).
- [23] Von Foerster, T., and R. J. Glauber. "Quantum theory of light propagation in amplifying media." *Physical Review A* 3.4 (1971): 1484.
- [24] Soares de Aguiar, F. *Estudo da correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água. Dissertação (Mestrado em física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.*
- [25] Klyshko, David Nikolaevich. *Photons Nonlinear Optics*. CRC Press, 1988.
- [26] Leslie E. Ballentine. *Quantum mechanics: a modern development*. World scientific, 1998.
- [27] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*. Oxford University Press, 2000.
- [28] Lee, K. C., et al. "Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond." *Nature Photonics* 6.1 (2012): 41.
- [29] PicoHarp 300 user's manual,
https://www.picoquant.com/dl_manuals/PicoHarp300_V3_0_DLL_manual.pdf
- [30] Boyd, Robert W. *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
-

-
- [31] Newport Application Note, Coherent anti-Stokes Raman scattering application note 36, https://www.newport.com/medias/sys_master/images/images/hc0/h9a/8797076226078/Coherent-Anti-StokesRaman-Scattering-App-Note-36.pdf. Visitado em 18/01/2018
- [32] Lafetá, L. Propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem em materiais bidimensionais - Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [33] Meredith, G. R., B. Buchalter, and C. Hanzlik. "Third-order susceptibility determination by third harmonic generation. II." *The Journal of Chemical Physics* 78.3 (1983): 1543-1551.
-