

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Lucas Valente de Carvalho

**O ESPALHAMENTO RAMAN CORRELACIONADO  
STOKES-ANTI-STOKES: Um estudo da influência da  
largura temporal do pulso de excitação.**

Belo Horizonte  
2022

Lucas Valente de Carvalho

**O ESPALHAMENTO RAMAN CORRELACIONADO  
STOKES-ANTI-STOKES: Um estudo da influência da  
largura temporal do pulso de excitação.**

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

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C331e Carvalho, Lucas Valente de.

O espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes: um estudo da influência da largura temporal do pulso de excitação / Lucas Valente de Carvalho. – 2022.

72f. : il.

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 68-72.

1. Espalhamento. 2. Óptica não-linear. 3. Laser pulsado. 4. Fótons.  
5. Diamante. I. Título. II. Vasconcelos, Ado Jorio de. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 530.182 (043)



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

## FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**O espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes: um estudo da influência da largura temporal do pulso de excitação**”, de autoria de **LUCAS VALENTE DE CARVALHO**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em vinte e um de outubro de 2022.

Belo Horizonte, 21 de outubro de 2022.

Prof. Ado Jorio de Vasconcelos

Orientador do aluno

Departamento de Física/UFMG

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado

Departamento de Física/UFMG

Profa. Gabriela Barreto Lemos

Instituto de Física/UFRJ



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Presidente de comissão**, em 27/10/2022, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriela Barreto Lemos, Usuário Externo**, em 27/10/2022, às 12:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 07/11/2022, às 14:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, por sempre me incentivarem nos estudos e por terem me dado todo o suporte necessário para enfrentar essa jornada. Sem o amor, o carinho e a assistência de vocês nada disso seria possível.

A minha mãe Ana Luiza faço um agradecimento especial por ter dedicado interiramente sua vida à educação, criação e bem-estar meu e de minhas irmãs. Dedico cada vitória da minha vida à você e espero um dia poder retribuir tudo o que você fez e faz por mim!

Ao meu pai Ulisses, eu agradeço por ser meu maior incentivador nos estudos e por todo o suporte que você me deu até aqui. Você sempre será um grande exemplo para a minha vida e espero também conseguir um dia retribuir tudo o que você fez por mim!

Aos meus amigos e familiares eu faço um agradecimento geral, sem vocês eu não sei se teria conseguido chegar até aqui. Obrigado por todos os momentos de descontração, por todo apoio e por terem me suportado até esse momento. Dou um destaque especial à minha amiga Sura, por ser uma eterna fonte de entretenimento e por todo o amparo que você me deu nesse processo; aos meus irmãos de alma Alfano, André, Paulo, Leo, Victor e Mavi por todo o amor e companherismo que nós compartilhamos durante o tempo que moramos juntos, sem o apoio de vocês na minha vinda pra BH nada disso teria acontecido; e aos meus padrinhos, Samuel e Maria Carmem, eu agradeço pelo suporte financeiro e por todo o amor e apoio que vocês sempre me deram.

Agradeço também a toda a equipe do Laboratório de Nanoespectroscopia (LabNS) pelos ensinamentos, convivência e companherismo durante esse processo. Agradeço especialmente aos meus parceiros de projeto, Tiago e Paula, por terem compartilhado comigo todo o conhecimento, as raivas e frustrações do trabalho com o MIRA.

Quero agradecer também ao professor Ado Jório pela orientação, motivação, ensinamentos e pela paciência que você teve comigo nesse processo. Cheguei ao laboratório te admirando muito como pesquisador e agora te admiro ainda mais pela sua excelência como pessoa e pesquisador.

Por fim, agradeço à agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro para a realização do projeto.

# Resumo

Nessa dissertação estudamos o espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes (SaS) em uma amostra de diamante e a influência que a largura temporal do pulso de excitação possui na intensidade de formação dos pares correlacionados produzidos no processo. Para esse estudo foram utilizados dois sistemas de excitação com diferentes larguras temporais de pulso, um com largura temporal de femtossegundos e um com largura temporal de picossegundos. Com esses lasers de excitação foram realizados dois experimentos com diferentes modos de filtragem do sinal: No primeiro experimento essa filtragem é realizada com filtros passa-banda, e nessa configuração temos uma eficiência maior de detecção que nos permite comparar melhor a eficiência de produção de pares entre as diferentes excitações; no segundo experimento, utilizamos um monocromador para realizar a filtragem do sinal, essa configuração nos possibilita uma varredura no comprimento de onda da detecção e, assim, conseguimos medir o espectro de formação desses pares correlacionados. Os resultados apresentados nessa dissertação nos mostraram que a eficiência na formação de pares correlacionados é maior com o uso do laser de excitação de pulso de femtossegundos, o que é esperado para um processo óptico não-linear. Na região de frequência ressonante Raman, observamos uma intensidade aproximadamente 1,5 vezes maior com o laser de femtossegundos, e nas regiões fora de ressonância a intensidade de formação foi aproximadamente 5 vezes mais intensa na região de frequência menor e 9 vezes mais intensa na região de frequência maior que a frequência de ressonância. Nas medidas do espectro de formação desses pares no entorno da região de frequência do pico de espalhamento Raman de primeira ordem, nossos resultados confirmaram a existência de uma assimetria na formação dos pares entre as regiões de dessintonização positiva e negativa. Essa assimetria ainda permanece sem uma explicação teórica satisfatória.

**Palavras-chave:** Espalhamento Raman. Correlação Stokes-anti-Stokes. Óptica não-linear. Laser pulsado. Fótons correlacionados. Diamante.

# Abstract

In this work, we study the correlated Stokes-anti-Stokes (SaS) Raman scattering in a diamond sample and the influence that the excitation pulse width has in the intensity of generation of the correlated pairs in the process. For this investigation, we used two excitation systems with different temporal pulse width, one with femtosecond temporal width and one with picosecond temporal width. We did two distinct experiments with this excitation systems with difference in the way of filtering the signal: In the first experiment, the signal filtering is made with band-pass filters, this configuration has a greater efficiency that allow us compare better the correlated pair formation efficiency between the different excitation systems. In the second experiment, we used a monochromator to filtering the signal, this configuration allow us to change the wavelength of the detection so we can measure the formation spectrum of the correlated pairs. The results obtained from these experiments show us that the correlated pairs generation efficiency is larger with the use of the system with femtosecond temporal width, what is expected for a non-linear process. In the resonant Raman frequency region, we observed a intensity 1.5 times larger with the use of femtosecond system, and in the out-of-ressonance Raman region, we observed a intensity 5 times larger in the region with lowest Raman shift and 9 times larger in the region with largest Raman shift. We also measure the formation pairs spectrum around the first order Raman peak of the diamond, confirming the existence of a asymmetry in the formation of this pairs with respect to the positive versus negative detuning from phonon resonance. This asymmetry still remains without a satisfactory theoretical explanation.

**Keywords:**Raman scattering. Stokes-anti-Stokes correlation. Nonlinear optics. Pulsed laser. Correlated photons. Diamond.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>ESPALHAMENTO RAMAN</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Espalhamento Raman - uma descrição fenomenológica</b>	<b>11</b>
2.1.1	As componentes Stokes e anti-Stokes	14
<b>2.2</b>	<b>Tratamento quântico do espalhamento Raman</b>	<b>16</b>
2.2.1	Tratamento semi-clássico para o espalhamento Raman	16
2.2.2	Hamiltoniano para o campo quantizado	22
<b>2.3</b>	<b>Espalhamento Raman no diamante</b>	<b>24</b>
2.3.1	Elétrons e fônons no diamante	25
2.3.2	O espectro Raman do diamante	27
<b>3</b>	<b>ESPALHAMENTO RAMAN CORRELACIONADO</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>O processo SaS</b>	<b>30</b>
3.1.1	Detecção do processo SaS	31
3.1.2	A função de correlação	32
3.1.3	O processo SaS virtual	35
3.1.4	Detecção do processo SaS no diamante	36
<b>3.2</b>	<b>Aspectos teóricos do processo SaS</b>	<b>37</b>
3.2.1	Hamiltoniano do SaS virtual	38
<b>4</b>	<b>INSTRUMENTAÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Montagem experimental</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Sistema de excitação</b>	<b>42</b>
4.2.1	Laser de femtossegundos	44
4.2.2	Laser de picossegundos	44
4.2.3	Filtragem do sinal de excitação	45
<b>4.3</b>	<b>Sistema de iluminação da amostra</b>	<b>45</b>
<b>4.4</b>	<b>Sistema de detecção e filtragem do sinal</b>	<b>46</b>
4.4.1	Monocromador	47
4.4.2	Sistema de detecção de fótons	49
4.4.3	Sistema de correlação de fótons - Histograma de coincidências	51
<b>4.5</b>	<b>Metodologia</b>	<b>54</b>
4.5.1	Espectro Raman	54
4.5.2	Experimento de detecção com filtro passa-banda	55
4.5.3	Experimento de detecção com o monocromador	56

4.5.4	Ajuste dos dados experimentais . . . . .	57
4.5.5	Resolução do monocromador . . . . .	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>5.1</b>	<b>Espectros Raman . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>5.2</b>	<b>Comparação da eficiência de produção de pares correlacionados . .</b>	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b>Espectro de formação de pares correlacionados SaS . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectro da função de correlação . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>68</b>

# 1 Introdução

O espalhamento Raman é o espalhamento inelástico da luz por interação com a matéria. Desde a descoberta desse fenômeno, em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman [1], a análise espectral desse espalhamento tem se desenvolvido como uma importante técnica no estudo e caracterização das propriedades físicas e estruturais de materiais [2–4]. Esse espalhamento pode ser mediado por diferentes excitações na matéria mas nesse trabalho iremos tratar do processo mediado por excitações em modos vibracionais da matéria.

Esse espalhamento inelástico irá ocorrer por dois processos diferentes: o Stokes, em que a radiação perde energia criando um quantum de vibração na matéria; e o anti-Stokes, em que a radiação recebe energia do meio material na aniquilação de um quantum de vibração.

O quantum de vibração criado em um processo Stokes pode ainda ser aniquilado em um processo anti-Stokes, gerando um fóton Stokes correlacionado temporalmente com um fóton anti-Stokes, em um processo que chamamos espalhamento correlacionado Stokes-anti-Stokes (SaS). Esse espalhamento correlacionado SaS, previsto por Klyshko em 1977 [5], foi demonstrado experimentalmente em diferentes amostras [6–9] e tem atraído interesse como fonte de fótons correlacionados para protocolos de transmissão de informação quântica [10] e implantação de memória ótica quântica [11, 12].

A formação desses pares correlacionados SaS foi observada também fora da região espectral de ressonância Raman [13], que indica o processo sendo mediado por fônons virtuais, assim como na formação dos pares de Cooper da teoria microscópica da supercondutividade de Bardeen-Cooper-Schrieffer (teoria BCS) [14]. Essa paridade entre os fenômenos se estende além da ideia alusiva de troca de fônons virtuais, mantendo-se em um hamiltoniano efetivo de interação descrevendo a formação dos pares SaS, similar ao hamiltoniano da teoria BCS [13] e experienciando propriedades físicas similares [15].

A intrigante física por trás desse processo, junto à similaridade com a teoria BCS, nos motiva a investigar a taxa de formação desses pares SaS com relação à energia do fônon envolvido no processo. A análise desse espectro de formação de pares foi realizada para uma amostra de diamante, onde ficou demonstrada uma assimetria na taxa de formação de pares em relação à região de ressonância Raman [15]. Essa assimetria ainda não possui uma explicação teórica satisfatória, o que nos instiga ao estudo mais aprofundado desse espectro de formação dos pares correlacionados SaS.

Experimentos utilizando a técnica de *pump-probe* mostraram que a correlação temporal na formação dos pares SaS possui um comportamento diferente para a região de

ressonância Raman e para a região fora de ressonância. Foi mostrado nesse experimento que na região de ressonância Raman a correlação temporal dos pares é limitada pelo tempo de vida do fônon envolvido no processo ( $\sim 3$  ps), enquanto que fora de ressonância Raman a medição da correlação temporal dos pares ficou restrita à largura temporal do pulso de excitação ( $\sim 130$  fs) [16].

Essa diferença observada nos motiva a estudar também a eficiência de formação desses pares correlacionados em função da largura temporal do pulso do laser de excitação.

Nessa dissertação buscamos refazer e elucidar esse espectro de formação de pares correlacionados SaS em uma amostra de diamante, para um comprimento de onda de excitação diferente do medido na referência [15], e comparando a eficiência de produção de pares para pulsos de excitação de diferentes larguras temporais. Procuramos medir esse fenômeno para uma excitação com largura temporal da ordem do tempo de vida do fônon envolvido no processo ressonante Raman (picosegundos) e para uma excitação com largura temporal menor que o tempo de vida do fônon (femtosegundos).

Dessa forma, estruturamos essa dissertação tal que no capítulo 2 faremos uma introdução sobre o espalhamento Raman, destacando propriedades gerais e fazendo uma descrição quântica do processo. Terminaremos o capítulo descrevendo propriedades eletrônicas e vibracionais do diamante que usaremos para elucidar o espectro Raman desse material, que será utilizado como amostra nos experimentos descritos.

No capítulo 3 faremos uma descrição do processo de espalhamento correlacionado SaS, introduzindo a forma de detecção e medição do carácter quântico do processo. Finalizaremos o capítulo expondo medidas experimentais e descrições teóricas do processo realizadas até o momento.

No capítulo 4 iremos expor a montagem experimental e as metodologias utilizadas para as detecções realizadas nessa dissertação. Iremos descrever os equipamentos ópticos utilizados e suas características e especificações relevantes aos experimentos realizados.

No capítulo 5 iremos apresentar e discutir os resultados experimentais obtidos e terminaremos no capítulo 6 com as conclusões e perspectivas futuras do projeto.

## 2 Espalhamento Raman

Neste capítulo faremos uma introdução sobre o espalhamento Raman, destacando propriedades gerais e a fenomenologia desse processo. Vamos mostrar os conceitos básicos da teoria clássica do espalhamento Raman e depois vamos construir essa teoria com uma descrição puramente quântica. Por fim, faremos uma revisão sobre a estrutura eletrônica e vibracional do diamante e usaremos esse conhecimento para elucidar o espectro Raman desse material.

### 2.1 Espalhamento Raman - uma descrição fenomenológica

A natureza da interação da radiação eletromagnética com a matéria depende das propriedades físico-químicas do material e da energia da radiação. Na faixa da radiação visível e infravermelho próximo essa interação gera excitações eletrônicas e uma enorme gama de fenômenos físicos distintos podem ocorrer, tais como absorção, reflexão, fotoluminescência, fenômenos de espalhamento [2, 17]. Um desses eventos de espalhamento de especial importância para esse trabalho é o espalhamento Raman, descrito experimentalmente pela primeira vez pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928 [1].

No espalhamento Raman, os fótons da radiação incidente no meio são espalhados inelasticamente pela interação com a matéria, podendo ceder (receber) energia para o meio na forma de quanta de excitação, saindo assim o fóton espalhado com energia menor (maior) que a energia do fóton incidente. Essa diferença de energia será observada como uma diferença na frequência da luz espalhada em relação à luz incidente e essa diferença carrega informações sobre a composição e estrutura do material, e assim a análise espectral dessa luz espalhada se torna uma ferramenta de caracterização de materiais [2, 4].

Quando mediado por excitações nos modos vibracionais da matéria podemos descrever, classicamente, o espalhamento Raman pela modificação da polarizabilidade do material causada pelas vibrações atômicas, sentida pelo campo elétrico da radiação incidente, de maneira que ocorra no material uma indução de dipolos elétricos oscilantes com frequências distintas da frequência do campo incidente [3].

Essa indução é observada como mudanças na polarização do meio, assim, analisamos a resposta da polarização do meio  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  induzida pelo campo elétrico incidente  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  via tensor de polarizabilidade do meio  $\overleftrightarrow{\alpha}(\mathbf{Q}, t)$  que é dada por

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \overleftrightarrow{\alpha}(\mathbf{Q}, t)\mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (2.1)$$

A movimentação dos átomos nessas vibrações atômicas podem ser decompostos em modos normais de vibração dentro da célula unitária, tal que para o modo normal  $l$  temos,

$$Q_l(\mathbf{r}, t) = Q_{0l} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}} t), \quad (2.2)$$

com  $Q_{0l}$  sendo a amplitude do modo normal  $l$ , e  $\mathbf{q}$  e  $\omega_{\mathbf{q}}$  sendo o vetor de onda e a frequência do modo de vibração, respectivamente.

Assim, considerando pequenas amplitudes de vibração podemos fazer uma expansão em séries de potências do tensor polarizabilidade em termos das coordenadas normais de vibração  $Q_l$ , de tal forma que tomando só a primeira ordem da expansão ficamos com

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_l \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \mathcal{O}^{(2)}. \quad (2.3)$$

Supondo agora a luz incidente polarizada na direção  $j$  como um feixe monocromático de frequência  $\omega_L$  e vetor de onda  $\mathbf{k}_L$  podemos tomar o campo elétrico da forma  $\mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0j} \cos(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)$ . Tomando essa expressão do campo elétrico e a expansão da polarizabilidade da equação (2.3), teremos a componente do vetor polarização induzida no meio na direção  $i$  com a forma

$$\begin{aligned} P_i(\mathbf{r}, t) = & E_{0j} (\alpha_{ij})_0 \cos(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) + \\ & + \frac{E_{0j}}{2} \sum_l \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_{0l} \cos[(\mathbf{k}_L - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L - \omega_{\mathbf{q}})t] + \\ & + \frac{E_{0j}}{2} \sum_l \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_{0l} \cos[(\mathbf{k}_L + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_L + \omega_{\mathbf{q}})t] + \\ & + \mathcal{O}^{(2)}(Q_l). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Assim, de acordo com a teoria clássica, em primeira ordem de  $Q_l$ , a polarização  $P_i(\mathbf{r}, t)$  induz dipolos elétricos oscilantes com três frequências distintas, cada uma representada por um dos termos destacados acima. O primeiro termo representa o espalhamento no qual a frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente ( $\omega_L$ ), esse espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh. Os outros dois termos representam as componentes do espalhamento Raman, ambos com frequências distintas da frequência do campo incidente por um valor de  $\omega_{\mathbf{q}}$ , referente à frequência dos modos normais de vibração dos átomos no material. O segundo termo, de menor frequência, gera a componente do espalhamento Raman conhecida como componente Stokes, de frequência  $\omega_S = \omega_L - \omega_{\mathbf{q}}$ . O terceiro termo da equação gera a componente do espalhamento Raman conhecida como anti-Stokes, de frequência  $\omega_{aS} = \omega_L + \omega_{\mathbf{q}}$ .

Os modos normais de vibração que uma rede cristalina possui são determinados pela simetria estrutural e pela composição dessa rede, e somente alguns desses modos normais de

vibração cumprirão as regras de seleção para participar do espalhamento Raman. A esses modos chamamos modos Raman-ativos. As regras de seleção para determinar quais modos são Raman-ativos serão discutidas brevemente para o caso do diamante nas próximas seções dessa dissertação, mas da equação (2.4) tiramos uma primeira regra de seleção. Essa primeira regra determina que para um modo ser Raman-ativo, é condição necessária que tenhamos

$$\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_l}\right)_0 \neq 0, \quad (2.5)$$

ou seja, é necessário que o modo de vibração modifique alguma das componentes do tensor polarizabilidade da célula unitária quando vibrando em torno do seu ponto de equilíbrio.

Fenomenologicamente, o espalhamento Raman será detectado como pares de picos de intensidade de luz em frequências distintas da luz incidente, com picos simetricamente espaçados por valores relativos às energias dos modos de vibração do material. Os picos com frequência maior que a frequência incidente serão denominados componentes anti-Stokes e os de menor frequência serão chamados componentes Stokes. Sendo assim, de forma geral um espectro Raman terá a forma do espectro exemplificado abaixo.

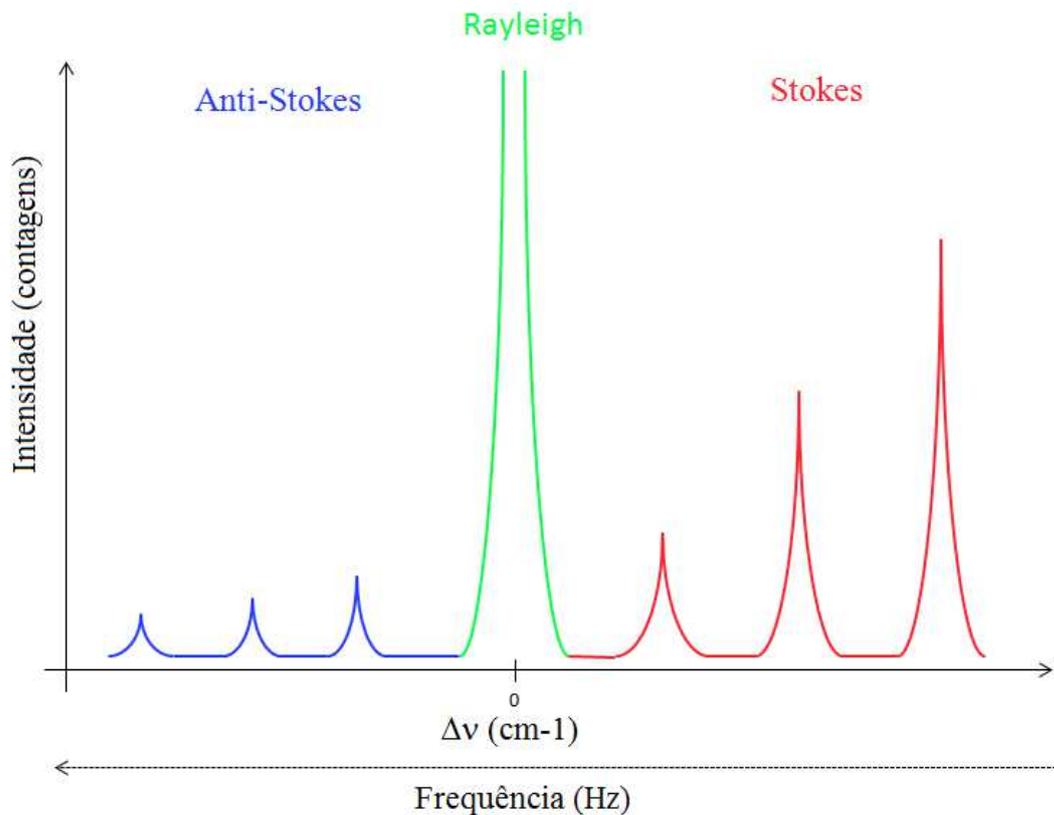


Figura 1 – Exemplo esquemático de espectro Raman destacando o pico do espalhamento Rayleigh (verde) e as componentes Stokes (vermelho) e anti-Stokes (azul).

Essa diferença observada na intensidade entre as componentes Stokes e anti-Stokes

não pode ser explicada pela mecânica clássica, noções quantitativas só serão obtidas com o uso da mecânica quântica. O tratamento quântico desse efeito será apresentado na próxima seção.

Como podemos perceber da Figura 1 a unidade comumente utilizada em espectroscopia Raman para determinar o deslocamento de frequência em relação à frequência incidente é a unidade de número de onda  $\nu[cm^{-1}]$ . A relação entre esse parâmetro e a frequência é

$$\nu_i[cm^{-1}] = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{\omega_i}{c}, \quad (2.6)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\omega$  é a frequência e  $c$  é a velocidade da luz. Por convenção o espectro Raman é dado como um gráfico da intensidade de luz espalhada (I) *versus* o negativo da diferença dos números de onda ( $-\Delta\nu_i = \nu_L - \nu_i$ ), chamado de deslocamento Raman, que torna as componentes Stokes com deslocamento Raman positivos e anti-Stokes com negativos.

### 2.1.1 As componentes Stokes e anti-Stokes

Nessa subseção vamos nos dedicar a compreender melhor as componentes Stokes e anti-Stokes do espectro Raman. Para uma melhor compreensão dos fenômenos que geram essas duas componentes do espalhamento Raman, e para uma melhor compreensão dos fenômenos que apresentaremos mais a frente nessa dissertação, apresentamos abaixo os diagramas de Feynmann dos dois processos físicos envolvidos nesse efeito. No primeiro diagrama (Figura 2) temos a representação gráfica do processo Stokes em que um fóton do laser de frequência  $\omega_L$  é aniquilado num processo que cria um fônon na rede de frequência  $\omega_q$  junto à criação de um fóton Stokes de frequência  $\omega_S$ .

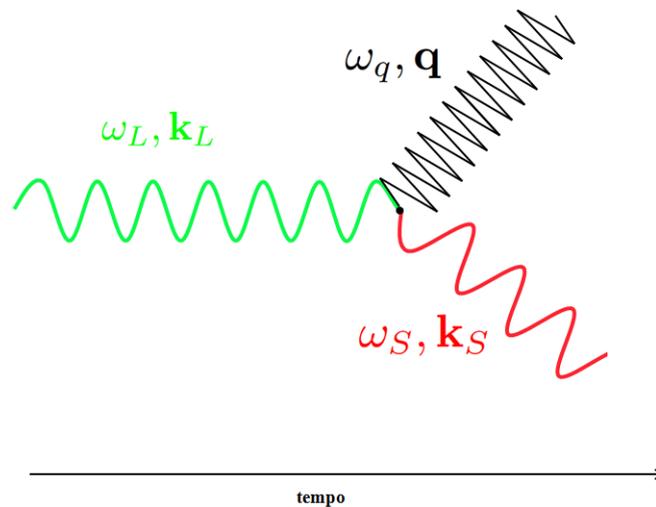


Figura 2 – Diagrama de Feynmann para o processo Stokes.

Assim, no processo Stokes, pelas relações de conservação de energia e momento (figura 3) temos

$$\begin{aligned} \hbar\omega_L &= \hbar\omega_q + \hbar\omega_S; \\ \mathbf{k}_L &= \mathbf{q} + \mathbf{k}_S, \end{aligned} \tag{2.7}$$

onde  $\mathbf{k}_L$ ,  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{k}_S$  são os vetores de onda do fóton do laser, do fônon e do fóton Stokes, respectivamente.

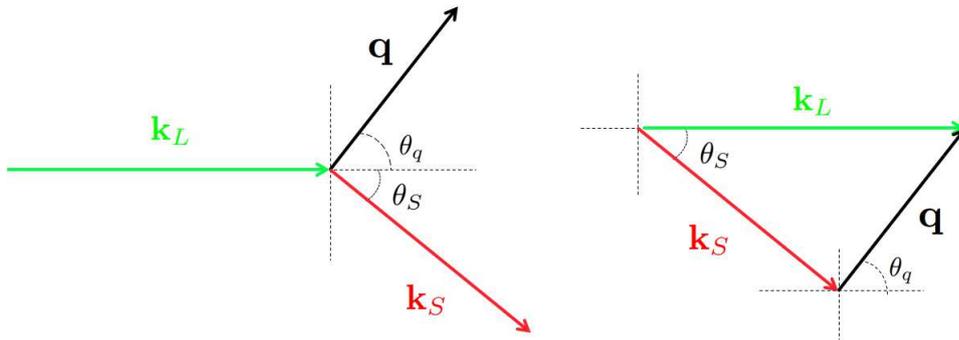


Figura 3 – Desenho esquemático representando a conservação de momento no processo Stokes.

Nesse segundo diagrama de Feynmann (Figura 4) temos a representação gráfica do processo anti-Stokes em que um fóton do laser ( $\omega_L$ ) é aniquilado junto a um quantum de vibração da rede cristalina ( $\omega_q$ ) gerando a criação de um fóton anti-Stokes de frequência  $\omega_{aS}$ .

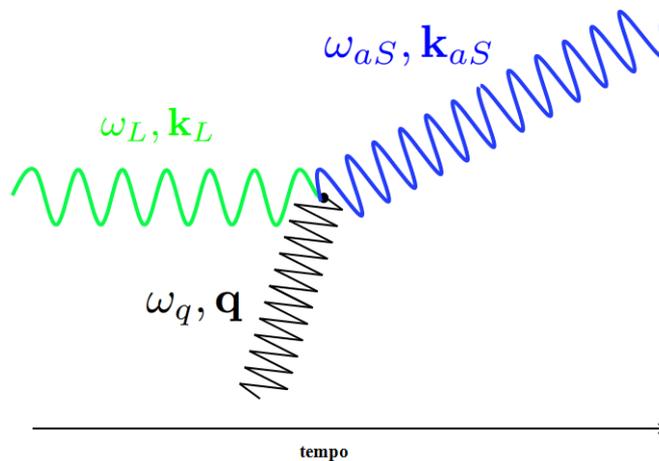


Figura 4 – Diagrama de Feynmann para o processo anti-Stokes.

De forma análoga ao processo Stokes, temos as relações de conservação de momento (figura 5) e energia para o processo anti-Stokes que nos dão as relações

$$\begin{aligned}\hbar\omega_L + \hbar\omega_q &= \hbar\omega_{aS}; \\ \mathbf{k}_L + \mathbf{q} &= \mathbf{k}_{aS},\end{aligned}\tag{2.8}$$

onde  $\mathbf{k}_{aS}$  é o vetor de onda do fóton anti-Stokes.

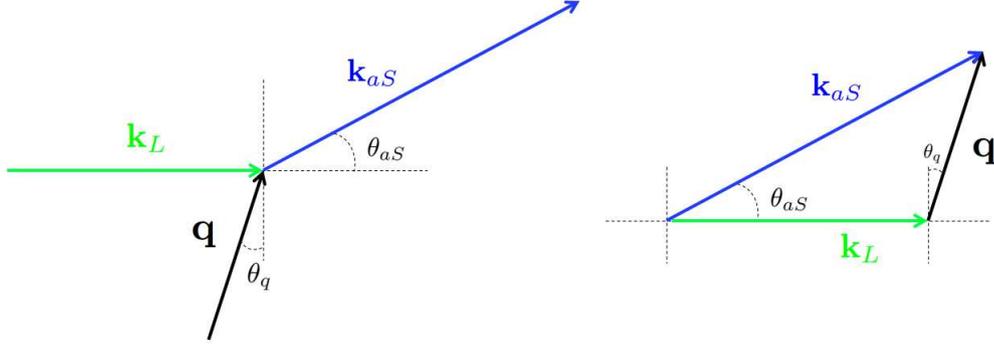


Figura 5 – Desenho esquemático representando a conservação de momento no processo anti-Stokes.

Do ponto de vista de estados de energia, o espalhamento Raman leva o sistema de um estado inicial  $|i\rangle$  para um estado final  $|f\rangle$  passando por estados intermediários, conforme a Figura 6. No caso do espalhamento Stokes, o sistema é levado do estado inicial  $|i\rangle$  para um estado intermediário  $|n\rangle$  mediante a absorção de um fóton do laser e, por meio da criação de um fônon na rede e da emissão de um fóton Stokes, o sistema decai desse estado  $|n\rangle$  para o estado final  $|f\rangle$  passando pelo estado intermediário virtual  $|n'\rangle$ . No caso anti-Stokes temos o sistema saindo do estado inicial  $|i\rangle$  para um estado  $|n\rangle$  por intermédio da absorção de um fóton do laser, e pela aniquilação de um fônon da rede passando para o estado intermediário virtual  $|n''\rangle$ , e desse estado  $|n''\rangle$  o sistema decai mediante a emissão de um fóton anti-Stokes para o estado final  $|f\rangle$ .

## 2.2 Tratamento quântico do espalhamento Raman

Agora que introduzimos a fenomenologia do efeito Raman na seção anterior, vamos fazer o tratamento teórico desse fenômeno seguindo a referência [18] e quantizar os campos envolvidos para obter a Hamiltoniana da Referência [19].

### 2.2.1 Tratamento semi-clássico para o espalhamento Raman

Nessa seção vamos fazer um tratamento teórico semi-clássico do espalhamento Raman seguindo a abordagem introduzida por Von Foerster [18]. Nessa abordagem o espalhamento Raman é tratado como um processo de amplificação paramétrica dos campos espalhados Stokes e anti-Stokes.

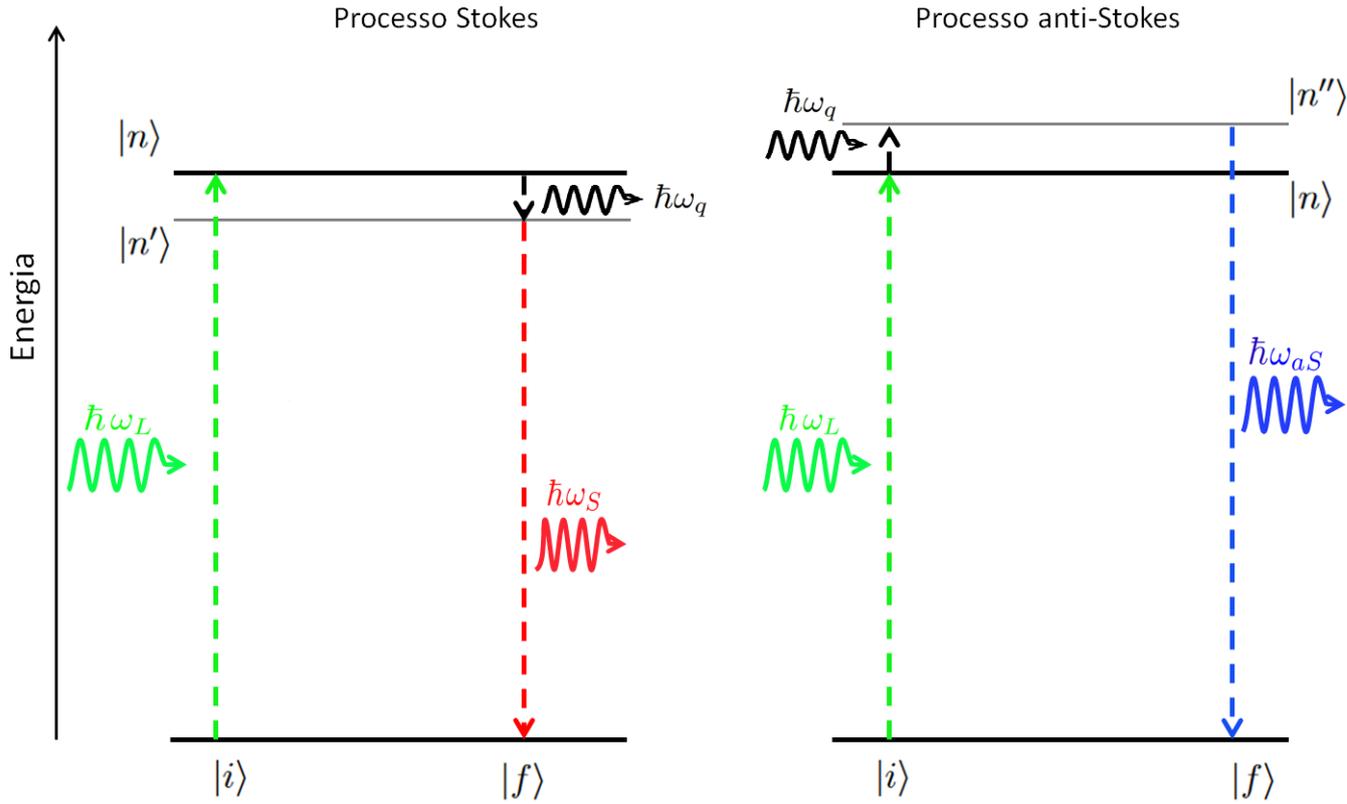


Figura 6 – Diagramas de energia para os processos do espalhamento Raman.

Em um dispositivo paramétrico normalmente há três modos de campos envolvidos, o modo *pump*, o modo *signal* e o modo *idler*. O modo *pump* será o modo responsável por fornecer a energia necessária para amplificar as oscilações dos outros modos, no caso estudado aqui esse modo será correspondente aos fótons do laser de excitação. O modo *signal* será o modo a ser amplificado no final do processo, que aqui será equivalente aos campos espalhados Stokes e anti-Stokes. Por fim teremos o modo remanescente que é o modo *idler* e para o nosso caso serão os modos de vibração do material.

Para esse tratamento semi-clássico retomamos o tensor polarizabilidade em função dos modos normais de vibração dos átomos  $\overleftrightarrow{\alpha}(\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t))$ . Essa dependência que a polarizabilidade tem com a posição implica que a susceptibilidade elétrica  $\overleftrightarrow{\chi}$  e a permissividade relativa  $\epsilon$  do meio material também dependem do modo de vibração e assim são funções de  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ . Assim podemos tomar a permissividade relativa em termos da susceptibilidade da forma

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_{ij} + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k(\mathbf{r}, t), \quad (2.9)$$

em unidades de Heaviside-Lorentz [18].

O termo  $\epsilon_{ij}$  pode ser dependente da frequência. Entretanto, estamos interessados em somente duas bandas de frequências: a do laser, que podemos assumir como mono-

cromático sem perda de generalidade e a linha do espalhamento Raman, cuja largura é aproximadamente a mesma da largura de linha da vibração atômica. Sendo assim, é suficiente supor esse termo assumindo valores constantes para cada uma das bandas de frequências e também vamos assumir esse parâmetro como escalar,  $\epsilon_{ij} = \epsilon\delta_{ij}$ .

Dessa forma, o deslocamento elétrico dentro do cristal é

$$\begin{aligned} D_i(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_{ij}(\mathbf{r}, t)E_j(\mathbf{r}, t) \\ &= \epsilon E_i(\mathbf{r}, t) + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Na ausência de fenômenos magnéticos teremos a densidade de energia armazenada nos campos da forma

$$\mathcal{H}_{EM}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.11)$$

Substituindo (2.10) em (2.11) ficamos com

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{EM}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{i,j} \left[ \frac{1}{2} \epsilon E_i(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} B_i(\mathbf{r}, t) B_j(\mathbf{r}, t) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_i(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}, t) Q_k(\mathbf{r}, t) \right]. \end{aligned} \quad (2.12)$$

A densidade hamiltoniana da Equação (2.12) pode ser considerada como a soma da densidade hamiltoniana para o campo propagando livremente,

$$\mathcal{H}_F(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \epsilon [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]^2 + \frac{1}{2} [\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]^2, \quad (2.13)$$

e a densidade hamiltoniana para a interação não-linear do campo com o cristal,

$$\mathcal{H}_I(\mathbf{r}, t) = \sum_{i,j} \left[ \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_i(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}, t) Q_k(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.14)$$

É conveniente separar os campos em duas partes: uma parte de alta intensidade referente ao modo *pump* e que opera somente nos estados do laser,  $\mathbf{E}_L(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}_L(\mathbf{r}, t)$ ; e uma outra parte que opera nos estados dos outros modos do campo  $\mathbf{E}'(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}'(\mathbf{r}, t)$ , que são as componentes das quais a dinâmica nos interessa para descrever os campos espalhados.

Assim a densidade hamiltoniana do campo livre fica,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_F &= \frac{1}{2} \left[ \epsilon \mathbf{E}'(\mathbf{r}, t)^2 + \mathbf{B}'(\mathbf{r}, t)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[ \epsilon \mathbf{E}_L(\mathbf{r}, t)^2 + \mathbf{B}_L(\mathbf{r}, t)^2 \right]. \\ &= \mathcal{H}'_F + \mathcal{H}_{FL}\end{aligned}\quad (2.15)$$

E a densidade hamiltoniana de interação,

$$\mathcal{H}_I = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \left[ E_{Li}(\mathbf{r}, t) E_{Lj}(\mathbf{r}, t) + 2E_{Li}(\mathbf{r}, t) E'_j(\mathbf{r}, t) + E'_i(\mathbf{r}, t) E'_j(\mathbf{r}, t) \right] Q_k(\mathbf{r}, t). \quad (2.16)$$

Pela alta intensidade do laser de excitação podemos trocar o modos do campo que atuam no estado do laser por seus valores esperados,

$$\langle \mathbf{E}_L(\mathbf{r}, t) \rangle = \mathcal{E}_L(\mathbf{r}, t). \quad (2.17)$$

Equivalente pode ser feito pro campo  $\mathbf{B}_L(\mathbf{r}, t)$ .

Como nos interessa a dinâmica dos campos espalhados, podemos negligenciar da equação (2.16) o primeiro termo, já que a componente  $E_{Li}E_{Lj}$  serve meramente como uma mudança no ponto zero da energia de interação; e o terceiro termo, considerando que a magnitude do campo espalhado é muito menor que a magnitude do laser de excitação, isto é

$$\langle [\mathbf{E}']^2 \rangle \ll [\mathcal{E}_L]^2. \quad (2.18)$$

Assim manteremos somente o termo do meio da equação (2.16), tal que

$$\mathcal{H}_I \sim \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{Li}(\mathbf{r}, t) E'_j(\mathbf{r}, t) Q_k(\mathbf{r}, t). \quad (2.19)$$

Agora tomamos uma transformada de Fourier do domínio do tempo e separamos as componentes de frequências positivas (+) e negativas (-), que associaremos respectivamente com aniquilações e criações nos modos dos campos quantizados. Para cada componente do campo podemos mostrar as relações:

$$\mathbf{E}_L^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \mathbf{E}_L(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{-i\omega_L t}; \quad (2.20a)$$

$$\mathbf{E}_L^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^0 \mathbf{E}_L(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{i\omega_L t}; \quad (2.20b)$$

$$\mathbf{Q}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{-i\omega_{\mathbf{q}} t}; \quad (2.20c)$$

$$\mathbf{Q}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{i\omega_{\mathbf{q}} t}; \quad (2.20d)$$

$$\mathbf{E}'^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \mathbf{E}'(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{-i\omega_{a,S} t}; \quad (2.20e)$$

$$\mathbf{E}'^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^0 \mathbf{E}'(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \sim e^{-i\omega_{a,S} t}; \quad (2.20f)$$

onde  $\omega_L$  é a frequência do laser,  $\omega_{\mathbf{q}}$  é a frequência do modo de vibração envolvido e  $\omega_{a,S} = \omega_L \pm \omega_{\mathbf{q}}$  são as frequências dos campos espalhados anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

Substituindo essas relações na equação (2.19) chegamos a expressão:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I = \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 & \left[ E_{Li}^{(-)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + E_{Li}^{(-)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) \right. \\ & + E_{Li}^{(-)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(+)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + E_{Li}^{(-)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(+)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) \\ & + E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) \\ & \left. + E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(+)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{(+)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Como consideramos um processo paramétrico no qual os modos do laser (*pump*) fornecem energia para a amplificação dos modos do campo espalhado (*signal*), podemos desconsiderar da expressão 2.21 os termos entre colchetes da primeira e última linhas, que consideram criações e aniquilações simultâneas dos modos *pump* e *signal*. Dos termos restantes, iremos denominar os termos da segunda linha de 2.21 como os hermitianos conjugados dos termos da terceira linha, já que os termos da segunda linha consideram criações de modos do laser com aniquilações de modos dos campos espalhados. Assim, ficamos com a hamiltoniana de interação da forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I = \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 & E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{S(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + h.c \\ & \cdot + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t) E_j'^{aS(-)}(\mathbf{r}, t) Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) + h.c, \quad (2.22) \end{aligned}$$

com *h.c* sendo os hermitianos conjugados.

Os termos da equação (2.22) descrevem o processo de interferência entre o campo incidente do laser e o campo dos modos de vibração, gerando a criação do campo espalhado.

O primeiro termo faz referência ao processo no qual há a aniquilação de um fóton do laser junto à criação de um quanta de vibração e um fóton do campo espalhado, esse processo é o que chamamos de processo Stokes. O segundo termo representa a aniquilação de um fóton do laser junto à aniquilação de um quanta de vibração gerando a criação de um fóton, a esse processo chamamos anti-Stokes.

Até agora consideramos somente a densidade de energia dos campos eletromagnéticos envolvidos no processo. Agora consideraremos também a densidade de energia presente na matéria na forma de vibrações da rede cristalina. Desprezando interações intermoleculares e considerando somente um único modo de vibração, a densidade de energia da vibração molecular em cada célula unitária será representada como a energia de um oscilador harmônico, assim a densidade hamiltoniana da matéria será

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2}\rho \left( \left| \frac{\partial \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2 |\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)|^2 \right). \quad (2.23)$$

onde  $\rho$  é a massa reduzida do modo de vibração considerado dividida pelo volume da célula unitária.

Agora podemos descrever a densidade hamiltoniana total para o processo Raman como sendo,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{H}_F(\mathbf{r}, t) + \mathcal{H}_I(\mathbf{r}, t) + \mathcal{H}_m(\mathbf{r}, t) \quad (2.24)$$

Assim chegamos a

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2}\epsilon E_{Li}(\mathbf{r}, t)E_{Li}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_{Li}(\mathbf{r}, t)B_{Li}(\mathbf{r}, t) + \\ & + \frac{1}{2}\rho \left( \left| \frac{\partial \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2 |\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)|^2 \right) + \\ & + \frac{1}{2}\epsilon E_i'^{aS}(\mathbf{r}, t)E_i'^{aS}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_i'^{aS}(\mathbf{r}, t)B_i'^{aS}(\mathbf{r}, t) + \\ & + \frac{1}{2}\epsilon E_i'^S(\mathbf{r}, t)E_i'^S(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2}B_i'^S(\mathbf{r}, t)B_i'^S(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t)E_j'^{S(-)}(\mathbf{r}, t)Q_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) + h.c. + \\ & + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{Li}^{(+)}(\mathbf{r}, t)E_j'^{aS(-)}(\mathbf{r}, t)Q_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) + h.c. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Nessa expressão para a densidade hamiltoniana total do processo Raman identificamos cada termo: a primeira linha como a energia presente nos modos do laser de excitação; A segunda linha como a energia presente no modos de vibração do material; A terceira e quarta linhas como a energia presente nos modos dos campos espalhados anti-Stokes e

Stokes, respectivamente; A quinta e a sexta linhas, junto a seus hermitianos conjugados, como a energia de interação entre os três modos *pump*, *idler* e *signal*.

Essa densidade hamiltoniana obtida na Equação (2.25) é equivalente à hamiltoniana proposta por Parra-Murillo et al. [19], que é uma das bases teóricas para essa dissertação.

O desenvolvimento realizado nessa seção foi baseado na referência [18] e mais profundas discussões e argumentações sobre as aproximações e passos desse desenvolvimento estão presentes nessa referência.

## 2.2.2 Hamiltoniano para o campo quantizado

Nessa seção vamos quantizar os campos eletromagnéticos envolvidos no processo Raman e, a partir da equação (2.25), vamos obter o Hamiltoniano efetivo para o espalhamento Raman proposto na referência [19] que leva em conta de forma explícita a correlação entre os campos espalhados Stokes e anti-Stokes.

Os operadores de campo  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  são quantizados em termo dos operadores de criação e aniquilação. Seguindo a divisão em frequências que fizemos para os campos nas Equações (2.20), associando componentes positivas (+) à aniquilação de modos do campo e as componentes negativas (-) à criação de modos do campo, ficamos com

$$\mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon}}(\hat{a}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}); \quad (2.26a)$$

$$\mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon}}(\hat{a}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}); \quad (2.26b)$$

$$\mathbf{B}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(\hat{a}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}); \quad (2.26c)$$

$$\mathbf{B}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}); \quad (2.26d)$$

onde o operador  $\hat{a}$  é associado à aniquilação de modos do campo do laser.

A quantização da primeira, terceira e quarta linhas da equação (2.25) são as conhecidas quantizações do campo eletromagnético [20, 21], tal que

$$H_F = \int_{cristal} \frac{1}{2} (\epsilon(\mathbf{E})^2 + (\mathbf{B})^2) d^3\mathbf{r} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.27)$$

De forma análoga à quantização realizada para os modos do campo eletromagnético nas equações 2.26, podemos também quantizar os operadores dos modos normais de vibração do material tal que os operadores ficam da forma

$$\mathbf{Q}_k^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar}{\rho\omega}} (\hat{c} e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}}t)}); \quad (2.28a)$$

$$\mathbf{Q}_k^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar}{\rho\omega}} (\hat{c}^\dagger e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}}t)}); \quad (2.28b)$$

com  $\hat{c}$  associado à aniquilação de modos de vibração do material. Assim, podemos quantizar a segunda linha de (2.25) que também tem sua quantização conhecida por possuir a forma de um oscilador harmônico. Dessa forma ficamos com

$$H_m = \int_{cristal} \frac{1}{2}\rho \left( \left| \frac{\partial \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2 |\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)|^2 \right) d^3\mathbf{r} = \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left( \hat{c}^\dagger \hat{c} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.29)$$

Usando os resultados de (2.26), (2.27), (2.28) e (2.29) em (2.24), tomando os operadores  $\hat{b}$  associados a aniquilação dos modos dos campos espalhados e desprezando as energias de ponto zero podemos mostrar que a hamiltoniana do processo Raman fica da forma,

$$\begin{aligned} H = & \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{c}^\dagger \hat{c} + \hbar\omega_{aS} \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS} + \hbar\omega_S \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S + \\ & + \hbar\lambda_S (\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger + h.c) + \hbar\lambda_{aS} (\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger + h.c), \end{aligned} \quad (2.30)$$

com  $\lambda_{S,aS}$  sendo as constantes de acoplamento e tendo a forma

$$\lambda_{S,aS} = \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \sqrt{\frac{\hbar\omega_L \omega_{S,aS}}{4\epsilon^2 \rho \omega_{\mathbf{q}}}}. \quad (2.31)$$

A Hamiltoniana (2.30) tem a forma da Hamiltoniana efetiva usada por Parra-Murillo *at al.* na referência [19]. As equações de movimento e a dinâmica dos parâmetros envolvidos no processo Raman podem ser encontrados nessa referência.

Nesse tratamento quântico os processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes serão descritos em termos dos operadores de criação e aniquilação que irão agir sobre autoestados do operador Hamiltoniano determinados pelo número de ocupação dos modos dos campos do laser, dos modos dos campos espalhados Stokes e anti-Stokes e pelos modos dos fônons envolvidos. Dessa forma teremos o processo Stokes descrito pelo termo  $\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger$  onde temos a aniquilação de um fóton do laser junto a criação de um quanta de vibração e um fóton Stokes. E para o processo anti-Stokes teremos a sequência  $\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger$ , que determina a aniquilação de um fóton do laser junto a um quanta de vibração gerando a criação de um fóton anti-Stokes.

Assim, considerando um estado quântico inicial  $|i\rangle = |\alpha, n_0, 0_S, 0_{aS}\rangle$  com um número de ocupação clássico  $\alpha$  para os modos do laser, um número de ocupação  $n_0$  para os modos

dos fônons e para os modos dos campos espalhados em vácuo teremos o processo Stokes agindo da forma

$$\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|i\rangle = \hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|\alpha, n_0, 0_S, 0_{aS}\rangle = \alpha\sqrt{n_0+1}|\alpha, n_0+1, 1_S, 0_{aS}\rangle = \alpha\sqrt{n_0+1}|f\rangle,$$

e o processo anti-Stokes da forma

$$\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|i\rangle = \hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|\alpha, n_0, 0_S, 0_{aS}\rangle = \alpha\sqrt{n_0}|\alpha, n_0-1, 0_S, 1_{aS}\rangle = \alpha\sqrt{n_0}|f\rangle.$$

A intensidade de luz espalhada será proporcional à seção de choque do processo físico considerado, que por sua vez será, para o espalhamento Stokes, proporcional a

$$I_S \propto |\langle f|\hat{a}\hat{c}^\dagger\hat{b}_S^\dagger|i\rangle|^2 = \alpha^2(n_0+1). \quad (2.32)$$

Para o espalhamento anti-Stokes a intensidade será proporcional a

$$I_{aS} \propto |\langle f|\hat{a}\hat{c}\hat{b}_{aS}^\dagger|i\rangle|^2 = \alpha^2 n_0. \quad (2.33)$$

Dessa forma, a razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes terá a forma

$$\frac{I_S}{I_{aS}} \propto \frac{n_0+1}{n_0}, \quad (2.34)$$

onde o número de ocupação  $n_0$  dos fônons será dado pela distribuição de Bose-Einstein. Dessa forma teremos

$$\frac{I_S}{I_{aS}} \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right), \quad (2.35)$$

com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Essa análise da razão das intensidades é geralmente utilizada para explicar a diferença nas intensidades das componentes Stokes e anti-Stokes e comumente é utilizada na literatura para o cálculo de temperatura local de materiais [22,23], porém essa análise não leva em consideração o processo correlacionado Stokes-anti-Stokes (SaS). A generalização dessa razão levando em conta o processo SaS está feita na referência [19]. Esse processo correlacionado será visto no capítulo 3.

## 2.3 Espalhamento Raman no diamante

Agora vamos analisar a estrutura eletrônica e vibracional do diamante e usar as informações até aqui abordadas para elucidar o espectro Raman desse material.

### 2.3.1 Elétrons e fônons no diamante

Fenômenos físicos gerados a partir da interação luz-matéria são determinados pelas propriedades eletrônicas e vibracionais do material, onde diferentes energias serão associadas a diferentes transições ópticas. Por isso, nessa seção vamos introduzir a estrutura eletrônica e vibracional do diamante e usar essas informações para elucidar as propriedades do espectro Raman desse material.

O diamante é uma forma alotrópica do carbono que se arranja em uma rede cristalina do tipo cúbica de face centrada (FCC) em uma configuração com dois átomos de carbono por célula unitária [24]. Nesse material cada átomo de carbono tem seus orbitais de valência hibridizados em uma composição do tipo  $sp^3$ , permitindo com que cada átomo realize fortes ligações covalentes com 4 átomos vizinhos em uma geometria tetraédrica, gerando a estrutura de rede cristalina mostrada na Figura 7. Essa estrutura cristalina foi primeiro determinada experimentalmente por Bragg em 1913 [25].

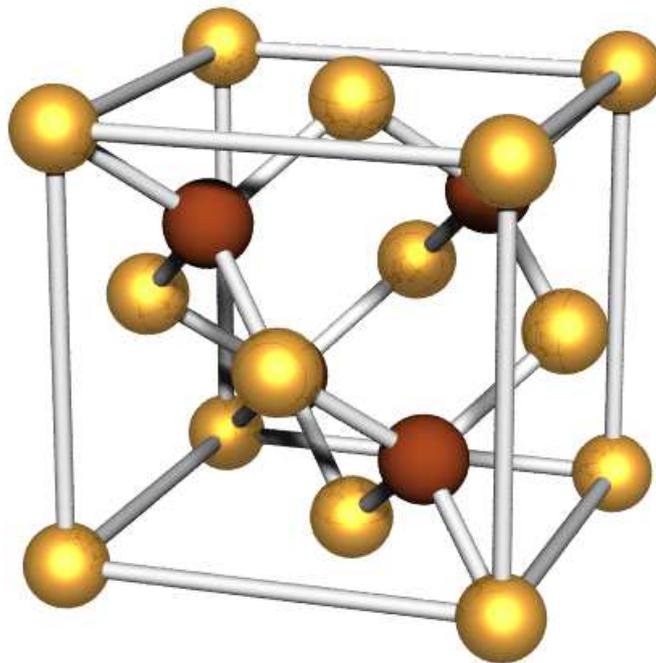


Figura 7 – Estrutura cristalina do diamante destacando os dois átomos não equivalentes da estrutura com as cores amarela e marrom. Imagem retirada da referência [26].

Essa estrutura cristalina do diamante também pode ser assumida como a interpenetração de duas estruturas cúbicas de face centrada simples, deslocadas uma em relação a outra de um total de um quarto do parâmetro de rede na direção diagonal [24]. Dessa forma os átomos de cada estrutura FCC simples são equivalentes entre si (amarelos) mas não-equivalentes aos átomos da outra estrutura FCC (marrons), tal que a célula unitária da estrutura do diamante seja formada por um átomo de cada rede simples. Assim os vetores primitivos desses dois átomos não-equivalentes, que formam a célula unitária, em

uma rede com parâmetro  $a_0$  serão  $(0, 0, 0)$  e  $\frac{a_0}{2}(1, 1, 1)$  e os vetores de base da rede de Bravais serão

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \mathbf{a}_3 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Com os vetores de base da rede de Bravais podemos construir os vetores de base da rede recíproca e assim construir a zona de Brillouin associada a essa estrutura do diamante, que está mostrada na Figura 8.

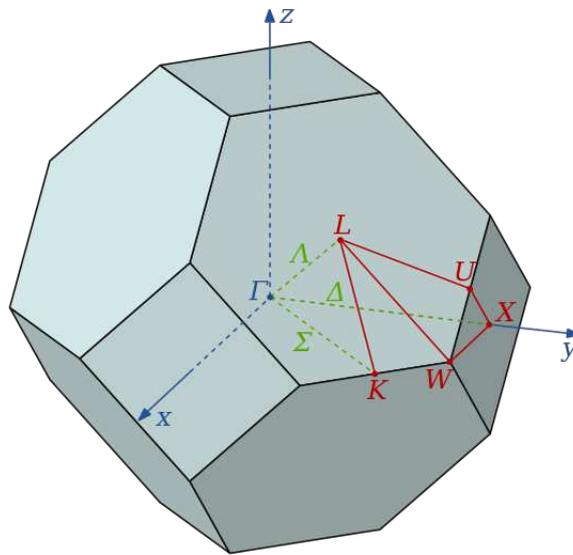


Figura 8 – Primeira zona de Brillouin no espaço recíproco do diamante, com destaque para os pontos de alta simetria. Imagem retirada da referência [27].

Devido à invariância por translação da rede, as funções de onda e as bandas de energia são periódicas no espaço recíproco e por isso é suficiente considerar somente a primeira zona de Brillouin para os cálculos das estruturas de banda [28].

A estrutura do diamante não é só invariante por translações, mas também por várias outras operações de simetria. O grupo espacial não-simórfico da estrutura do diamante é o  $(Fd3m)$ , que possui 48 operações de simetria [29,30]. O centro da zona de Brillouin relativo a essa estrutura,  $\mathbf{q} = 0$  (ponto  $\Gamma$ ), é o ponto de mais alta simetria dentro da primeira zona de Brillouin, assim esse ponto terá seu próprio grupo de simetrias (grupo pontual  $D_{4h}$ ) que irá requerir que todas as energias desse ponto em particular sejam duplamente degeneradas [30].

Com essas informações sobre o espaço recíproco, pode-se calcular a estrutura de bandas eletrônica e vibracional do diamante. A estrutura de banda eletrônica do diamante, calculada a partir do método linearizado de onda plana aumentada (LPWM) incorporado à aproximação de densidade local (LDA) [31], está mostrada na Figura 9.

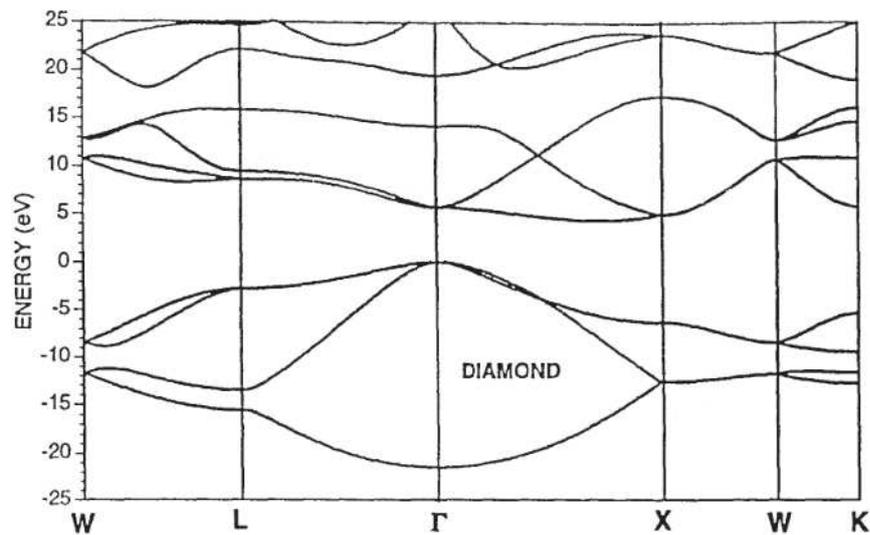


Figura 9 – Estrutura de banda eletrônica do Diamante. Imagem retirada da referência [31].

Como a célula unitária do diamante possui dois átomos distintos, teremos um total de seis graus de liberdade de vibração por célula unitária, desses seis graus de liberdade 3 contribuem para modos acústicos de vibração e 3 para modos ópticos, gerando a dispersão de fônons para o diamante mostrada na Figura 10<sup>1</sup>. Por conservação de momentum, no espalhamento Raman de primeira ordem temos o fônons envolvido com um vetor de onda  $\mathbf{q} \approx 0$ , assim os fônons envolvidos no espalhamento de primeira ordem estarão localizados próximos ao ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. Por isso, como veremos no próximo capítulo, o pico do espalhamento Raman de primeira ordem do diamante será formado pela contribuição do espalhamento desses três modos ópticos degenerados no ponto  $\Gamma$ .

Esse pico de primeira ordem formado pela contribuição dos três modos degenerados próximos ao ponto  $\Gamma$  terá um deslocamento Raman, dado por 2.6, de aproximadamente

$$\nu[cm^{-1}] = \frac{40 \cdot 10^{12}}{3 \cdot 10^{10}} \approx 1332 cm^{-1}$$

### 2.3.2 O espectro Raman do diamante

As várias características notáveis exibidas pelo diamante, junto da sua estrutura cristalina simples e sua composição homogênea, fazem desse material um objeto de estudo de grande interesse para a física.

Dentre os modos vibracionais ópticos na estrutura do diamante, exemplificados na Figura 10, todos os 3 são Raman-ativos e geram espalhamento Raman de primeira ordem. Pela tripla degenerescência desses modos no ponto  $\Gamma$ , eles todos geram um mesmo pico no

<sup>1</sup> Na Figura 10 na direção  $\Gamma - X$  só observamos 4 ramos pois dois modos ópticos e dois modos acústicos são degenerados.

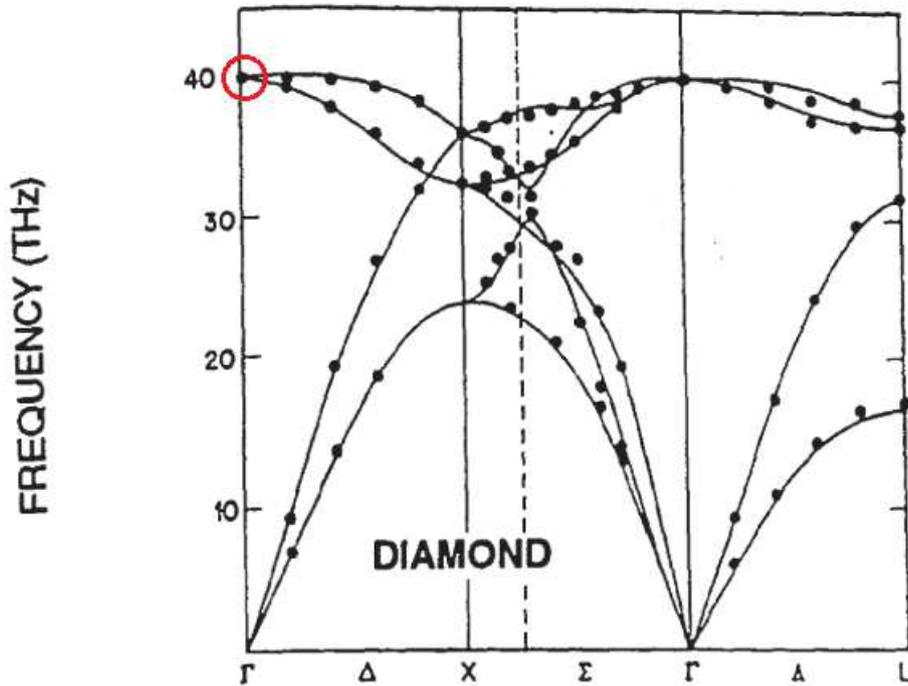


Figura 10 – Estrutura de banda vibracional do diamante, destacando a tripla degenerescência dos modos ópticos no ponto de simetria  $\Gamma$ . Imagem retirada da referência [31].

espectro Raman, que é característico do espectro do diamante na região de deslocamento Raman de  $1332\text{cm}^{-1}$  [32].

No processo do espalhamento Raman há ainda a possibilidade de termos mais de um fônon envolvido no processo. Quando temos dois fônons envolvidos, chamamos espalhamento Raman de segunda ordem. Esses processos de segunda ordem são relevantes no diamante e geram uma banda de espalhamento que fica na região de deslocamento Raman de  $\approx 2500\text{cm}^{-1}$ . Como o processo de segunda ordem possui uma maior liberdade nos vetores de onda dos fônons envolvidos garantidos por  $q_1 - q_2 \approx 0$ , esse processo poderá envolver uma gama maior de estados vibracionais e por isso o pico do diamante de segunda ordem será um pico largo formado pela convolução de diferentes processos e diferentes modos normais de vibração. O cálculo e a demonstração desses processos de segunda ordem fogem do escopo dessa dissertação mas podem ser encontrados nas referências [33].

Assim, o espectro Raman do diamante será marcado por dois picos na região Stokes, um intenso e estreito na região de  $1332\text{cm}^{-1}$  e uma banda menos intensa e larga entre  $2100$  e  $2700\text{cm}^{-1}$ . E na região anti-Stokes observaremos o pico de primeira ordem, que será bem menos intenso que o Stokes, com deslocamento Raman de  $-1332\text{cm}^{-1}$ , e o pico de segunda ordem não será observado devido à baixa eficiência do processo, o que necessitaria de uma

eficiência de detecção maior. Um exemplo de espectro Raman obtido para o diamante está na Figura 11 abaixo.

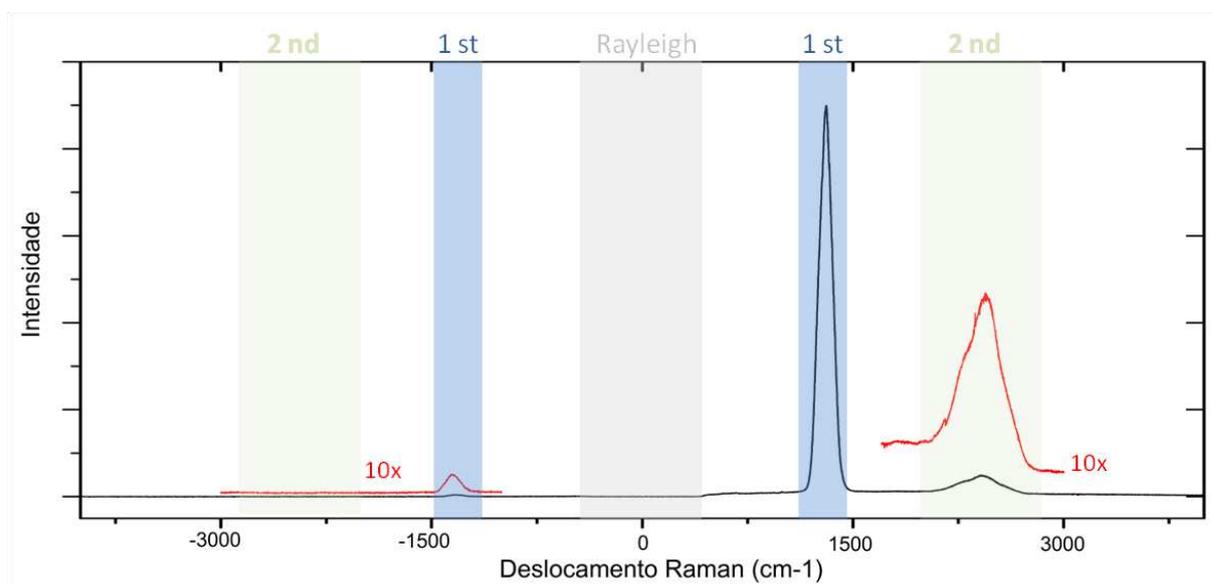


Figura 11 – Espectro Raman do diamante, destacando as regiões do espalhamento Rayleigh e das regiões dos picos de primeira ordem e de segunda ordem. Para a observação do pico Stokes de segunda ordem e da região anti-Stokes foi feita uma ampliação de 10 vezes.

### 3 Espalhamento Raman correlacionado

Nesse capítulo vamos apresentar o espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes, começaremos mostrando os diagramas de Feymann desse processo, a forma de detecção experimental do fenômeno e a função de correlação. Da função de correlação determinamos o carácter quântico do espalhamento correlacionado e introduzimos o espalhamento SaS virtual. Depois apresentamos a janela de correlação para uma amostra de diamante e terminamos o capítulo com os aspectos teóricos do fenômeno correlacionado, fazendo a comparação entre o fenômeno de espalhamento SaS virtual e a formação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade.

#### 3.1 O processo SaS

No espalhamento Raman quando há um processo Stokes temos a aniquilação de um fóton do laser gerando a criação de um fóton Stokes e um quanta de vibração. Esse quanta de vibração gerado pode posteriormente ser aniquilado junto a um fóton do laser em um processo anti-Stokes, a esse caso chamamos de espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes (SaS). Nesse processo SaS, proposto pela primera vez por Klyshko em 1977 [5], os fótons espalhados Stokes e anti-Stokes envolvidos no processo são correlacionados temporalmente.

Dessa forma três processos serão possíveis no espalhamento Raman, os processos Stokes e anti-Stokes demonstrados nas figuras 2 e 4, e o processo correlacionado SaS demonstrado abaixo na figura 12.

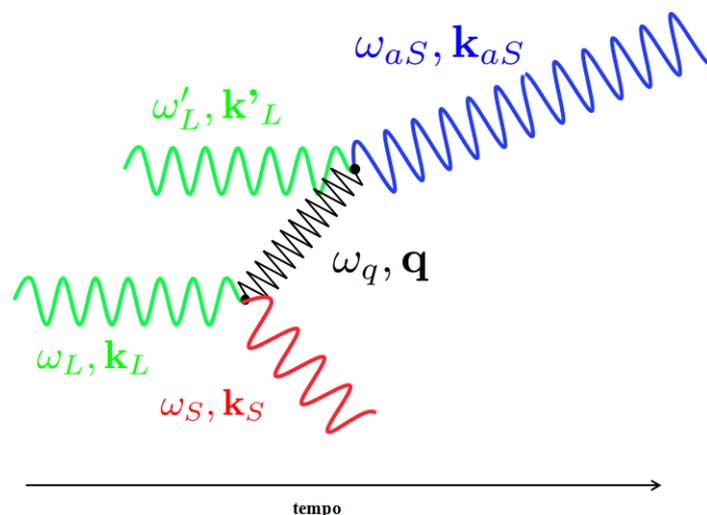


Figura 12 – Diagrama de Feymann para o processo correlacionado SaS real.

Por esse processo SaS ter o fônon criado e aniquilado dentro do processo a análise da conservação de energia e momento fica restrita às componentes do campo incidente e dos campos espalhados. Assim pela conservação de energia temos

$$\hbar\omega_L + \hbar\omega'_L = \hbar\omega_S + \hbar\omega_{aS}, \quad (3.1)$$

e pela conservação de momento (Figura 13)

$$\mathbf{k}_L + \mathbf{k}'_L = \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{aS}. \quad (3.2)$$

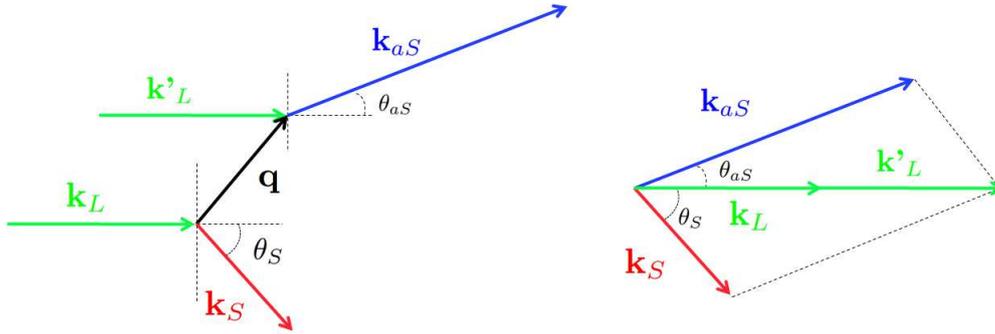


Figura 13 – Representação gráfica da conservação de momento no espalhamento correlacionado SaS.

Como há a conservação de momento separadamente em cada um dos processos Stokes e anti-Stokes envolvidos no espalhamento SaS, a geometria de retroespalhamento acaba por ser incompatível com a natureza física do processo<sup>1</sup>, e por isso esse fenômeno de correlação só ocorrerá na geometria de espalhamento frontal. Como demonstrado experimentalmente na referência [15], o espalhamento angular no processo correlacionado SaS ocorre somente para baixos ângulos de forma que nas medidas experimentais realizadas o perfil de espalhamento dos pares correlacionado seguiu o perfil do feixe de excitação.

### 3.1.1 Detecção do processo SaS

O espalhamento Raman quando comparado a outros processos ópticos é um processo pouco eficiente, estima-se que só 1 a cada  $10^6$  fótons seja espalhado inelasticamente [34]. Dessa forma, a probabilidade do espalhamento SaS ocorrer será ainda menor, com medidas experimentais demonstrando 1 par sendo criado a cada  $10^{16}$  fótons incidentes [35]. Por essa baixa eficiência e por ser um processo não linear, a detecção do espalhamento correlacionado irá exigir uma alta densidade luminosa na amostra, que nesse trabalho será atingida fazendo

<sup>1</sup> Na geometria de retroespalhamento o processo Stokes precisaria gerar um fônon no sentido do fóton do laser e no processo anti-Stokes o fônon precisaria estar no sentido oposto ao fóton do laser, tornando essa geometria incompatível com o processo correlacionado.

uso de lasers pulsados, já que esses sistemas concentram uma alta densidade luminosa nos pulsos.

Os pares de fótons Stokes e anti-Stokes gerados no processo SaS são criados dentro de um intervalo de tempo  $\tau_P$  limitado pelo tempo de vida do fônon envolvido no processo <sup>2</sup>, que para o material utilizado nessa dissertação (diamante) é da ordem de picossegundo [36, 37]. Assim, como nos sistemas de lasers pulsados utilizados em nossos experimentos o tempo entre pulsos é da ordem de nanossegundo, o processo SaS só ocorrerá com fótons de um mesmo pulso do laser. Por isso, para fazer a detecção do processo SaS utilizamos APD's (*Avalanche PhotoDiode*) conectadas a um sistema de contagem de fótons temporalmente correlacionados (TCSPC - *Time-Correlated Single Photon Counting*) com resolução da ordem de picossegundo, sendo assim o sistema capaz de diferenciar os pulsos dos lasers utilizados.

Nesse sistema de detecção separamos as componentes Stokes e anti-Stokes e utilizamos as APD's para detectar individualmente os fótons dessas componentes. As APD's convertem esse sinal luminoso em sinal elétrico e o sistema TCSPC cria histogramas da diferença de tempo de chegada dos sinais da APD-Stokes em relação a APD-antiStokes. Dessa forma, os histogramas gerados serão da forma mostrada na figura 14, com picos de contagens relativos a detecções de coincidências acidentais espaçados conforme os pulsos do laser utilizado, e com um pico central relativo às contagens em coincidência dentro de um mesmo pulso. Esse pico central ter uma intensidade superior a duas vezes a intensidade dos demais picos é um demonstrativo da detecção do processo correlacionado SaS, como será discutido na próxima subseção.

Dessa forma, a informação sobre a intensidade de detecção de pares correlacionados será tirada do histograma como a diferença entre a intensidade do pico central  $I_{S,aS}(\tau = 0)$ , que mede as contagens de detecção em coincidência dentro de um mesmo pulso do laser, em relação à intensidade média dos picos não centrais  $I_{S,aS}(\tau \neq 0)$ , que mede a intensidade esperada de contagens em coincidência acidental, assim

$$I_{SaS}^{corr} = I_{S,aS}(\tau = 0) - \bar{I}_{S,aS}(\tau \neq 0). \quad (3.3)$$

### 3.1.2 A função de correlação

Pela teoria quântica da fotodetecção, a probabilidade de um fotodetector absorver um ou mais fótons é determinada pela sensibilidade do detector e por certas correlações no campo eletromagnético [20]. Dessa forma, a probabilidade de detecção de um fóton em um instante  $t$  por um átomo do fotodetector é

<sup>2</sup> Para o caso do processo SaS Real, onde há a troca de um fônon real no processo.

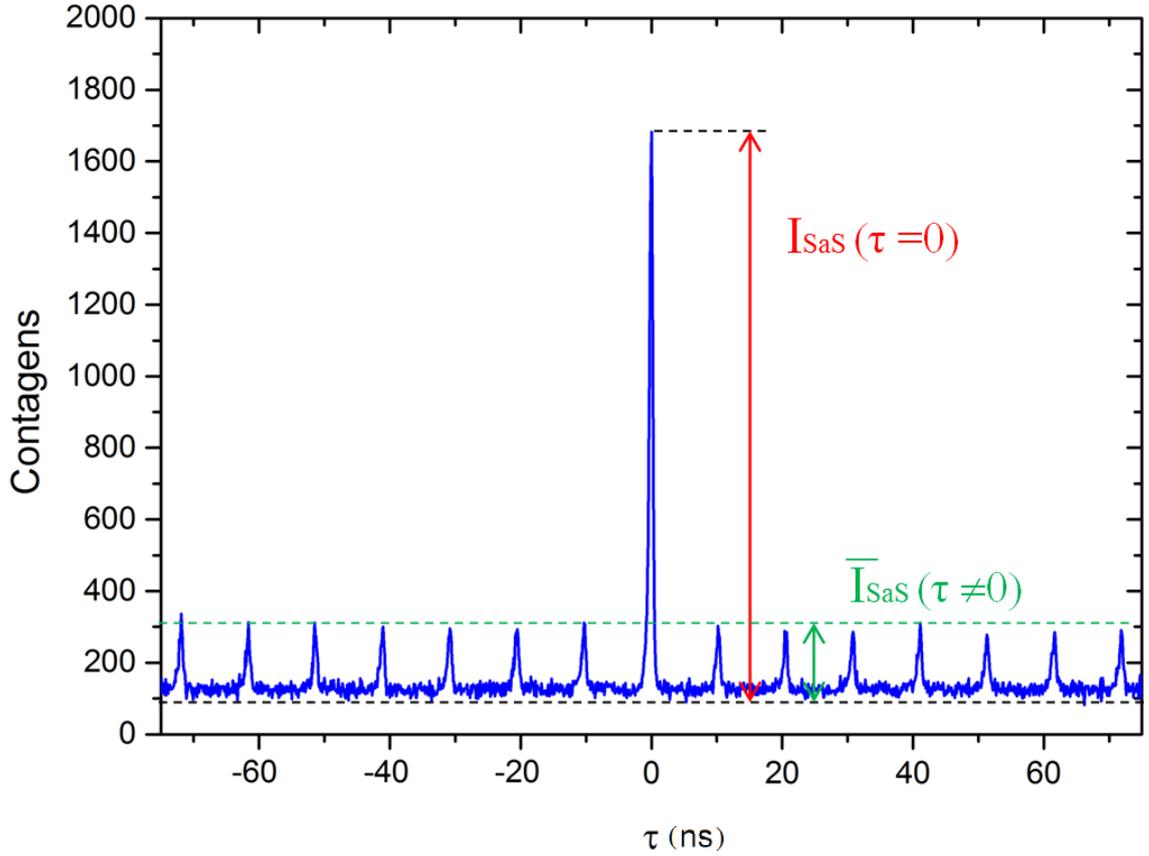


Figura 14 – Exemplo de um histograma de detecção gerado pelo sistema TCSPC, destacando a intensidade do pico central de coincidências e a intensidade média dos picos de não-centrais.

$$P(t) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int_0^t dt' \int d\omega s_{\mu\nu}(\omega) \int_0^t e^{i\omega(t'-t'')} \langle E_{\mu}^{(-)}(t'') E_{\nu}^{(+)}(t') \rangle dt'', \quad (3.4)$$

que vai depender da sensibilidade do detector, dada pela função  $s_{\mu\nu}$ , e da correlação entre os campos elétricos da radiação nas polarizações  $\mu$  e  $\nu$ , dado pelo valor esperado do termo entre colchetes.

Para lidar com a detecção de  $n$  fótons em  $n$  diferentes pontos do espaço-tempo definimos as chamadas funções de correlação de grau  $n$ :

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

onde  $E^{(+)}$  e  $E^{(-)}$  são as componentes de frequência positiva e negativa do operador campo elétrico definidas conforme (2.20), e  $x_n$  é um rótulo para as variáveis de espaço, tempo e polarização:  $x_n = (\mathbf{x}_n, t_n, \mu)$ .

Como os experimentos realizados nessa dissertação lidam com correlações temporais entre dois campos distintos (Stokes e anti-Stokes) vamos nos atentar à variável tempo e aos

dois primeiros graus dessas funções de correlação <sup>3</sup>. Assim, a função de correlação de grau 1 assume a forma dada abaixo em (3.6) e essa função mede a autocorrelação do campo considerado. A função de correlação de grau 2 fica da forma dada em (3.7) e quantifica a correlação entre os campos detectados em dois pontos temporais distintos,  $t'$  e  $t''$ , ou, sem perda de generalidade, na diferença temporal  $\tau = t'' - t'$ .

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

$$G^{(2)}(t', t''; t'', t') = \langle E^{(-)}(t')E^{(-)}(t'')E^{(+)}(t'')E^{(+)}(t') \rangle. \quad (3.7)$$

Essas funções de correlação capturam a matemática por trás da definição de coerência que foi dada em uma série de artigos de Roy J. Glauber de 1963 [38–40]. Apesar de comumente coerência ser entendida como a capacidade de ondas interferirem, Glauber mostrou que coerência não é uma única condição mas sim uma sequência infinita de condições, e essas determinam que o campo considerado tem um grau  $n$  de coerência se existem funções  $f(x)$  tal que

$$G^{(n)}(x_1, \dots, x_n; x_{n+1}, \dots, x_{2n}) = \prod_{j=1}^n f^*(x_j) \prod_{k=n+1}^{2n} f(x_k), \quad (3.8)$$

para um dado valor de  $n$  [39], ou seja, para um campo coerente de grau  $n$  a função de correlação de grau  $n$  irá fatorar, indicando que a detecção dos  $n$  fótons em  $n$  diferentes pontos do espaço-tempo serão estatisticamente independentes e não-correlacionadas [20].

A função que utilizamos para quantificar o grau de coerência em uma detecção é a função de correlação normalizada,

$$g^{(n)}(x_1, \dots, x_{2n}) = \frac{G^{(n)}(x_1, \dots, x_n; x_{n+1}, \dots, x_{2n})}{\prod_{k=1}^{2n} \{G^{(1)}(x_k; x_k)\}^{1/2}}, \quad (3.9)$$

que terá valor 1 para um campo coerente de grau  $n$ . Para os experimentos a serem descritos nessa dissertação essa função assume a forma

$$g_{S,aS}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E_S^{(-)}(0)E_{aS}^{(-)}(\tau)E_{aS}^{(+)}(\tau)E_S^{(+)}(0) \rangle}{\langle E_S^{(-)}(0)E_S^{(+)}(0) \rangle \langle E_{aS}^{(-)}(\tau)E_{aS}^{(+)}(\tau) \rangle}, \quad (3.10)$$

com  $\tau$  sendo a diferença temporal de detecção entre os fótons Stokes e anti-Stokes. Para o nosso caso vamos nos interessar pelo limite  $\tau \rightarrow 0$ .

Nos histogramas de detecção em coincidências gerados no sistema TCSPC (vide figura 14) essa função de correlação normalizada será dada pela intensidade do pico central de coincidências ( $\tau = 0$ ) dividida pela intensidade média de coincidências acidentais, que

<sup>3</sup> Na referência [16] foi mostrado que os pares de fótons no processo SaS são formados majoritariamente com a mesma polarização e por isso não consideraremos a análise de polarização nesses cálculos.

será obtida da média de intensidade dos picos não centrais ( $\tau \neq 0$ ). Assim, para as detecções realizadas nessa dissertação teremos

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) = \frac{I_{S,aS}(\tau = 0)}{\bar{I}_{S,aS}(\tau \neq 0)}. \quad (3.11)$$

Para os casos de detecções temporais em coincidência qualificamos o campo segundo o valor da função de correlação normalizada em três formas [20]: para  $g^{(2)}(0) = 1$  o campo é coerente; para  $g^{(2)}(0) > 1$  os fótons na detecção apresentam uma tendência a chegarem juntos, a esse caso chamamos de *bunching*; para  $g^{(2)}(0) < 1$  a tendência é dos fótons estarem separados e a esse caso chamamos *antibunching*.

A teoria clássica de campos impõe limites aos valores de  $g^{(2)}(0)$ . Essa teoria clássica impõe: um limite inferior de 1, sendo incapaz de explicar casos de *antibunching*; e um limite superior de *bunching* determinado pela desigualdade de Cauchy-Schwarz da forma  $g_{S,aS}^{(2)}(0) \leq \sqrt{g_{S,S}^{(2)}(0)g_{aS,aS}^{(2)}(0)}$  [20]. Essa teoria clássica também prevê um valor de  $g^{(2)}(0) = 2$  para campos com estatística térmica, que se aplica aos campos Stokes e anti-Stokes, e assim temos, pela teoria clássica, o valor da função de correlação para o processo SaS limitado ao valor de  $g_{S,aS}^{(2)}(0) \leq 2$ . A violação dessa desigualdade para o processo SaS foi medida em diferentes materiais [6, 41, 42] o que indica a natureza quântica do processo. Como veremos no capítulo 5, nas medidas experimentais aqui realizadas foram obtidos valores de  $g_{S,aS}^{(2)}(0)$  de até 2 ordens de grandeza maiores que o valor determinado pela teoria clássica.

### 3.1.3 O processo SaS virtual

Como citado anteriormente, a medição de valores de  $g_{S,aS}^{(2)}(0)$  que violam a desigualdade de Cauchy-Schwarz indicam o carácter quântico do processo SaS e isso sugere a possibilidade do processo ocorrer mediado por fônons virtuais. Esse processo intermediado por fônons virtuais foi demonstrado experimentalmente, em 2017, por Saraiwa *et al.* [13].

Diferentemente do processo SaS real - Figura 12 - em que a troca de energia do fótons coincide com a energia dos fônons presentes no material, no processo SaS virtual a energia trocada pelos fótons não está em ressonância com a energia dos fônons ( $|\hbar\omega_{S,aS} - \hbar\omega_L| \neq \hbar\omega_q$ ), assim, nesse processo consideramos que há a troca de fônons virtuais entre os fótons do laser envolvidos no processo.

Assim, a representação gráfica desse processo virtual na forma de diagramas de Feymann assume a forma dada na figura 15.

Esse processo de interação via troca de fônons virtuais é análogo ao processo de formação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade [43], exceto pelo fato que na teoria BCS os fônons virtuais mediam a interação entre partículas fermiônicas

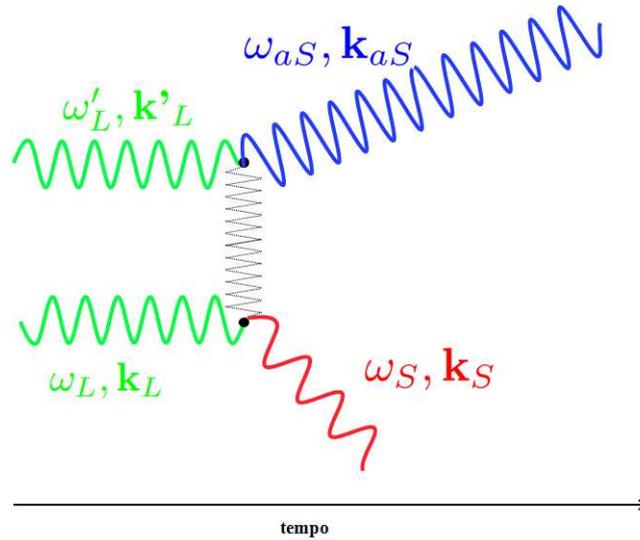


Figura 15 – Diagrama de Feynmann para o processo correlacionado SaS virtual.

(elétrons) e no caso do processo SaS os fônons virtuais mediam a interação entre partículas bosônicas (fótons). Por isso, os pares de fótons espalhados no processo SaS virtual são também chamados de os análogos fotônicos dos pares de Cooper [13]. Como veremos adiante, essa analogia vai além da simples troca de fônons virtuais e também se estende a forma do hamiltoniano que descreve essas diferentes interações.

### 3.1.4 Detecção do processo SaS no diamante

No processo virtual, como a troca de energia não está em ressonância com a energia dos fônons, então o processo de detecção irá ocorrer fora das regiões espectrais dos picos de espalhamento Raman. Assim, quando fazemos uma detecção do processo correlacionado SaS em função do deslocamento Raman teremos as regiões fora dos picos dominadas pelo processo virtual enquanto que nos picos de espalhamento Raman teremos o processo real dominando.

Na figura 16 temos uma medida, publicada na referência [44], da intensidade de detecção do processo SaS em função do deslocamento Raman, que chamamos de janela de correlação, em uma amostra de diamante. Analisando essa medida em regiões do espectro vemos que: há uma notável taxa de produção de pares correlacionados virtuais na região compreendida entre o espalhamento Rayleigh e o pico de primeira ordem; na região do pico de primeira ordem há um pico de intensidade de pares correlacionados, o que é esperado já que o processo se torna ressonante com a energia dos fônons; entre o pico de primeira ordem e o de segunda ordem há uma taxa aproximadamente constante, baixa porém não nula, de produção de pares; Na região do pico de segunda ordem a taxa de produção de pares vai decaindo até o valor nulo; Após o pico de segunda ordem não houve detecção de pares correlacionados.

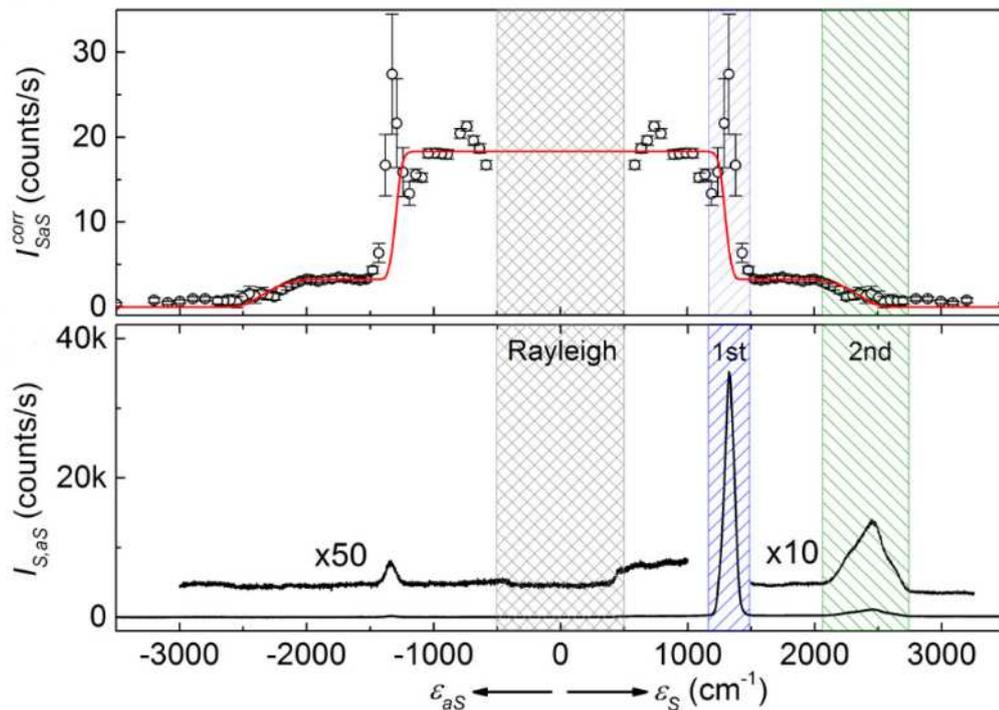


Figura 16 – Janela de correlação (superior) e espectro Raman (inferior) de uma amostra de diamante. Imagem retirada da referência [44].

A física por trás dessa imagem é muito rica e ainda pouco compreendida. Questões como a diferença entre as taxas de produção de pares correlacionados antes e depois do pico de primeira ordem, ou se a taxa de produção de pares antes do pico é uma taxa constante são algumas das questões ainda em aberto sobre a física envolvida nesse fenômeno. Para ajudar no esclarecimento dessas questões novas medidas dessa janela de correlação são necessárias e esse será o objetivo dessa dissertação. Aqui iremos refazer essa janela de correlação para uma amostra de diamante fazendo uso de um monocromador, que irá nos permitir obter mais pontos experimentais e, assim, termos uma precisão maior do comportamento dessa curva de correlação, e fazendo uso de dois lasers de excitação com larguras temporais de pulsos diferentes, nos permitindo analisar a influência que a largura do pulso possui nesse fenômeno.

### 3.2 Aspectos teóricos do processo SaS

Como citado nas seções anteriores, a descrição do processo físico de troca de fônons virtuais responsável pelo espalhamento SaS virtual é similar a descrição do processo físico envolvido na formação dos pares de Cooper na teoria BCS da supercondutividade. Por isso, nessa seção iremos pormenorizar as transformações realizadas sobre um hamiltoniano efetivo baseado na teoria quântica do espalhamento Raman, a fim de obter um hamiltoniano de interação equivalente ao hamiltoniano da teoria BCS e iremos estender a analogia entre esses dois fenômenos. O desenvolvimento realizado nessa seção está baseado na

referência [13].

### 3.2.1 Hamiltoniano do SaS virtual

Para obter um hamiltoniano equivalente ao da teoria BCS da supercondutividade vamos partir de um hamiltoniano construído a partir da teoria quântica do espalhamento Raman, desconsiderando a energia de ponto zero e efeitos de polarização. Esse hamiltoniano assume a forma

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\nu_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}}^{\dagger} + c_{-\mathbf{q}}) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad (3.12)$$

onde temos  $b^{\dagger}$  como o operador de criação no campo de fótons,  $c^{\dagger}$  como operador de criação no campo de fônons e  $M_{\mathbf{q}}$  sendo a constante de acoplamento fóton-fônon, sendo esta constante invariável sob a mudança  $\mathbf{q} \iff -\mathbf{q}$ .

Quando comparamos o hamiltoniano da equação (3.12) ao hamiltoniano obtido por Parra-murilo *et al.* [19] reproduzido aqui na equação (2.30) vemos que há algumas diferenças, fora o fato de  $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  substituir  $\hat{a}^{\dagger}$ ,  $\hat{b}_s^{\dagger}$ ,  $\hat{b}_{as}^{\dagger}$ . A primeira diferença que vamos atentar é que o hamiltoniano usado nessa seção não considera os termos hermitianos conjugados dos termos equivalentes aos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, diferentemente do hamiltoniano da equação (2.30), porém esses termos conjugados não terão significância no processo físico considerado e por isso o descarte desses termos não afeta a generalidade do hamiltoniano. A outra diferença que devemos notar é que o hamiltoniano da equação (3.12) considera uma mesma constante de acoplamento para o processo Stokes e para o processo anti-Stokes, já no hamiltoniano obtido por Parra-murilo *et al* a constante de acoplamento depende do termo dado na equação (2.31) que é proporcional a raiz quadrada da frequência do campo espalhado ( $\lambda_{S,AS} \propto \omega_{S,AS}^{1/2}$ ). Como as frequências dos campos espalhados Stokes e anti-Stokes diferem da frequência do laser pelo valor da frequência do modo de vibração ( $\omega_{S,AS} = \omega_L \pm \omega_{\mathbf{q}}$ ) e a frequência do laser é uma ordem de grandeza maior que a frequência do modo de vibração ( $\omega_L \approx 10\omega_{\mathbf{q}}$ ), assim podemos aproximar esse termo de acoplamento como constante entre as componentes Stokes e anti-Stokes, como feito na hamiltoniana dada nessa seção.

Desse Hamiltoniano efetivo (3.12) podemos separar uma parte livre ( $H_0$ ) com as contribuições dos campos de fótons e fônons livres, e uma parte de interação ( $H_1$ ) que leva em conta os processos Raman Stokes e anti-Stokes, assim temos

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\nu_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{q}}; \\ H_1 &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{q}}^{\dagger} + c_{-\mathbf{q}}) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Vamos considerar uma transformação unitária aplicada ao hamiltoniano 3.12 da forma

$$H' = e^{-s} H e^s, \quad (3.14)$$

tomando  $s$  tal que  $s^\dagger = -s$  e que seja satisfeita a condição

$$H_1 + [H_0, s] = 0. \quad (3.15)$$

Fazendo uma expansão de Taylor de 3.14, aplicando a condição 3.15 e mantendo até o termo de primeira ordem em  $s$  chegamos a

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[H_1, s]. \quad (3.16)$$

Isso demonstra que a transformação procurada dada por  $s$  deverá ter um efeito prático somente no termo de interação mantendo a hamiltoniana livre invariável, já que essa conseguimos resolver.

Procuramos por uma solução de  $s$  da forma

$$s = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (\alpha_- c_{\mathbf{q}}^\dagger + \alpha_+ c_{-\mathbf{q}}) b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (3.17)$$

onde empregando a condição 3.15 obtemos

$$\alpha_{\pm} = \frac{M_{\mathbf{q}}}{\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \nu_{\mathbf{q}})}, \quad (3.18)$$

usando que  $\nu_{\mathbf{q}} = \nu_{-\mathbf{q}}$  garantido pelo teorema de Kramers [13, 45].

Com o resultado de 3.18 determinamos a transformação unitária e podemos impor essa transformação ao hamiltoniano a partir de 3.16. Usando as relações de comutação dos operadores de criação e aniquilação e negligenciando os termos envolvendo  $cc$ ,  $cc^\dagger$  e  $c^\dagger c^\dagger$ <sup>4</sup>, chegamos a

$$H' = H_0 + \frac{1}{2} \left( \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}} \alpha_+}{\hbar} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (\alpha_- - \alpha_+) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} \right). \quad (3.19)$$

Podemos juntar o primeiro termo dentro dos parênteses com o hamiltoniano livre e tomar um hamiltoniano livre renormalizado adotando uma relação de dispersão renormalizada tal que

$$\omega_{\mathbf{k}}^{ren} = \left( \omega_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}} \alpha_+}{2\hbar} \right). \quad (3.20)$$

<sup>4</sup> Essa aproximação é válida já que nas condições experimentais empregadas nesse trabalho (temperatura ambiente) o número médio de fônons térmicos à frequência dos modos vibracionais envolvidos no espalhamento são muito baixas [13].

Com essa renormalização o termo de interação assume a forma

$$H_1^{ren} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (\alpha_- - \alpha_+) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}, \quad (3.21)$$

que com a substituição de 3.18 toma a forma de um termo de interação fóton-fóton do tipo BCS,

$$H_{int}^{f-f} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]} b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}. \quad (3.22)$$

O hamiltoniano obtido acima tem a mesma forma do hamiltoniano de interação elétron-elétron da teoria BCS da supercondutividade, salvo a troca dos operadores fermiônicos (elétrons) pelos operados bosônicos (fótons) desse nosso caso. Assim mostramos que sob uma transformação unitária adequada podemos rederivar um hamiltoniano de interação para o espalhamento Raman equivalente ao hamiltoniano de interação da teoria BCS.

Supondo ainda que o único modo de campo presente seja o modo do laser com o estado inicial sendo tomado como um estado coerente  $|\alpha_L\rangle$  com  $\alpha_L \gg 1$  tal que assumimos que esse estado não seja alterado no processo, podemos aplicar os operadores de aniquilação e assim simplificar o hamiltoniano da forma

$$H_{int}^{f-f} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]} b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}, \quad (3.23)$$

onde tomamos

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]}, \quad (3.24)$$

como um gap análogo ao gap supercondutor da teoria BCS, que chamamos aqui de gap de supertransparência. Desse resultado podemos argumentar que há um potencial atrativo quando a energia de troca dos fótons é menor que a energia do fônon e um potencial repulsivo caso contrário [13].

Simulações numéricas dessa teoria foram realizadas para o cálculo da função de correlação normalizada de segunda ordem para uma amostra de água e os resultados foram comparados com dados experimentais na referência [13]. Os dados experimentais confirmaram a teoria sem a necessidade de parâmetros de ajuste e o resultado dessa comparação está exposto abaixo, na figura 17.

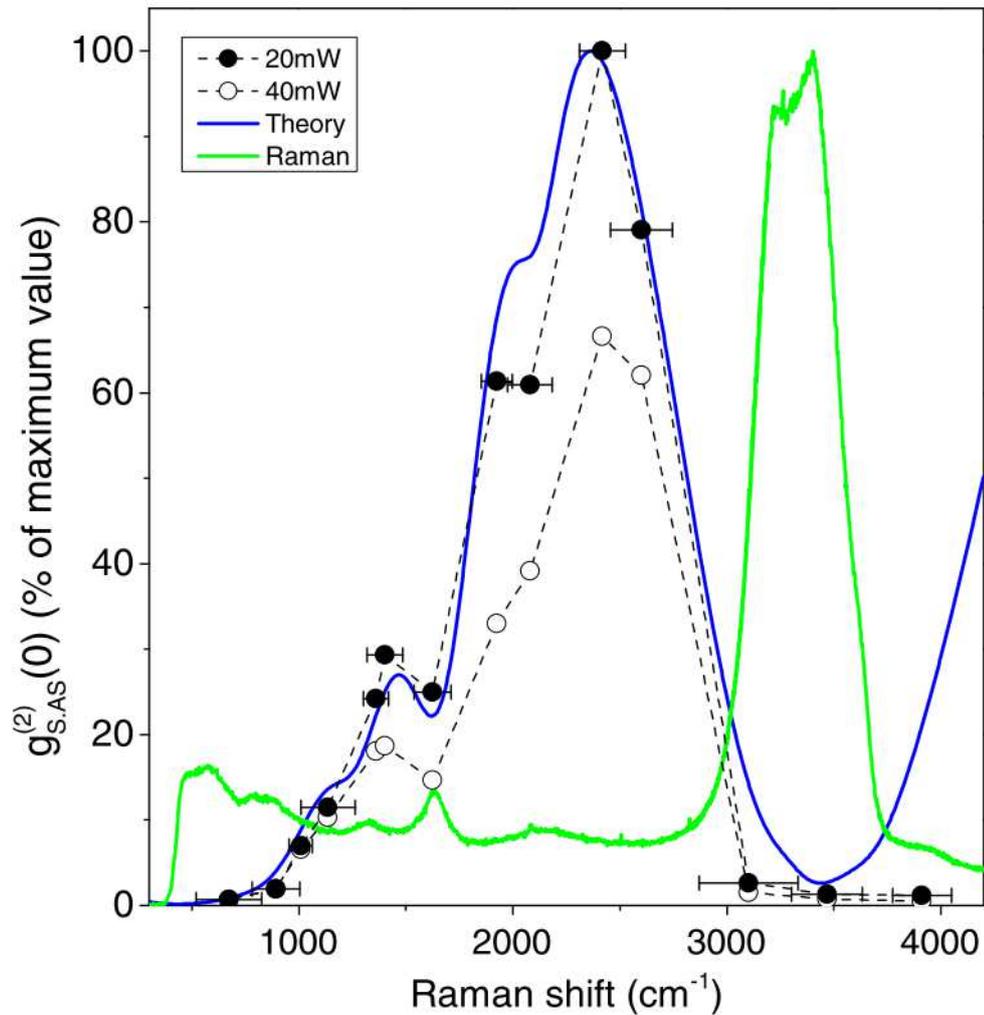


Figura 17 – Imagem comparando valores da função de correlação normalizada de simulações numéricas da teoria (linha azul) com dados experimentais obtidos para potências de 20mW (pontos pretos) e 40mW (pontos brancos) e o espectro Raman para uma amostra de água (linha verde). Imagem retirada da referência [13].

## 4 Instrumentação Experimental e Metodologia

Nesse capítulo vamos apresentar o esquema experimental montado para a aquisição dos dados sobre a formação de pares correlacionados no diamante e vamos detalhar os componentes ópticos, suas características e especificações técnicas relevantes ao resultado do experimento. Terminaremos o capítulo dissertando sobre a metodologia utilizada, o tratamento e ajuste dos dados experimentais.

### 4.1 Montagem experimental

Nessa seção iremos apresentar a montagem experimental utilizada para realizar a aquisição dos dados usados nessa dissertação, essa montagem está representada na Figura 18 e dividimos essa montagem em três sistemas diferentes:

- O sistema de excitação, que tem como função gerar e preparar o feixe que irá excitar a amostra. Nesse sistema contamos com dois sistemas de lasers pulsados diferentes para fazer a excitação da amostra, um com pulso de largura temporal de femtossegundos e um com pulso de largura temporal de picossegundos;
- O sistema de iluminação da amostra, que tem como função posicionar e focar o feixe de excitação dentro da amostra e coletar o sinal transmitido;
- O sistema de detecção e filtragem do sinal, que tem como função fazer a detecção do espalhamento Raman em um caminho óptico e em outro caminho fazer a filtragem espectral do sinal e detecção do processo correlacionado SaS.

Nas próximas seções iremos descrever mais detalhadamente esses sistemas e os componentes ópticos que os compõem, com suas características e especificações técnicas relevantes ao experimento.

### 4.2 Sistema de excitação

Nessa seção iremos apresentar os sistemas de lasers utilizados e as especificações técnicas dos elementos que compõem esse sistema.

Esse sistema de excitação é composto por dois sistemas de lasers diferentes: o laser picoEmerald da A.P.E, que gera um feixe com pulsos de aproximadamente 5,5

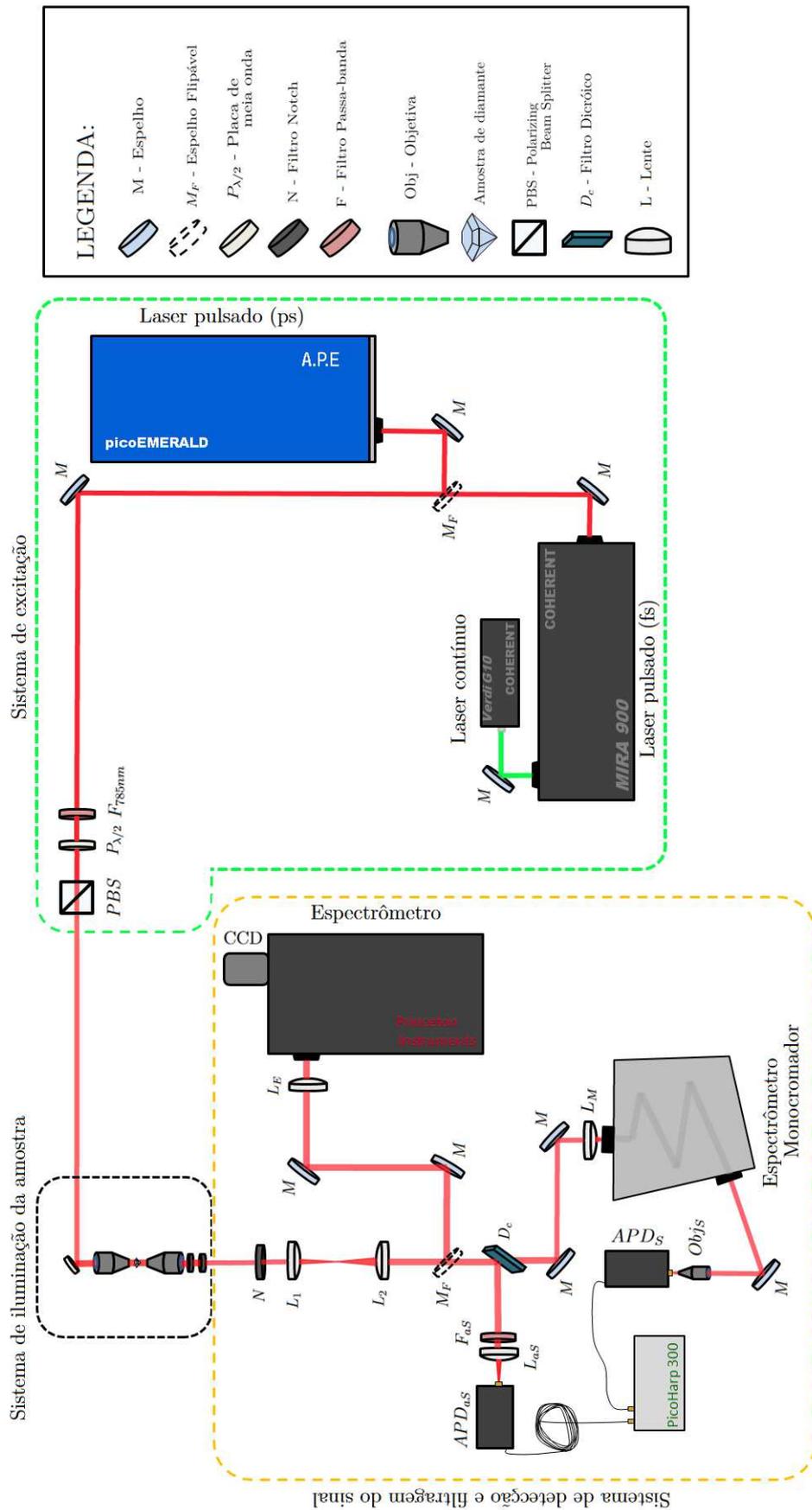


Figura 18 – Desenho representando a montagem experimental utilizada, destacando os três sistemas que compõe a montagem.

picossegundos; e o sistema Verdi G10 + Mira 900-F da Coherent, que gera o feixe com pulsos de largura temporal de 130 femtossegundos. O feixe gerado por cada um desses dois diferentes sistemas é direcionado por um conjunto de espelhos para o mesmo caminho óptico, depois esse feixe é passado por um filtro passa-banda para eliminar comprimentos de onda indesejados ao experimento e, depois, por uma placa de meia onda e um PBS (*Polarizing Beam Splitter*) que tem como função controlar a potência e a polarização de excitação que atinge a amostra.

#### 4.2.1 Laser de femtossegundos

O sistema para a geração do pulso de femtossegundos consiste em um laser contínuo com comprimento de onda de 532 nm, modelo Verdi G-10 da Coherent, que bombardeia um laser de Ti:Sa com uma potência de 10 W.

Esse laser de Ti:Safira é um modelo Mira Optima 900-F também da Coherent, que possui um cristal de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  como meio de ganho. Esse cristal, ao ser excitado com o laser Verdi, gera fluorescência na região entre 680 à 1100 nm. Um filtro birefringente junto a condições de ressonância irão selecionar uma estreita porção dentro dessa região que irá viajar dentro da cavidade do laser entre um espelho altamente refletor e um espelho semi-refletor de modo que a cada viagem uma parte do sinal irá passar pelo espelho semi-refletor. Essas viagens na cavidade do laser geram um sinal de output pulsado com um tempo entre pulsos de aproximadamente 13,6 nanossegundos, isto é, com uma taxa de repetição de 76 MHz, e uma largura temporal do pulso de 130 femtossegundos [46]. Por fim, o sinal de saída do laser terá um modo espacial transversal do tipo  $\text{TEM}_{00}$ , uma polarização horizontal e uma potência que pode chegar à 2 W. Para os experimentos aqui discutidos a região selecionada pelo filtro birrefringente foi a região com comprimento de onda de 785 nm, com uma largura espectral do pulso de aproximadamente 5 nm e um potência de saída do laser de aproximadamente  $(1200 \pm 10)mW$ .

#### 4.2.2 Laser de picossegundos

Para a geração do pulso de picossegundos usamos o sistema de laser picoEmerald da APE. Nesse sistema temos um laser de bombeamento de diodo que excita um laser de  $\text{Nd:YVO}_4$  que gera pulsos de picossegundos com comprimento de onda de 1064 nm. Esse sinal então passa por um processo de geração de segundo harmônico (SHG) para então alimentar um oscilador óptico paramétrico (OPO) com o comprimento de onda em 532 nm. No OPO podemos controlar a faixa de sintonia do modo signal em uma região que varia de 720 à 990 nm. Na saída desse sistema de laser do picoEmerald nós conseguimos um sinal pulsado com largura temporal de pulso típica de 5 a 6 picossegundos (que adotaremos como centrada em 5,5 ps), polarizado horizontalmente, com uma taxa de repetição de 80 MHz, ou seja, com um tempo entre pulsos de aproximadamente 12,5 nanossegundos [47].

Para os experimentos realizados selecionamos a região com comprimento de onda de 785 nm, com uma largura espectral de aproximadamente 0,4 nm e uma potência de chegada na amostra de  $(79 \pm 6)mW$ .

### 4.2.3 Filtragem do sinal de excitação

Após a geração do feixe nos sistemas de lasers descritos nas subseções anteriores, direcionamos o feixe para o caminho óptico que levará a amostra (ver figura 18). Um conjunto de espelhos mais um espelho dobrável garante que o feixe gerado por ambos os sistemas de lasers possa ser direcionado em um mesmo caminho óptico, um de cada vez. Esse caminho óptico antes de atingir a amostra passa por um filtro passa-banda modelo FF01-786/22 da marca Semrock (centrado em 786nm e com largura espectral de 22nm) para filtrar quaisquer componentes com comprimentos de onda desconformes com o comprimento de onda desejado no experimento (785 nm). Posteriormente, o sinal filtrado passa por uma placa de meia onda modelo AQWP05M-980 da Thorlabs (faixa de trabalho 690-1200 nm) e depois por um PBS modelo PBS102 também da Thorlabs (faixa de trabalho 620-1000nm) para controlar a potência e a polarização do feixe. Depois de passar por essa filtragem o feixe é então direcionado ao sistema de iluminação da amostra.

## 4.3 Sistema de iluminação da amostra

O sistema de iluminação da amostra tem como objetivo ajustar e focalizar o feixe de excitação dentro da amostra a ser estudada e coletar o sinal de saída para direcioná-lo ao sistema de detecção e filtragem do sinal. Esse sistema tem a forma mostrada na figura 19, que é um aumento da mesma imagem da figura 18.

Esse sistema de iluminação foi montado dentro de um microscópio óptico e tem como componentes ópticos: a objetiva superior, modelo Plan Fluor também da Nikon com ampliação de 20x e abertura numérica de 0,50; a objetiva inferior, modelo TU Plan Fluor da Nikon com ampliação de 100x e abertura numérica de 0,90; e dois filtros do tipo Notch modelo NF03-785E-25 da Semrock, centrados em 785 nm e com largura de banda de rejeição de 39 nm e densidade óptica acima de 6 cada.

A estrutura do microscópio óptico no qual esse sistema foi montado permite que a objetiva inferior tenha translação vertical (foco) e que a superior tenha translação nas três dimensões espaciais, com o controle de translação feito por micrômetros. Assim conseguimos posicionar, controlar e coincidir o foco das duas objetivas dentro da amostra.

Para os experimentos realizados nessa dissertação foi utilizada uma amostra de diamante tipo IIac da Diacell design, polido seguindo a orientação cristalina (111).

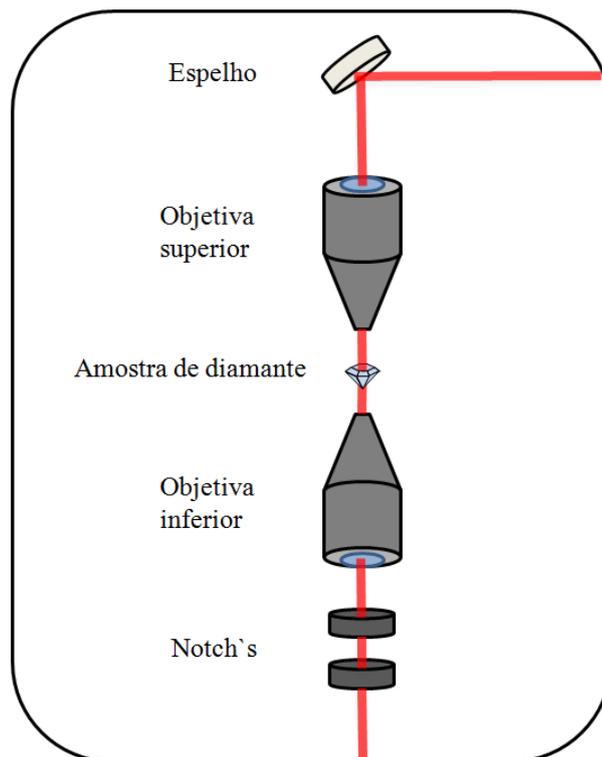


Figura 19 – Desenho representando o sistema de iluminação da amostra utilizado no esquema experimental.

#### 4.4 Sistema de detecção e filtragem do sinal

Esse sistema de detecção e filtragem recebe o sinal vindo do sistema de iluminação da amostra e passa esse sinal por mais um filtro do tipo Notch (modelo NF03-785E-25) para garantir a filtragem do espalhamento Rayleigh. Esse sinal filtrado então passa por um conjunto de lentes convexas acromáticas ( $L_1 = AC254-050-A$  e  $L_2 = AC254-250-A$  da Thorlabs) para colimar o feixe. Depois de colimado o feixe poderá seguir dois caminhos ópticos distintos de acordo com a posição de um espelho dobrável.

No primeiro caminho óptico, com o espelho dobrável no caminho, o feixe será direcionado a uma lente ( $L_E = AC254-050-AB$ ) que focará o sinal na abertura de um espectrômetro da Princeton Instruments modelo ACTON SP2356 acoplado a uma CCD (*Charged Coupled Device*) modelo DU401-BR-DD, também da Princeton. Esse caminho óptico terá a função de medir o espectro Raman gerado pela amostra, disperso em frequência por uma grade de difração.

No segundo caminho óptico, com o espelho dobrável fora do caminho, o feixe será direcionado a um espelho dicróico modelo T760lpxr da Chroma, que irá refletir com mais de 95% de eficiência comprimentos de onda abaixo de  $750nm$  e transmitir com eficiência maior que 98% comprimentos de onda acima de  $770nm$ . Assim, com esse espelho dicróico dividimos o feixe nas componentes Stokes (feixe transmitido) e anti-Stokes (feixe refletido).

A componente anti-Stokes (refletida) é direcionada a uma lente convexa modelo

AC254-030-A da Thorlabs, que irá focalizar o feixe na área ativa de uma APD modelo SPCM-AQRH-13 da Excelitas. A depender do experimento realizado, um filtro passa-banda pode ser posicionado antes da lente para filtrar o sinal que atinge a APD.

A componente Stokes (transmitida) será direcionada a uma objetiva da Nikon, modelo Plan Fluor de ampliação de 20x e abertura numérica de 0.45, que irá focalizar o sinal na área ativa de uma outra APD, modelo SPCM-AQRH-13. Dependendo do experimento realizado, filtramos o sinal antes da chegada na objetiva com um filtro passa-banda ou com um espectrômetro monocromador.

Nos experimentos com o filtro, um filtro passa-banda é posicionado na entrada de sinal da objetiva para filtrar o sinal a ser focalizado na APD. Na montagem experimental com o monocromador, o sinal transmitido pelo espelho dicróico é direcionado a uma lente convexa ( $L_M = \text{AC254-030-AB}$ ) que irá focalizar o sinal na entrada do espectrômetro monocromador, modelo Cornerstone 260 da Oriel Instruments. Esse monocromador irá selecionar uma faixa do espectro do sinal de entrada (ver subseção 4.4.1) e após a saída do espectrômetro o sinal selecionado será direcionado a objetiva.

Nesse segundo caminho óptico, com o espelho dobrável fora do caminho, fazemos a detecção dos fótons das componentes Stokes e anti-Stokes através das APD's (ver subseção 4.4.2) e o sinal dessas será conectado aos canais da PicoHarp, para fazer a detecção da correlação temporal dos fótons (ver subseção 4.4.3).

Nas próximas seções iremos detalhar o funcionamento e especificações do espectrômetro monocromador, das APD's que fazem a detecção dos fótons e do sistema de correlação TCSPC da PicoHarp.

#### 4.4.1 Monocromador

Como citado anteriormente, o espectrômetro monocromador utilizado nos experimentos é um modelo Cornerstone 260 da Oriel Instruments (figura 20-A) com configuração de faixa estendida. Esse espectrômetro tem a disposição óptica dada na figura 20-B, onde utilizamos nos experimentos a saída axial do sistema.

Esse modelo de monocromador tem uma razão focal de entrada (*F-number*) de  $F/3,9$ , assim a lente côncava na entrada do equipamento foi escolhida de forma que essa razão focal fosse respeitada para garantir o melhor aproveitamento do sinal de entrada e minimizar aberrações. O sinal que entra no equipamento é então direcionado a um espelho côncavo que irá focalizar o sinal na grade de difração, o sinal difratado segue para um outro espelho côncavo que irá focalizar o sinal na fenda de saída. As fendas de entrada e saída do monocromador têm a abertura variável com o tamanho de abertura controlada por micrômetros.

O modelo de monocromador utilizado possui duas diferentes grades de difração

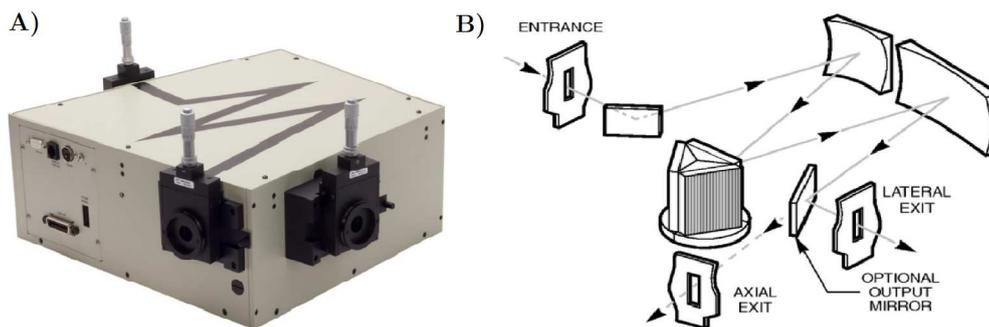


Figura 20 – Imagem do monocromador utilizado (Imagem A) e disposição óptica do monocromador (Imagem B). Imagem retirada da referência [48].

com eficiência relativa<sup>1</sup> dada pelos gráficos da figura 21. Como somente o sinal Stokes irá passar pelo monocromador a grade de difração número dois foi escolhida para ser utilizada nos experimentos por ser mais eficiente na faixa dos comprimentos de onda medidos.

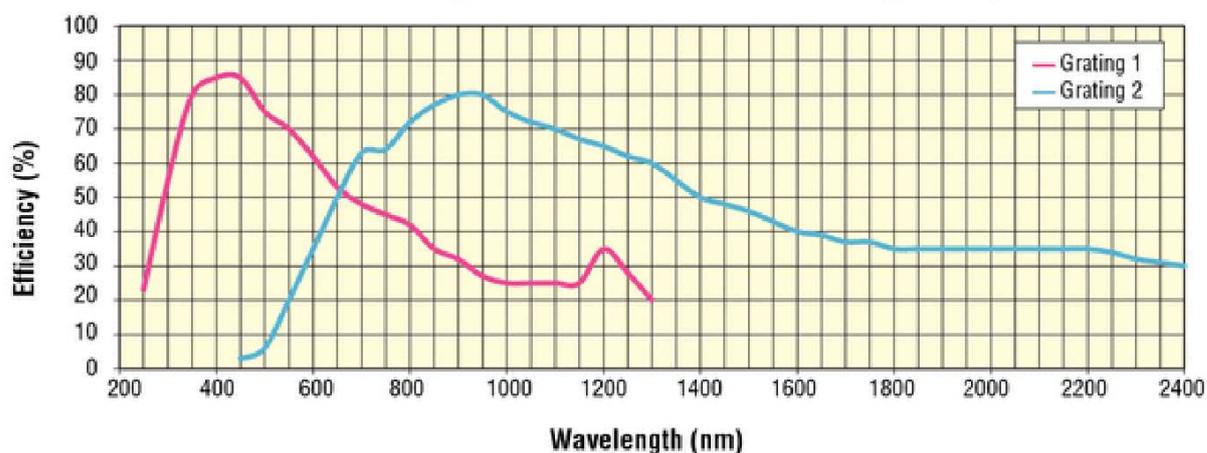


Figura 21 – Gráfico das eficiências relativas das grades de difração do espectrômetro monocromador. Imagem retirada da referência [48].

A grade de difração utilizada (Grade 2) é uma grade modelo 74167 da Oriel, do tipo *Ruled* com 600 sulcos por milímetro que gera uma dispersão recíproca de 6,4nm/mm.

A seleção de comprimento de onda no monocromador é feita por um motor de passo de alta precisão que controla a angulação da grade de difração, o passo desse motor determina um passo mínimo na diferença de comprimento de onda central do sinal de saída de aproximadamente 0,1 nm.

A resolução do sinal de saída do monocromador é determinada pela abertura da fenda de saída do monocromador, mas para aberturas da fenda de saída abaixo de 50  $\mu\text{m}$  aberrações ópticas começam a desempenhar um papel importante na determinação da

<sup>1</sup> Eficiência relativa é uma medida comumente utilizada em grades de difração em que a eficiência é dada como a razão entre o fluxo de energia (potência) de uma luz monocromática difratada pela grade relativa ao fluxo de energia de uma reflexão especular de um espelho polido revestido com o mesmo material.

resolução [48]. Assim, como nos experimentos realizados utilizamos a abertura da fenda abaixo desse valor ( $18 \pm 1 \mu\text{m}$ ) medidas experimentais são necessárias para determinar a resolução do monocromador. As medidas realizadas para determinar essa resolução estão descritas na subseção 4.5.5.

#### 4.4.2 Sistema de detecção de fótons

Para detectar o fenômeno de correlação é necessário que possamos fazer a detecção individual de fótons nas componentes Stokes e anti-Stokes e, para isso, fazemos uso de APD's (*Avalanche Photodiode*). APD's são dispositivos ópticos de estado sólido, adequados para a detecção de baixos níveis de luz na região do visível e infravermelho próximo, que exploram o efeito fotoelétrico para converter sinal luminoso em sinal elétrico.



Figura 22 – Imagem da APD modelo SPCM-AQRH-13 da Excelitas. Imagem retirada de [49].

As APD's utilizadas nos experimentos dessa dissertação são do modelo SPCM-AQRH-13 da marca Excelitas (figura 22), que são APD's de Silício do tipo SLiK (*Super Low k factor*).

A estrutura desse tipo de APD consiste em uma região de absorção (A) e uma região de multiplicação (M), como destacado na figura 23. A região de absorção é formada por uma fina camada de silício altamente dopada com portadores positivos (camada  $P^+$ ) seguida por uma larga camada semicondutora intrínseca (camada I), que serve para estender o volume da região de depleção da luz e aumentar a probabilidade de absorção dos fótons da luz incidente. A região de multiplicação consiste em duas camadas de silício, uma camada levemente dopada com portadores positivos (camada P) e uma camada altamente dopada com portadores negativos (camada  $n^+$ ), que formam uma fina junção com um alto campo elétrico interno.

A disposição das camadas na estrutura da APD geram um campo elétrico interno que segue o gráfico da figura 23. As camadas mais externas ( $P^+$  e  $n^+$ ) geram um campo elétrico aproximadamente constante em toda a estrutura e a junção da região de multiplicação (junção  $P-n^+$ ) aumenta o campo gerando um forte campo elétrico nessa região. Assim, quando fótons incidentes são absorvidos na camada semicondutora intrínseca um

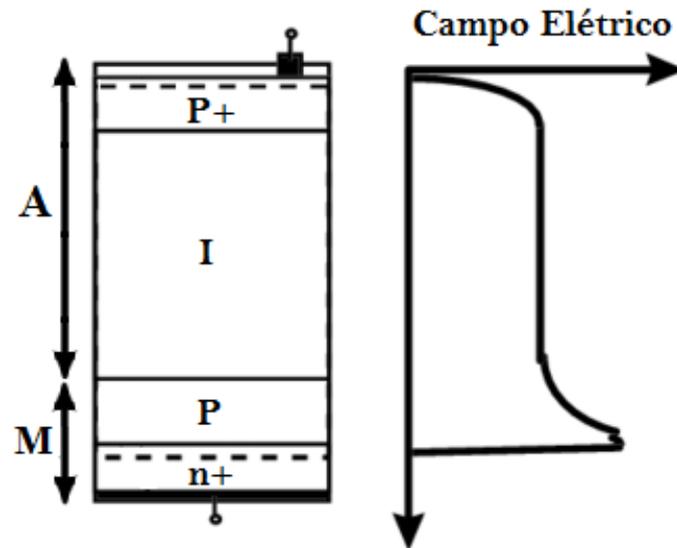


Figura 23 – Estrutura comum de uma APD. Imagem retirada e adaptada da referência [50].

par elétron-buraco é criado e o campo elétrico separa esses dois portadores, direcionando os buracos na direção da camada P<sup>+</sup> e os elétrons na direção da região de multiplicação. O campo elétrico interno irá acelerar os elétrons nessa direção e ao atingirem a região de multiplicação, devido ao forte campo elétrico presente, a energia cinética dos elétrons irá aumentar drasticamente de tal forma que estes terão energia suficiente para gerar ionização por impacto.

As APD's do tipo SLiK são caracterizadas por um baixo valor do fator k. Esse fator k mede a razão entre a habilidade de buracos e a habilidade de elétrons realizarem ionização por impacto, assim em APD's do tipo SLiK podemos afirmar que os elétrons possuem uma capacidade muito maior de realizarem ionização por impacto, de forma tal que podemos desconsiderar a ocorrência de ionização por impacto com buracos.

Nesse efeito de ionização por impacto em semicondutores, portadores livres são acelerados até energias suficientemente altas para que, ao colidirem com átomos da estrutura, haja energia suficiente para a promoção de um elétron da camada de valência para a camada de condução, formando assim um par elétron-buraco que, por sua vez, também será separado devido ao campo elétrico atuante gerando mais portadores livres disponíveis para o processo de ionização por impacto, que provoca um efeito avalanche. Esse efeito avalanche será o responsável por amplificar o sinal de absorção de fótons na APD, transformando o elétron inicial criado no efeito fotoelétrico em um sinal elétrico detectável pela eletrônica do sistema.

O sinal elétrico resultante do processo de avalanche terá o nível de um sinal do tipo TTL (*Transistor-transistor logic*) para cada fóton detectado, e esse sinal será enviado para o sistema de detecção de correlação de fótons para a confecção do histograma de

coincidências.

A dinâmica do processo de detecção das APD's, junto a eletrônica do sistema, impossibilita a detecção contínua de fótons no dispositivo, criando assim um tempo mínimo entre duas detecções subsequentes, que denominamos tempo de cegueira da APD. Para os modelos de APD's utilizados nos experimentos aqui descritos o tempo de cegueira típico é de aproximadamente  $22ns$ , o que gera uma taxa máxima de detecção antes da saturação de aproximadamente  $37 \times 10^6 \text{contagens/segundo}$ .

As APD's utilizadas nos experimentos dessa dissertação possuem uma área de detecção de  $180\mu m$  de diâmetro e uma taxa de contagem em escuro típica de 250 contagens/segundo. O gráfico de eficiência quântica de detecção dessas APD's está dada na figura 24.

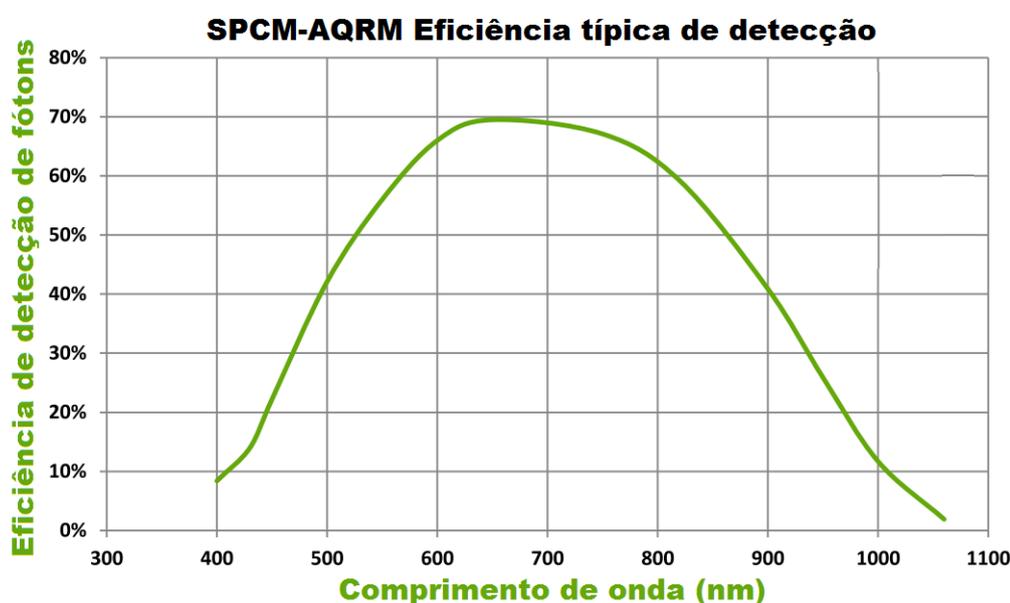


Figura 24 – Gráfico da eficiência de detecção típica da APD modelo SPCM-AQRH da Excelitas. Imagem retirada e adaptada de [49].

#### 4.4.3 Sistema de correlação de fótons - Histograma de coincidências

Os sinais de saída gerados pelas APD's são conectados aos canais de uma PicoHarp (*Picosecond Histogram Accumulating Real-time Processor*), modelo 300 da PicoQuant (Figura 25). Esse equipamento será o responsável por criar os histogramas de diferença temporal entre os sinais de chegada da componente Stokes (canal 0) e da componente anti-Stokes (canal 1).

O método utilizado pela PicoHarp 300 para criar os histogramas é o TCSPC (*Time-Correlated Single Photon Counting*). Esse método é baseado em registrar precisa e repetitivamente o tempo de chegada de fótons em janelas de tempo pré-definidas, estocando essa informação da diferença de tempo de chegada dentro da janela temporal em células



Figura 25 – Imagem do modelo 300 da PicoHarp da PicoQuant. Imagem retirada de [51].

de memória que serão somadas para a geração do histograma final (vide exemplo da figura 26).

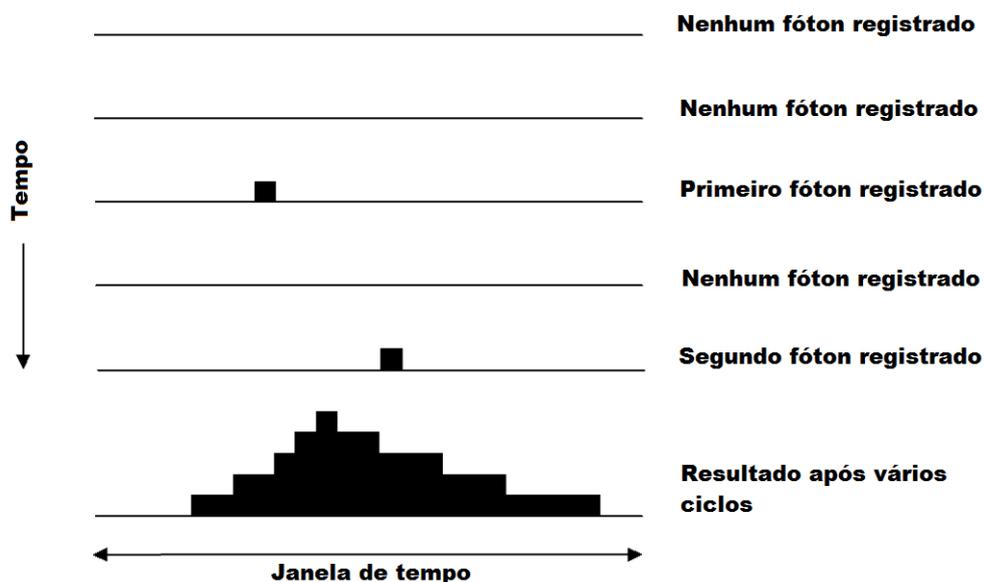


Figura 26 – Modelo esquemático da construção dos histogramas na PicoHarp 300. Imagem retirada e adaptada de [51].

A eletrônica contida no sistema da PicoHarp para a criação dos histogramas pode ser resumida ao esquema dado na figura 27. Nesse esquema nós temos o sinal de cada um dos dois canais passando por um dispositivo de processamento de sinal eletrônico do tipo CDF (*Constant Fraction Discriminator*). Esse CDF irá dividir o sinal de chegada em dois pulsos, invertendo e diminuindo um dos pulsos e criando um delay no outro, por fim o dispositivo soma novamente os dois pulsos gerando um sinal com voltagem parte positiva e parte negativa no qual o ponto de passagem na voltagem zero é bem determinado e corresponde ao ponto temporal de máxima voltagem do sinal inicial. Assim, o dispositivo

CDF extrai a informação temporal precisa dos pulsos elétricos TTL advindos das APD's, convertendo o ponto temporal de máximo sinal do TTL em um sinal com um ponto preciso de inversão de voltagem.

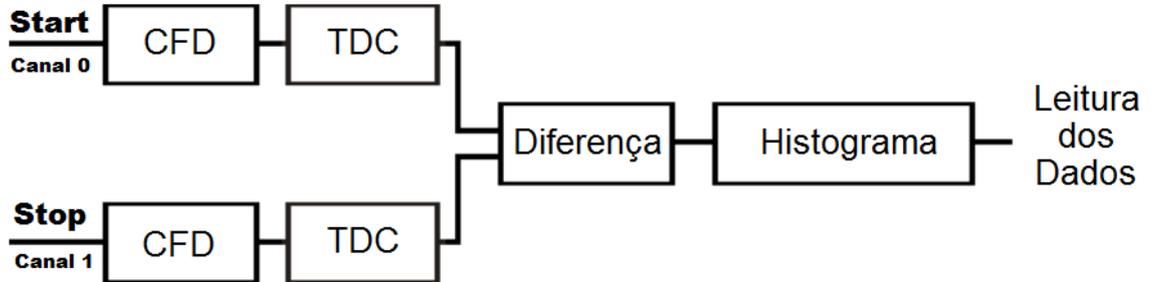


Figura 27 – Esquema de processamento do sinal na PicoHarp 300. Imagem retirada e adaptada de [51].

O sinal de saída do CDF é passado por um dispositivo TDC (*Time-to-Digital Converter*) que reconhece esses pontos de inversão de voltagem e gera ações de *start* e *stop* em um dispositivo de contagem de tempo. As ações de *start* serão marcadas pelo sinal de inversão advindos do canal 0 (referente ao sinal da APD-Stokes) e a ação de *stop* será determinada pelo sinal advindo do canal 1 (referente ao sinal da APD-anti-Stokes). Assim, a diferença temporal entre a chegada dos sinais da componente Stokes e anti-Stokes será marcado por esse dispositivo de contagem de tempo em uma célula de memória.

A largura temporal de cada célula de memória é determinada no *software* do equipamento e pode ser configurada para 4, 8, 16, ..., 516 picossegundos. Para os experimentos executados nessa dissertação essa largura temporal escolhida foi de 128 ps. O tempo de cada medida realizada foi configurado para ser de 10 minutos de aquisição.

Os histogramas gerados pela PicoHarp 300 são configurados para terem seu início marcado na coincidência temporal entre os sinais de chegada nos dois canais ( $\Delta t = 0$ ), de tal forma que para o nosso caso, que procuramos medir coincidências temporais na chegada de fótons, o fenômeno seria reconhecido como um pico no valor zero do histograma, que ocasionaria perda informação. Para evitar esse problema um atraso proposital no sinal do canal 1 (componente anti-Stokes) é introduzido através do aumento do cabeamento de ligação entre a APD e a conexão com a PicoHarp, de forma que conseguimos deslocar esse pico de coincidências do início do histograma para o meio, e assim não perdemos informação. Esse atraso temporal não gera nenhuma adversidade à medição do fenômeno físico de interesse e conseguimos tratar os dados finais para compensar essa atraso temporal proposital.

## 4.5 Metodologia

Nas seções anteriores apresentamos os componentes ópticos e eletrônicos responsáveis pela detecção do processo correlacionado SaS. Nessa seção iremos expor como organizamos os experimentos, qual a configuração experimental utilizada e quais dados extraímos com cada configuração. Terminaremos a seção explicando os tratamentos e ajustes aplicados aos dados extraídos.

Para realizarmos a comparação entre os pulsos de excitação todos os experimentos são realizados com os dois sistemas de laser de excitação, em um mesmo caminho óptico, tal que as diferenças entre os experimentos só acontecerão no sistema de detecção e filtragem do sinal. Nessa seção apresentaremos as diversas configurações utilizadas e discutiremos os dados obtidos por cada configuração. Terminaremos a seção discutindo os ajustes e tratamentos realizados de acordo com cada experimento realizado.

### 4.5.1 Espectro Raman

O primeiro experimento que realizamos é a obtenção do espectro Raman com cada um dos sistemas de laser. A configuração utilizada nesse experimento está demonstrada na figura 28.

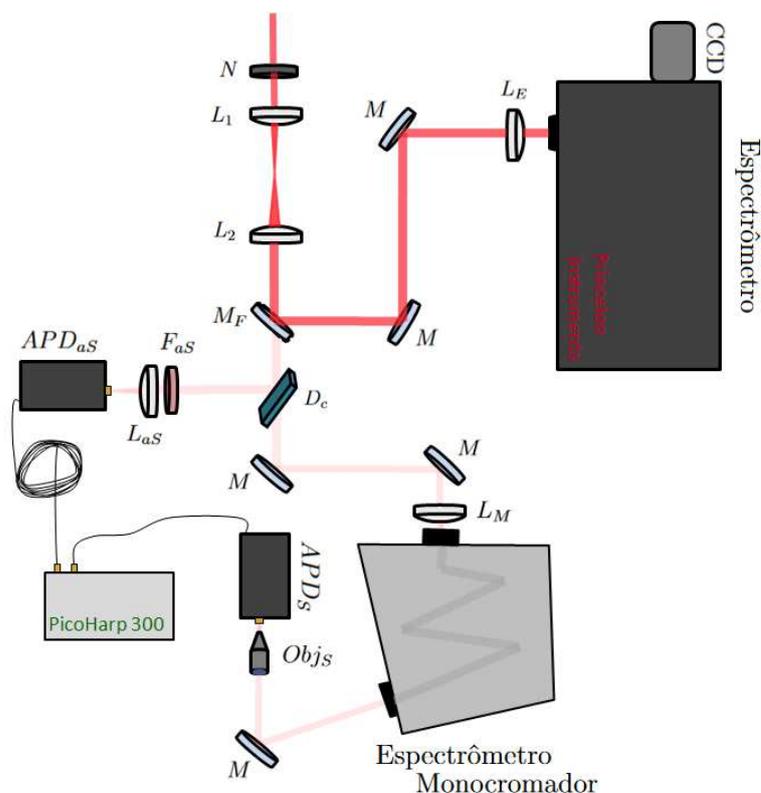


Figura 28 – Esquema representando a montagem experimental realizada e o caminho óptico realizado para a obtenção do espectro Raman da amostra.

Com essa configuração obtemos o espectro Raman da amostra de diamante e com

esses dados de espectro medimos dois parâmetros: a razão de intensidade entre os picos de primeira ordem da componente Stokes e anti-Stokes ( $I_S/I_{aS}$ ), que nos dará visão sobre como o fenômeno correlacionado pode ser impactar na produção de fótons anti-Stokes; E a largura a meia altura do pico Stokes de primeira ordem, que irá salientar a diferença de largura espectral entre os lasers de excitação.

Esses dados serão obtidos a partir do espectrômetro + CCD da Princeton e nenhum tipo de tratamento ou ajuste de dados é necessário.

#### 4.5.2 Experimento de detecção com filtro passa-banda

Nesse experimento fazemos a filtragem do sinal que chega as APD's com filtros passa-banda, a configuração realizada nesse experimento está mostrada na figura 29.

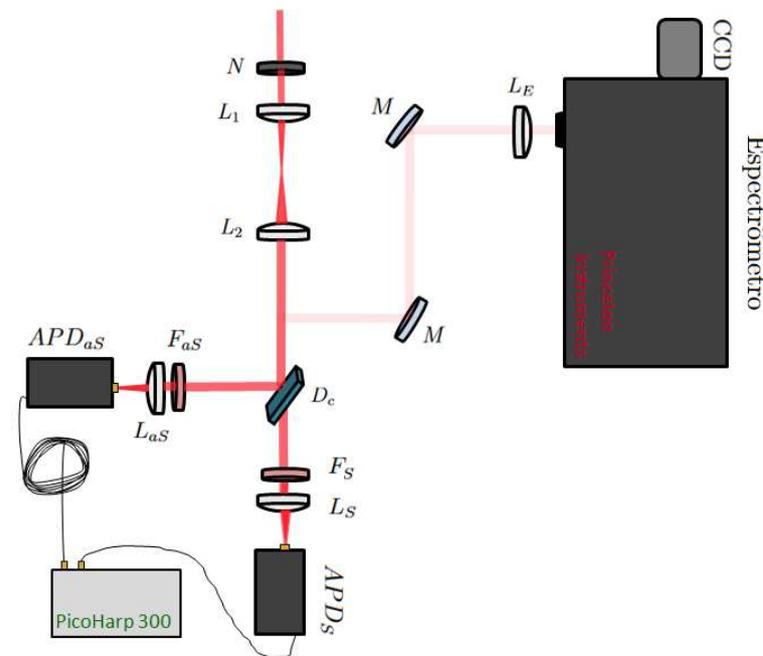


Figura 29 – Esquema representando a montagem experimental e o caminho óptico realizados no experimento de detecção do processo SaS com filtro passa-banda.

Com esse experimento fazemos a detecção do processo correlacionado em três pontos do espectro, determinados a partir do conjunto de filtros utilizados. Em cada um dos pontos, para cada dos lasers, é obtido um histograma de correlação na PicoHarp com um tempo de aquisição de 30 minutos.

Como os filtros passa-banda possuem uma maior eficiência de transmissão de sinal que o monocromador utilizaremos esse experimento para comparar a eficiência de produção de pares em relação à largura temporal de pulso da excitação.

A frequência de detecção de fótons na APD-Stokes é mantida próxima nos experimentos realizados com as diferentes excitações, de forma que a comparação de eficiência

será realizada diretamente nos histogramas e o único ajuste realizado será a normalização pela eficiência quântica de detecção do processo (que será explicitada na subseção 4.5.4).

### 4.5.3 Experimento de detecção com o monocromador

Nesse experimento fazemos a filtragem do sinal que chega a APD-Stokes com um espectrômetro monocromador, a configuração realizada nesse experimento está exibida na figura 30. O uso do monocromador no experimento nos permite fazer uma varredura quase contínua do espectro de formação dos pares correlacionados mudando somente o comprimento de onda de saída do monocromador.

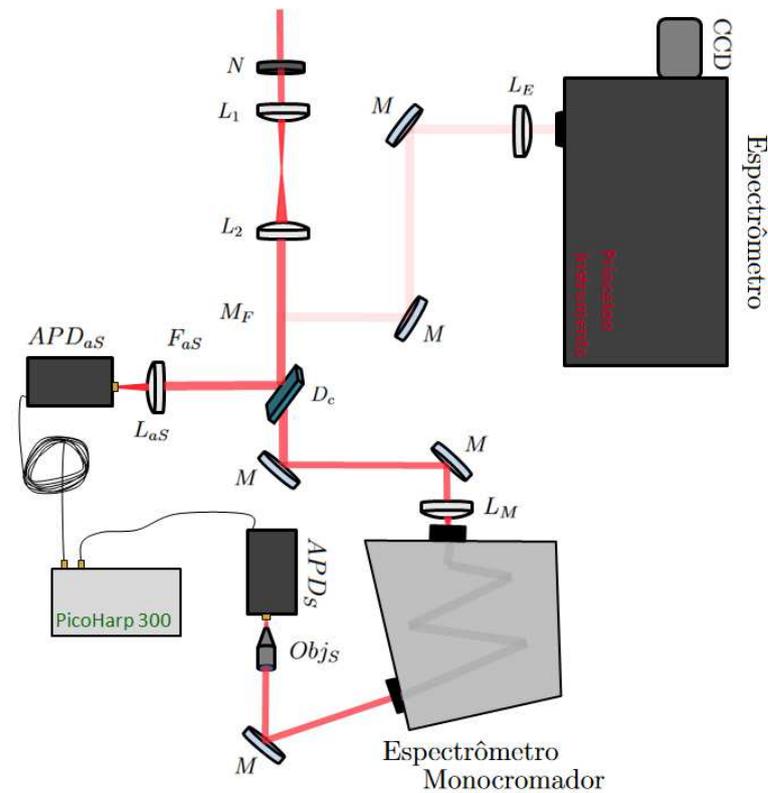


Figura 30 – Esquema representando a montagem experimental e o caminho óptico realizado no experimento de detecção do processo SaS com o uso do monocromador.

Nesse experimento, para cada comprimento de onda selecionado no monocromador, obtemos um histograma de correlação na PicoHarp com 10 minutos de aquisição. São gerados cerca de 80 pontos experimentais na medição do espectro para cada um dos lasers e, devido a esse grande volume de histogramas gerados, um programa em linguagem Python foi criado para realizar o tratamento automatizado desses dados. O programa coleta e lê os dados de cada histograma, retirando as informações necessárias e criando uma tabela em arquivo do tipo CSV com as informações retiradas em cada ponto experimental.

Um último ajuste é realizado antes da apresentação dos dados. Esse ajuste corrige a eficiência de detecção por deslocamento Raman de cada ponto experimental e a realização desse ajuste será explicitada na próxima subseção.

#### 4.5.4 Ajuste dos dados experimentais

Depois de coletar os dados dos experimentos, fazemos ajustes finais para compensar perdas intrínsecas do processo de detecção.

O tipo de ajuste necessário aos experimentos descritos aqui é o ajuste de eficiência de detecção do processo em cada ponto experimental. Essa eficiência será obtida a partir do produto das eficiências de cada um dos elementos ópticos utilizados em cada uma das componentes Stokes e anti-Stokes.

Sendo assim, para o experimento com filtro passa-banda a eficiência de detecção de cada uma das componentes será o produto da eficiência de transmissão\reflexão do espelho dicróico, pela eficiência de transmissão da lente e do filtro passa-banda utilizado, com a eficiência de detecção da APD. Isso nos dará uma eficiência geral para cada uma das componentes e o produto dessas eficiências de cada componente nos dará a eficiência total de detecção por deslocamento Raman. A tabela 1 mostra os valores das eficiências gerais e total de cada ponto experimental medido.

	900 $cm^{-1}$	1332 $cm^{-1}$	1700 $cm^{-1}$
eficiência Stokes	0,52	0,46	0,27
eficiência anti-Stokes	0,61	0,66	0,66
eficiência Total	0,31	0,30	0,18

Tabela 1 – Tabela de valores da eficiência geral de cada componente e da eficiência total do processo para cada um dos deslocamentos Raman medidos.

Para o experimento com o uso do monocromador o ajuste dos dados obtidos será realizado de forma análoga. Nas figuras abaixo fazemos uma plotagem dos gráficos de eficiência de cada um dos elementos ópticos utilizados no experimento (figura 31-A) e da eficiência total (31-B) por deslocamento Raman.

Na figura 31-A são plotadas a eficiência quântica de detecção da APD (traço azul), a eficiência de transmissão\reflexão do espelho dicróico (traço ciano escuro), a eficiência da grade de difração do monocromador (traço verde), a eficiência de transmissão das lentes que focam o sinal na entrada do monocromador (traço ciano) e da APD-anti-Stokes (traço laranja) e a eficiência de transmissão da objetiva que foca o sinal na APD-Stokes (traço vermelho).

Os dados apresentados no capítulo 5 são os dados obtidos nos experimentos dividido pelo valor normalizado da eficiência de detecção de cada ponto experimental. Com esse ajuste corrigimos a intensidade de detecção do processo correlacionado compensando as perdas pela eficiência de detecção da montagem experimental.

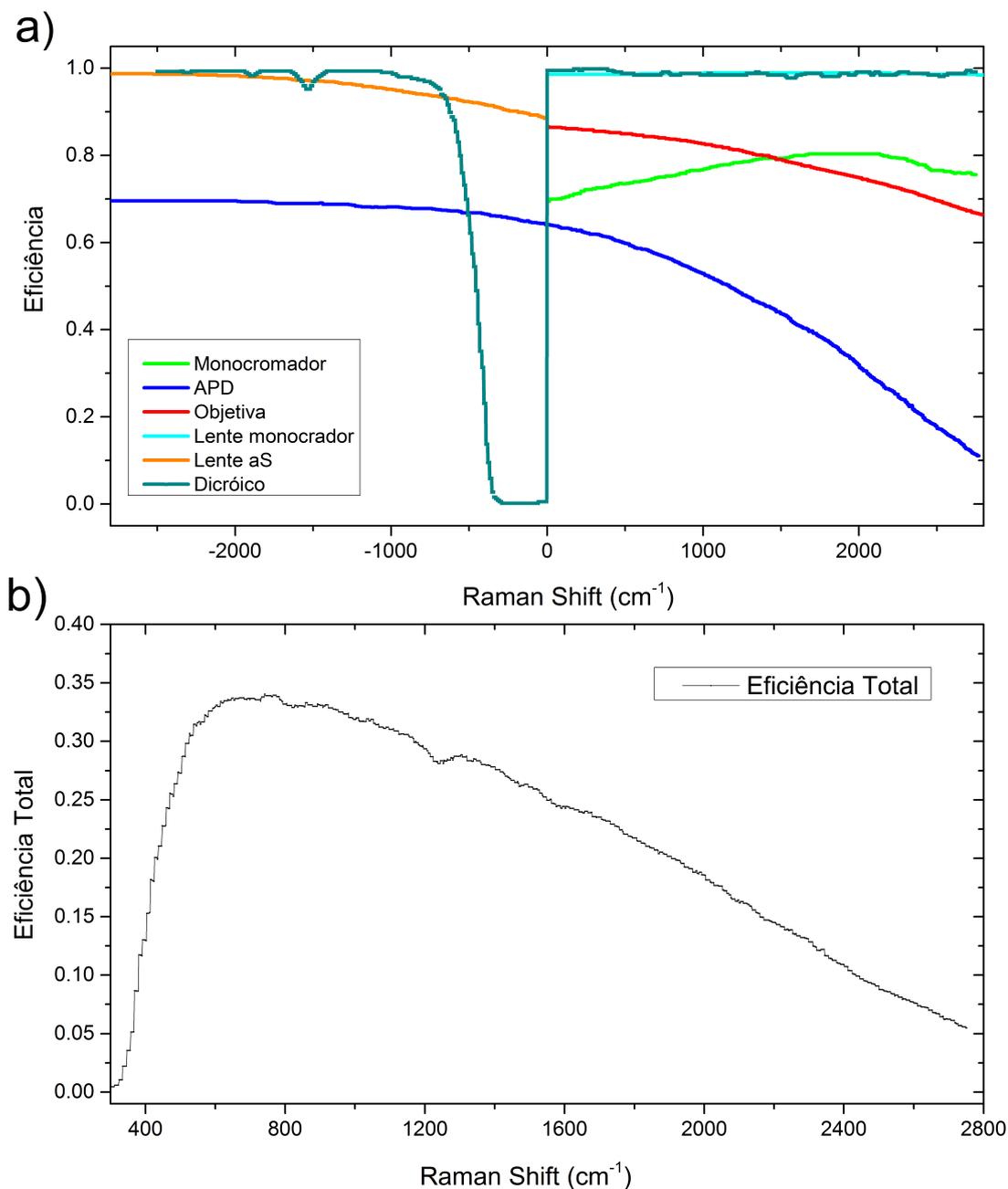


Figura 31 – a) Gráfico de eficiência dos componentes ópticos utilizados. b) Gráfico da eficiência total de detecção do processo correlacionado por deslocamento Raman.

#### 4.5.5 Resolução do monocromador

Para os experimentos realizados com o uso do monocromador devemos também determinar a resolução do sinal de saída do equipamento. Para isso fazemos o cálculo da resolução dado no manual do equipamento [48] e medimos experimentalmente essa resolução.

O cálculo da resolução dado no manual do usuário do equipamento [48], nos diz que a resolução máxima é obtida do produto da abertura da slit de saída em milímetros pela dispersão recíproca da grade de difração utilizada em nanômetros por milímetros. Assim, com uma abertura de slit de  $(18 \pm 1)\mu m$  e uma grade de difração com dispersão recíproca de 6,4 nm/mm chegamos a uma resolução máxima de  $(0,115 \pm 0,006)nm$  ou  $(3,0 \pm 0,7)cm^{-1}$  para a região espectral do pico Stokes de primeira ordem.

Experimentalmente, medimos a resolução do sinal de saída do monocromador incidindo o laser de picossegundos no equipamento, varrendo em uma faixa de comprimento de onda ao redor do pico Stokes e medindo a intensidade do sinal de saída do monocromador na APD-Stokes. Com essas medidas criamos um gráfico de intensidade por comprimento de onda e medimos a largura a meia altura do pico formado, o valor obtido deve ser uma convolução da resolução do monocromador com a largura espectral do laser medida no espectrômetro.

Na medida realizada determinamos uma largura a meia altura do pico na saída do monocromador de  $(7 \pm 1)cm^{-1}$ , que é condizente com uma convolução da resolução calculada  $(3,0 \pm 0,7)cm^{-1}$  com a largura espectral do laser de picossegundos  $(5,6 \pm 0,6)cm^{-1}$  mostrada na figura 32. Assim, vamos adotar o valor calculado como o valor da resolução.

## 5 Resultados e discussão

Nesse capítulo iremos apresentar e discutir os resultados obtidos nos experimentos realizados comparando o uso de fontes de excitação com larguras temporais de pulso distintas, um com largura temporal de 130 femtossegundos e um com largura temporal de 5,5 picossegundos.

### 5.1 Espectros Raman

Os primeiros resultados experimentais que obtemos são os espectros Raman do diamante obtidos com os dois diferentes sistemas de laser. Na figura 32 são comparados os espectros Raman normalizados obtidos com o sistema de laser com largura temporal de femtossegundos (traço azul) e com o sistema de laser com largura temporal de picossegundos (traço vermelho).

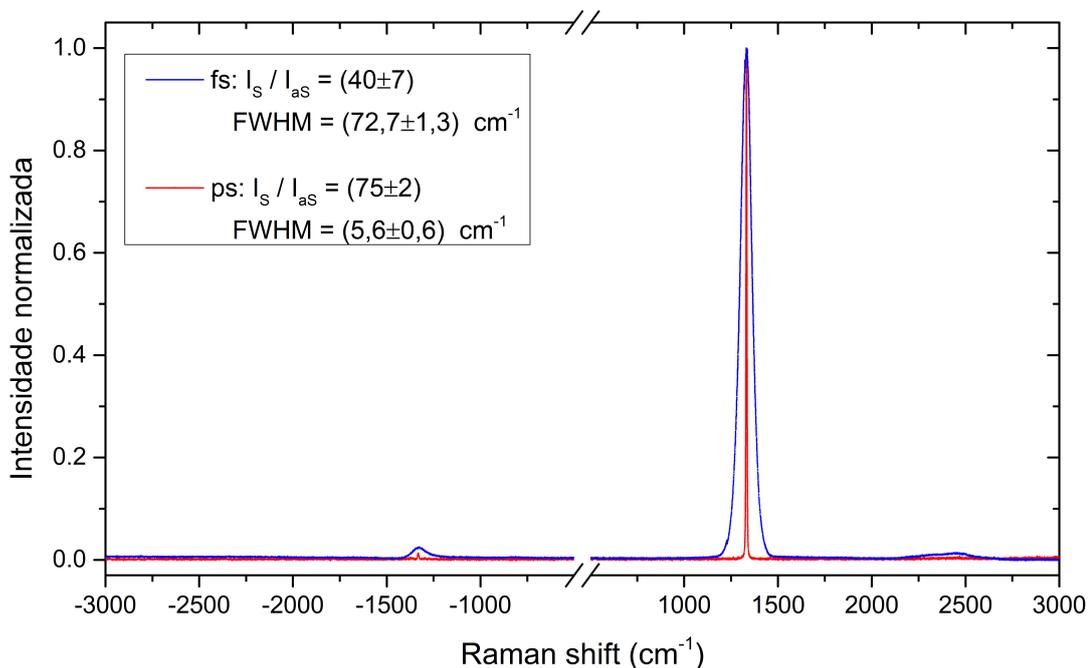


Figura 32 – Espectro Raman do diamante obtido com o laser de largura temporal de picossegundos (traço vermelho) e de largura temporal de femtossegundos (traço azul).

Na figura inserimos a informação da largura a meia altura (FWHM) do pico Stokes de primeira ordem. A largura do pico é uma convolução da largura espectral do laser com a largura de linha da vibração atômica, e essas larguras são resultados diretos das

relações de incerteza de Heisenberg [52], sendo relacionados ao tempo de vida do pulso do laser e ao tempo de vida do fônon, respectivamente. Como o tempo de vida do fônon é da ordem de picossegundos [16, 36, 37], teremos a largura de linha da vibração atômica da mesma ordem que a largura espectral do laser de picossegundos. Assim vamos adotar a largura a meia altura do pico sendo determinada: no laser de femtossegundos pela largura espectral do laser de excitação; no laser de picossegundos, por uma convolução da largura da vibração com a largura do laser.

Das relações de incerteza tiramos: Para o laser com pulso de femtossegundos tendo uma largura a meia altura de  $(72,7 \pm 1,3)cm^{-1}$  chegamos a um pulso de largura temporal mínima de  $(459 \pm 8)$  fs; E com o laser de picossegundos tendo uma largura a meia altura de  $(5,6 \pm 0,6)cm^{-1}$  tiramos uma largura temporal de pulso mínima de aproximadamente  $(5,9 \pm 0,6)$  ps. Esses valores obtidos são da ordem de grandeza esperada da largura temporal dos pulsos e a diferença numérica em relação ao valor esperado para o pulso de femtossegundos nós relacionamos à amostra de diamante, que gera dispersão e, conseqüentemente, gera um alargamento dos pulsos de excitação .

Na figura fica destacado também as razões de intensidade entre os picos de primeira ordem das componentes Stokes e anti-Stokes ( $I_S/I_{as}$ ). Essa razão entre as intensidades, quando não considerado o processo correlacionado Stokes-anti-Stokes, é proporcional ao termo dado na equação 2.35. Calculando esse valor para as condições dadas e corrigindo pela eficiência de detecção do processo, chegamos a um valor de 505, incompatível com os valores medidos.

Na referência [19], o processo correlacionado é considerado e uma curva do valor esperado da razão entre as intensidades por potência de excitação é obtida para uma amostra de diamante com um sistema de laser de pulso de femtossegundos. Considerando os mesmos parâmetros da referência e a potência de excitação utilizada aqui no experimento com o laser de femtossegundos ( $P_{fs} = 52mW$ ), o valor esperado teórico para a razão das intensidades seria 45. Esse valor é compatível com o valor medido. Essa análise não é feita com o laser de picossegundos já que a curva dada na referência [19] foi obtida com um sistema de laser com outra ordem de grandeza de largura temporal do feixe de excitação.

## 5.2 Comparação da eficiência de produção de pares correlacionados

Com o experimento usando filtros passa-banda, comparamos as intensidades de formação de pares correlacionados entre os dois sistemas de laser, como explicitada na subseção 4.5.2. Os histogramas obtidos desses experimentos estão expostos na figura 33 e foram obtidos com um o laser de excitação em  $\lambda_L = 785nm$  e com as potências indicadas na figura.

Na figura 33-a são comparados os histogramas obtidos com os dois lasers em um

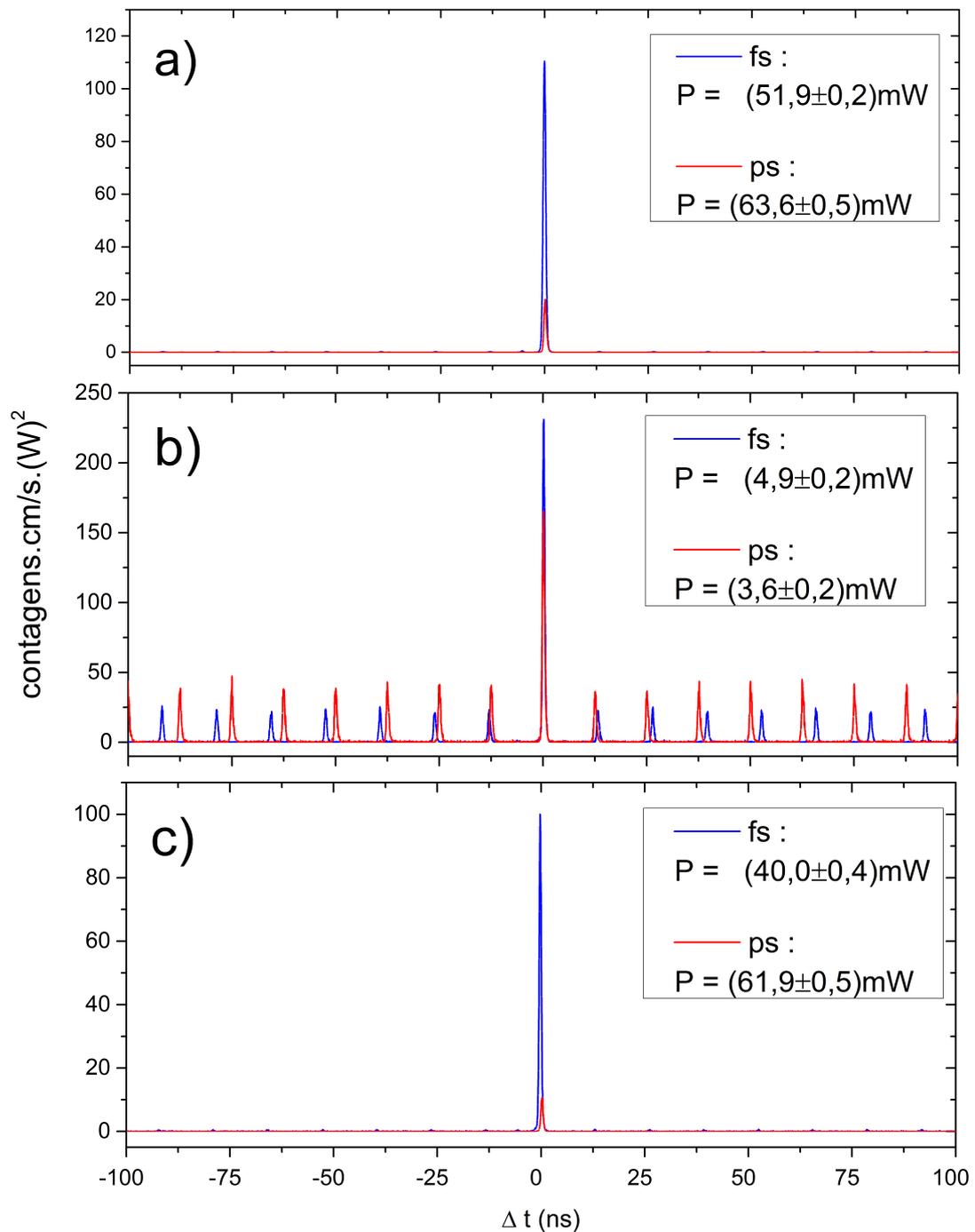


Figura 33 – Imagem de comparação entre os histogramas de contagens de detecção de pares correlacionados para os lasers de largura temporal de femtossegundos (traço azul) e picossegundos (traço vermelho) para as regiões de deslocamento Raman: a) antes do pico Raman ( $900 \text{ cm}^{-1}$ ); b) no pico ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) e; c) depois do pico ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ). Obtidas com o laser em  $\lambda_L = 785 \text{ nm}$  e potências indicadas na figura.

deslocamento Raman na região de  $900 \text{ cm}^{-1}$  (SaS virtual). Os filtros utilizados foram o FB-850/10 na APD-Stokes e o FB-730/10 na APD-anti-Stokes ambos da Edmund Optics. As contagens nas APD-Stokes se mantiveram em torno de  $(19,1 \pm 0,4) \text{ kHz}$  para o laser de

femtosssegundos e de  $(20,5 \pm 0,5)$ kHz para o laser de picosssegundos.

A figura 33-b mostra a comparação dos histogramas para um deslocamento Raman na região de  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , região do pico de primeira ordem do espalhamento Raman e de detecção do processo SaS real. Os filtros utilizados foram o FB-875/25 na APD-Stokes da Edmund Optics e o FF01-711/25 na APD-anti-Stokes ambos da Semrock. As contagens nas APD-Stokes se mantiveram próximas de  $(82,0 \pm 0,9)$ kHz para o laser de femtosssegundos e de  $(80,8 \pm 1,1)$ kHz para o laser de picosssegundos.

Por fim, na figura 33-c comparamos os histogramas obtidos em um deslocamento Raman próximo de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , região de detecção do processo SaS virtual. Os filtros utilizados foram o FB-910/10 da Edmund Optics na APD-Stokes e o FF01-690/8 da Semrock na APD-anti-Stokes. As contagens nas APD-Stokes se mantiveram em torno de  $(21,8 \pm 0,5)$ kHz para o laser de femtosssegundos e de  $(23,3 \pm 0,9)$ kHz para o laser de picosssegundos.

Os histogramas mostrados na figura 33 foram corrigidos pela eficiência de detecção do processo, pela potência de excitação ao quadrado, pela largura espectral da filtragem e pelo tempo de aquisição.

No histograma da figura 33-b observamos que os picos de coincidências acidentais ( $\Delta t \neq 0$ ) não coincidem e vão se afastando quanto maior o  $\Delta t$  e essa divergência é resultado direto da diferença de frequência de pulsação dos dois lasers, que é de 76 MHz para o laser de picosssegundos e 80 MHz para o laser de femtosssegundos. A diferença de intensidade observada entre essas coincidências acidentais é resultado da correção feita pela potência de excitação ao quadrado, sem essa correção esses valores foram observados com uma intensidade próxima, o que é esperado.

Com esse experimento conseguimos fazer a detecção do processo para os dois lasers em condições de medidas semelhantes, tal que podemos comparar a eficiência de formação de pares entre os dois lasers utilizados. Com os resultados obtidos observamos que nas três regiões de detecção a intensidade de pares correlacionados SaS foi maior com a utilização do laser de largura temporal de femtosssegundos, onde obtemos razões de intensidades máximas entre os lasers com valores de:  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} = 5,5$  para a região de  $900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} = 1,4$  para a região de  $1332 \text{ cm}^{-1}$ ; e  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} = 9,4$  para a região de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Assim podemos concluir que a eficiência de produção de pares SaS é maior com a utilização dessa largura temporal de pulso de excitação.

### 5.3 Espectro de formação de pares correlacionados SaS

No experimento que faz uso do monocromador para filtrar o sinal da componente Stokes, conseguimos fazer uma varredura quase contínua nas regiões adjacentes ao pico

de primeira ordem e, assim, montar um espectro de formação dos pares correlacionados SaS [15]. Nesse experimento de varredura conseguimos fazer uma comparação melhor da intensidade de formação dos pares correlacionados nas diferentes regiões do espectro Raman.

Os resultados dos experimentos de medição dos espectros de intensidade de formação dos pares correlacionados SaS para os dois sistemas de lasers utilizados estão demonstrados na figura 34.

Dos gráficos expostos na figura 34 observamos, em ambos, um mesmo comportamento qualitativo, com um pico de intensidade de formação de pares correlacionados coincidente com o pico Raman de primeira ordem e uma intensidade não nula de formação de pares correlacionados fora da região de ressonância, com uma assimetria constatada na formação de pares antes e depois do pico. Essa assimetria mostra uma maior formação de pares correlacionados na região anterior ao pico quando em comparação com a região depois do pico, com uma queda observada de aproximadamente metade das contagens para os dois sistemas de excitação. Essas características do espectro de intensidade de formação são condizentes com os dados apresentados na referência [44], medidas com comprimento de onda de excitação de  $\lambda_L = 633nm$  e largura temporal de pulso de 200 fs.

Diferente do observado no experimento com filtro passa-banda, a intensidade de formação de pares correlacionados na região ressonante do pico foi menor para o laser de femtossegundos que para o laser de picossegundos, apesar de as intensidades nas regiões fora de ressonância terem um comportamento contrário. Essa intensidade baixa para o laser de femtossegundos, na região do pico, nós associamos ao processo de filtragem no monocromador. Para fazer uma estimativa da perda de sinal no processo de filtragem, nós consideramos a resolução do monocromador de  $(3,0 \pm 0,7)cm^{-1}$  e consideramos as larguras espectrais dos lasers de  $(72,7 \pm 1,3)cm^{-1}$  para o laser de femtossegundos e  $(5,6 \pm 0,6)cm^{-1}$  para o laser de picossegundos. Como essas larguras espectrais são maiores que a resolução do monocromador, nós consideramos que a intensidade do pico será uma fração da intensidade real, com o fator de correção sendo dada pela razão entre a largura espectral do laser e a resolução do monocromador. Assim para o laser de picossegundos nós obtemos uma razão de 1,9, enquanto que para o laser de femtossegundos obtemos 24,2. Corrigindo as intensidades máximas observadas na figura 34 por esse fator de correção e pelo quadrado da potência de excitação, chegamos a um valor de  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} \approx 1,5$ , que é condizente com o valor observado de 1,4 no experimento com os filtros passa-banda.

Para as regiões de detecção do processo virtual as razões de intensidade observadas foram de  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} \approx 5,4$  para a região de deslocamento Raman de  $900 cm^{-1}$ ; e  $I_{SaS}^{fs}/I_{SaS}^{ps} \approx 8,1$  para a região de deslocamento Raman de  $1700 cm^{-1}$ . Esses valores medidos são compatíveis com os valores observados de 5,5 e 9,4 obtidos do experimento com filtros passa-banda.

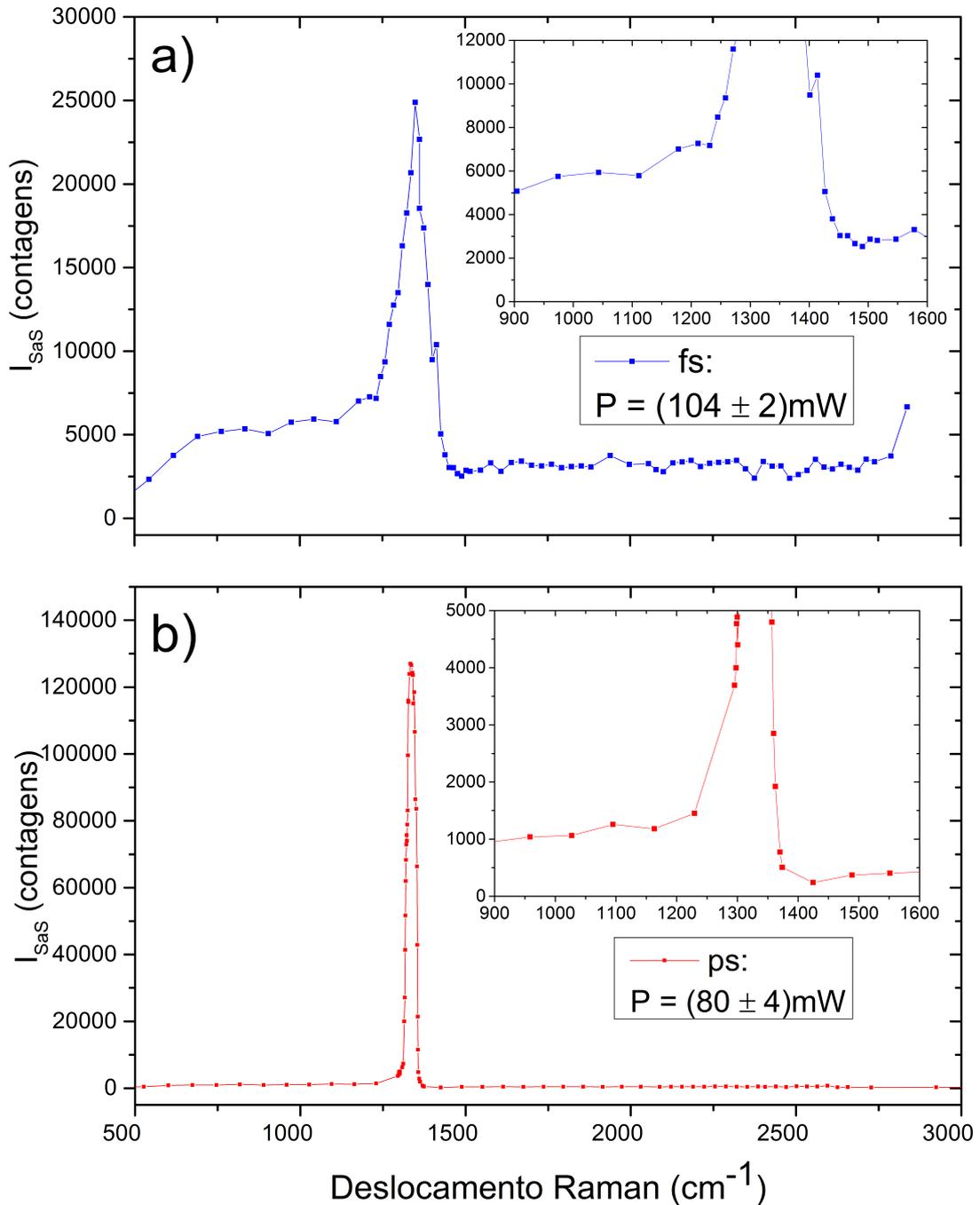


Figura 34 – Espectros de intensidade de formação de pares correlacionados por deslocamento Raman para: a) o laser de largura temporal de femtossegundos; b) o laser de largura temporal de picossegundos.

## 5.4 Espectro da função de correlação

Junto ao experimento de obtenção da intensidade de formação de pares correlacionados SaS, retiramos a informação do espectro da função de correlação normalizada de segunda ordem ( $g_{SaS}^{(2)}$ ) em função do deslocamento Raman. O resultado dessa análise está demonstrado na figura 35.

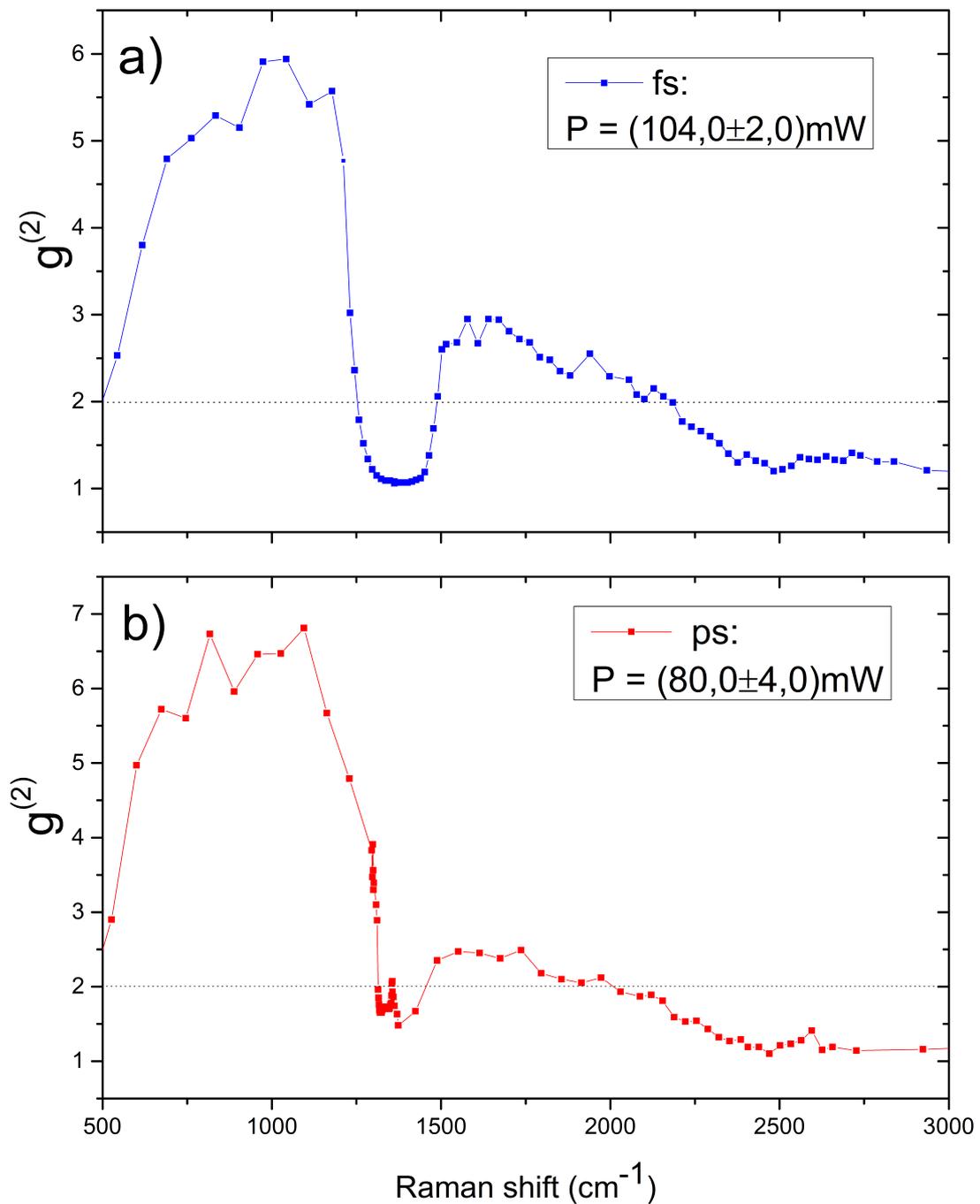


Figura 35 – Espectros da função de correlação normalizada de segunda ordem por deslocamento Raman para os lasers de largura temporal de: a) femtossegundos ; b) picossegundos.

Do espectro da função  $g_{S,aS}^{(2)}$  concluímos que há uma maior correlação na detecção de fótons na região antes do pico, no pico essa correlação cai drasticamente e volta a subir depois dessa região. Essa queda forte é explicada pelo grande número de fótons gerados no processo convencional do espalhamento Raman que acaba por encobrir a correlação na detecção dos fótons formados no processo correlacionado SaS.

## 6 Conclusões e perspectivas futuras

Nesse trabalho estudamos a formação de pares correlacionados Stokes-anti-Stokes em uma amostra de diamante comparando a utilização como fonte de excitação dois lasers pulsados com larguras temporais de pulso diferentes, um com 130 femtossegundos e outro com 5,5 picossegundos. Foram realizados dois experimentos para fazer essa comparação: um experimento com a filtragem de sinal sendo feita com filtros passa-banda em pontos de deslocamento Raman específicos; E um experimento utilizando um monocromador para realizar a filtragem do sinal.

Com os resultados obtidos, apresentados no capítulo anterior, conseguimos comparar e demonstrar que a formação dos pares correlacionados SaS é mais eficiente com a excitação de largura temporal de femtossegundos, o que é esperado em um processo óptico não-linear, já que a densidade de energia nesse pulso é maior.

Confirmamos também nas medidas realizadas a assimetria na formação de pares entre as regiões de deslocamento Raman maior e menor que o pico, em acordo com as medidas realizadas anteriormente [15]. Essa assimetria foi observada com os dois sistemas de excitação e não é prevista pela teoria corrente [13, 19], até o momento essa assimetria ainda permanece sem explicação teórica.

Como perspectivas futuras para o projeto, nós esperamos chegar a uma explanação teórica que esclareça essa assimetria observada e procuramos explorar mais as propriedades físicas do fenômeno, como a correlação em polarização dos pares SaS, o comportamento do fenômeno a baixas temperaturas, entre outros.

A intrigante e ainda obscura física por trás do fenômeno de formação dos pares correlacionados SaS nos motiva a continuar trabalhando no projeto e esclarecendo o fenômeno.

# Referências

- [1] RAMAN, C. V. e K. S. KRISHNAN: *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121(3048):501–502, Mar 1928, ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/121501c0>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 11.
- [2] Jorio, Ado, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito e Gene Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 11.
- [3] Ferraro, John R: *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 11.
- [4] Long, Derek Albert e DA Long: *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, volume 8. Wiley Chichester, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 11.
- [5] Klyshko, D: *Correlation between the Stokes and anti-Stokes components in inelastic scattering of light*. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7:755, junho 1977. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 30.
- [6] Riedinger, Ralf, Sungkun Hong, Richard A Norte, Joshua A Slater, Juying Shang, Alexander G Krause, Vikas Anant, Markus Aspelmeyer e Simon Gröblacher: *Non-classical correlations between single photons and phonons from a mechanical oscillator*. Nature, 530(7590):313–316, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 35.
- [7] Balić, Vlatko, Danielle A Braje, Pavel Kolchin, GY Yin e Stephen E Harris: *Generation of paired photons with controllable waveforms*. Physical review letters, 94(18):183601, 2005. Citado na página 9.
- [8] Jorio, Ado, Mark Kasperczyk, Nick Clark, Elke Neu, Patrick Maletinsky, Aravind Vijayaraghavan e Lukas Novotny: *Optical-phonon resonances with saddle-point excitons in twisted-bilayer graphene*. Nano letters, 14(10):5687–5692, 2014. Citado na página 9.
- [9] Kasperczyk, Mark, Ado Jorio, Elke Neu, Patrick Maletinsky e Lukas Novotny: *Stokes-anti-Stokes correlations in diamond*. Optics letters, 40(10):2393–2396, 2015. Citado na página 9.
- [10] Duan, L M, Mikhail D Lukin, J Ignacio Cirac e Peter Zoller: *Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics*. Nature, 414(6862):413–418, 2001. Citado na página 9.

- [11] Reim, KF, P Michelberger, KC Lee, J Nunn, NK Langford e IA Walmsley: *Single-photon-level quantum memory at room temperature*. Physical Review Letters, 107(5):053603, 2011. Citado na página 9.
- [12] England, DG, PJ Bustard, J Nunn, R Lausten e BJ Sussman: *From photons to phonons and back: A THz optical memory in diamond*. Physical review letters, 111(24):243601, 2013. Citado na página 9.
- [13] Saraiva, André, Filomeno S de Aguiar Júnior, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Carlos H Monken, Marcelo F Santos, Belita Koiller e Ado Jorio: *Photonic counterparts of cooper pairs*. Physical review letters, 119(19):193603, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 9, 35, 36, 38, 39, 40, 41 e 67.
- [14] Bardeen, John, Leon N Cooper e J Robert Schrieffer: *Microscopic theory of superconductivity*. Physical Review, 106(1):162, 1957. Citado na página 9.
- [15] Júnior, Filomeno, Andre Saraiva, Marcelo Santos, Belita Koiller, Reinaldo Souza, Arthur Pena, Raigna Silva, Carlos Monken e Ado Jorio: *Stokes–anti-Stokes correlated photon properties akin to photonic Cooper pairs*. Physical Review B, 99:100503, março 2019. Citado 5 vezes nas páginas 9, 10, 31, 64 e 67.
- [16] Júnior, Filomeno S. de Aguiar, Marcelo F. Santos, Carlos H. Monken e Ado Jorio: *Lifetime and polarization for real and virtual correlated Stokes-anti-Stokes Raman scattering in diamond*. Phys. Rev. Research, 2:013084, Jan 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.013084>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 34 e 61.
- [17] Leroy, Claude e Pier Giorgio Rancoita: *Principles of radiation interaction in matter and detection*. World Scientific, 2011. Citado na página 11.
- [18] Foerster, T. von e R. J. Glauber: *Quantum Theory of Light Propagation in Amplifying Media*. Phys. Rev. A, 3:1484–1511, Apr 1971. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.3.1484>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 22.
- [19] Parra-Murillo, Carlos A, Marcelo F Santos, Carlos H Monken e Ado Jorio: *Stokes–anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the bose-einstein population function*. Physical Review B, 93(12):125141, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 16, 22, 23, 24, 38, 61 e 67.
- [20] Ballentine, Leslie E: *Quantum mechanics: a modern development*. World Scientific Publishing Company, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 22, 32, 34 e 35.
- [21] Garrison, John e Raymond Chiao: *Quantum optics*. OUP Oxford, 2008. Citado na página 22.

- [22] Berciaud, Stéphane, Melinda Y Han, Kin Fai Mak, Louis E Brus, Philip Kim e Tony F Heinz: *Electron and optical phonon temperatures in electrically biased graphene*. Physical review letters, 104(22):227401, 2010. Citado na página 24.
- [23] Faugeras, Clement, Blaise Faugeras, Milan Orlita, Marek Potemski, Rahul R Nair e AK Geim: *Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry*. ACS nano, 4(4):1889–1892, 2010. Citado na página 24.
- [24] Nayar, P. G. N.: *The lattice and electronic spectrum of diamond*. Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A, 15(5):293–309, May 1942, ISSN 0370-0089. <https://doi.org/10.1007/BF03046022>. Citado na página 25.
- [25] BRAGG, W. H. e W. L. BRAGG: *The Structure of the Diamond*. Nature, 91(2283):557–557, Jul 1913, ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/091557a0>. Citado na página 25.
- [26] Yager, Kevin: *Lattice:Diamond*, 2016. <http://gisaxs.com/index.php?title=Lattice:Diamond&action=info>. Citado na página 25.
- [27] Wikipedia contributors: *Brillouin zone* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Brillouin\\_zone&oldid=1086734364](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Brillouin_zone&oldid=1086734364), 2022. [Online; accessed 09-Feb-2022]. Citado na página 26.
- [28] Peter, YU e Manuel Cardona: *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010. Citado na página 26.
- [29] Burns, G, AM Glazer e Alexei A Maradudin: *Space groups for solid state scientists*. Physics Today, 32(7):51, 1979. Citado na página 26.
- [30] Donohue, Jerry: *Structures of the Elements*. 1974. Citado na página 26.
- [31] Fong, CY e Barry M Klein: *Electronic and vibrational properties of bulk diamond*. Em *Diamond: electronic properties and applications*, páginas 1–29. Springer, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 28.
- [32] Solin, SA e AK Ramdas: *Raman spectrum of diamond*. Physical Review B, 1(4):1687, 1970. Citado na página 28.
- [33] Smith, Helen MJ: *The theory of the vibrations and the Raman spectrum of the diamond lattice*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 241(829):105–145, 1948. Citado na página 28.
- [34] Loudon, Rodney: *Theory of the first-order Raman effect in crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 275(1361):218–232, 1963. Citado na página 31.

- [35] Júnior, Filomeno S. de Aguiar: *Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes : o equivalente fotônico dos pares de Cooper*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2020. Citado na página 31.
- [36] Lee, KC, Benjamin J Sussman, J Nunn, VO Lorenz, K Reim, D Jaksch, IA Walmsley, P Spizzirri e S Prawer: *Comparing phonon dephasing lifetimes in diamond using transient coherent ultrafast phonon spectroscopy*. *Diamond and related materials*, 19(10):1289–1295, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 61.
- [37] Nakamura, Kazutaka G, Kazuma Ohya, Hiroshi Takahashi, Tetsuya Tsuruta, Hiroya Sasaki, Shin ichi Uozumi, Katsura Norimatsu, Masahiro Kitajima, Yutaka Shikano e Yosuke Kayanuma: *Spectrally resolved detection in transient-reflectivity measurements of coherent optical phonons in diamond*. *Physical Review B*, 94(2):024303, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 61.
- [38] Glauber, Roy J: *Photon correlations*. *Physical Review Letters*, 10(3):84, 1963. Citado na página 34.
- [39] Glauber, Roy J: *Coherent and incoherent states of the radiation field*. *Physical Review*, 131(6):2766, 1963. Citado na página 34.
- [40] Glauber, Roy J: *The quantum theory of optical coherence*. *Physical Review*, 130(6):2529, 1963. Citado na página 34.
- [41] Lee, KC, BJ Sussman, MR Sprague, P Michelberger, KF Reim, J Nunn, NK Langford, PJ Bustard, D Jaksch e IA Walmsley: *Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond*. *Nature Photonics*, 6(1):41–44, 2012. Citado na página 35.
- [42] Kasperczyk, Mark, Filomeno S de Aguiar Júnior, Cassiano Rabelo, Andre Saraiva, Marcelo F Santos, Lukas Novotny e Ado Jorio: *Temporal quantum correlations in inelastic light scattering from water*. *Physical review letters*, 117(24):243603, 2016. Citado na página 35.
- [43] Bardeen, John, Leon N Cooper e J Robert Schrieffer: *Microscopic theory of superconductivity*. *Physical Review*, 106(1):162, 1957. Citado na página 35.
- [44] Aguiar Júnior, Filomeno S de, André Saraiva, Marcelo F Santos, Belita Koiller, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Raigna A Silva, Carlos H Monken e Ado Jorio: *Stokes–anti-Stokes correlated photon properties akin to photonic Cooper pairs*. *Physical Review B*, 99(10):100503, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 64.
- [45] Kramers, Hendrik Antoon: *Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux*. *Proc. Acad. Amst*, 33(6), 1930. Citado na página 39.

- 
- [46] Coherent, Santa Clara, CA - USA: *Operator's Manual: The Coherent Mira Optima 900-F Laser*, 2004. Citado na página 44.
- [47] APE, Berlim, Alemanha: *picoEMERALD: User Manual*, 2011. Citado na página 44.
- [48] Newport Corporation, Irvine, CA. EUA: *User's Manual: Cornerstone<sup>TM</sup> 260*, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 48, 49, 58 e 59.
- [49] Excelitas Technologies, Quebec, Canada: *Datasheet family SPCM-AQRH*, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 51.
- [50] Excelitas Technologies, Fremont, Canada: *Avalanche Photodiode: a User Guide.*, 2011. Citado na página 50.
- [51] PicoQuant, Berlim, Alemanha: *Pico Harp 300: User's Manual and Technical Data*, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- [52] Heisenberg, Werner, John A Wheeler e Wojek H Zurek: *Quantum theory and measurement*. *Zeitschrift für Physik*, 43:172–198, 1983. Citado na página 61.