

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Diego Sier de Faria

**O ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO E
DO DESLOCAMENTO RAMAN NO ESPALHAMENTO
STOKES E ANTI-STOKES CORRELACIONADO NO
DIAMANTE**

Belo Horizonte
2024

Diego Sier de Faria

**O ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DA POLARIZAÇÃO E
DO DESLOCAMENTO RAMAN NO ESPALHAMENTO
STOKES E ANTI-STOKES CORRELACIONADO NO
DIAMANTE.**

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

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F224e Faria, Diego Sier de.
O estudo da dependência da polarização e do deslocamento Raman no espalhamento Stokes e anti-Stokes correlacionado no diamante / Diego Sier de Faria. – 2024.
113 f. : il.

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 105-111.

1. Espalhamento (Física). 2. Óptica quântica. 3. Óptica não-linear.
3. Diamante. I. Título. II. Vasconcelos, Ado Jorio de. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 530.145 (043)



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**O estudo da dependência da polarização e do deslocamento Raman no espalhamento Stokes e anti-Stokes correlacionado no diamante**”, de autoria de **DIÊGO SIER DE FARIA**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em nove de agosto de 2024.

Belo Horizonte, 09 de agosto de 2024.

Prof. Ado Jorio de Vasconcelos
Orientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Profa. Ana Maria de Paula
Departamento de Física/UFMG

Prof. Pablo Lima Saldanha
Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Professor do Magistério Superior**, em 12/08/2024, às 15:52, 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 **Ana Maria de Paula, Professora do Magistério Superior**, em 12/08/2024, às 17:32, 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 **Pablo Lima Saldanha, Professor(a)**, em 14/08/2024, às 08:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3455403** e o código CRC **E24876E8**.

*Em memória de meus avós
Hilda Alves de Araújo Nazário e
João Lopes de Faria.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Cinara e Vinícius pelos ensinamentos de vida, carinho e apoio em todos os momentos, sejam eles fáceis ou difíceis. Por me inspirarem a ser a melhor versão de mim que se espelha neles.

À minha irmã Isabelle, por todo o carinho e inspiração que ela me passa ao longo de toda a vida. Sua presença em meus dias me ensina a ver o mundo de forma diferente a cada momento.

Aos meus avós Onil, Hilda e João, que infelizmente não estão mais fisicamente entre nós, mas cujas memórias aquecem fortemente nossos corações. Agradeço também à minha Vó Lu (Lourdes) por todo o carinho, amor, piadas e capelettis. Nenhum neto é capaz de expressar tamanha felicidade por ter a senhora em nossas vidas.

À minha namorada Bruna, por me amparar em todas as decisões tomadas em vários âmbitos da vida. Tão curta é a vida que não cabe nos planos que desejo realizar ao seu lado, pois você faz do mundo um lugar melhor.

Aos meus tios e tias, Adelaide, Boares, Eduardo, Juliana, Hildete, Maurício, Renato, Sílvia, Washington, Wanderlei, em especial meus padrinhos Cláudia e Helvécio. Todos sempre tiveram tanto carinho para comigo ao longo de toda a vida e principalmente nos momentos difíceis de perdas em nossas famílias.

À Tia Nem (Onilde), que como segunda mãe sempre cuidou de mim com muito amor e a quem devo eterna gratidão.

Aos meus amigos/irmãos do Crazy Crazy, Gabriel, Gabriel Saturnino, Guilherme, Gustavo, Vitor, Victor Ximenes, Matheus, Sávio, Thairon, Yuri, suas companhias ao longo dos anos tornam a vida mais feliz e leve.

À minha amiga Dayanne que me acompanha falando sobre Física e sobre a vida há anos.

Aos amigos Ancelmo, Bianca, Felipe, Henrique, Larissa, Matheus Araújo, Marina e Rafaela pelo companheirismo e carinho.

Ao meu orientador Ado Jorio, o qual sempre nutri admiração pelo excelente professor e pesquisador desde o momento em que o conheci em uma palestra para a turma de calouros de Física, da qual eu fazia parte. E ao longo do tempo em que trabalho com ele, o admiro ainda mais por ser uma pessoa de caráter íntegro e generoso.

A toda competente equipe do LABNs, André, Augusto, Bianca, Catarina, Cassiano, Danilo, Deybson, Douglas, Fred, Gustavo, Hudson, Joás, Matheus, Rafael Nadas, Renan,

Márcia, Maria Alice, Menescal, Rafael Rojas, Gabriella, Vitor Monken, Vitor Augusto, Willyan, e em especial à Jane, por me ajudar a entrar no laboratório.

Aos professores Carlos Monken, Luiz Gustavo e Leandro Malard, pela competência como professores, pesquisadores e gestores de um grupo amplo e talentoso como o do LABNs.

À equipe SaS, Lucas, Raul, Tiago e Paula, por compartilharem comigo todo o conhecimento sobre essa física tão bonita do SaS.

A todos os professores do departamento, em especial ao Bira e Lucas Wardil, com quem tive o prazer de trabalhar na monitoria de Fundamentos de Eletromagnetismo, e ao professor Nelson pela amizade e discussões sobre física ao longo da graduação e mestrado.

Ao Filipe, pela amizade e pela orientação de monografia que me preparou para encarar a vida acadêmica do mestrado.

Aos amigos Gabriel Rabelo, com quem tive o privilégio de formar junto no ensino médio e terei a feliz coincidência da vida de tê-lo como colega no programa de pós-graduação em Física da UFMG, e ao professor e amigo Enderson, que desde 2017 me ensina lições sobre física e vida.

Aos colegas da 3080, Joãozinho e Paulinho, que me acolheram ao entrar no gabinete e por proporcionarem momentos de diversão e descontração ao longo do mestrado. E a todos os amigos que encontrei na minha caminhada na Pós-Graduação e graduação em Física UFMG, Antônio, Breno, Débora, Fernando, Guilherme, João Lucas, Julia, Hyago, Mateus Cardoso, Titu (Túlio), Sabrina, Samuel Mol e ao José, que infelizmente não está entre nós, mas que todos sentimos falta.

A todo o departamento de Física da UFMG pelo excelente trabalho em garantir o desenvolvimento da pesquisa e ensino na instituição, em especial à Ana Luiza e Marília da Secretaria da Pós-Graduação em Física.

Às agências de fomento FINEP, FAPEMIG, por financiar a infraestrutura utilizada para a execução do experimento, e ao CNPq por financiar minha bolsa.

RESUMO

A presente dissertação consiste em uma investigação detalhada sobre a assimetria na formação de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados antes e após a região de ressonância em uma amostra de diamante. A análise empreendida neste estudo fundamenta-se na dependência da polarização e frequência, aliada a duas orientações cristalográficas distintas da amostra, visando explorar as características físicas dessa assimetria. Primeiramente, são apresentadas as propriedades físicas e estruturais do diamante. Subsequentemente, o fenômeno físico em estudo é abordado, partindo do espalhamento Raman descorrelacionado até alcançar o Raman correlacionado. Na sequência, descreve-se o aparato experimental empregado para medir as quantidades físicas almejadas. Posteriormente, são discutidos os resultados obtidos. Finalmente, a seção de conclusão oferece uma análise sucinta e geral sobre os resultados experimentais, os quais indicam que o espalhamento Raman correlacionado Stokes e anti-Stokes constitui um tipo específico de mistura de quatro ondas. Esta mistura de quatro ondas pode ser desmembrada em uma parte ressonante e outra não ressonante, fornecendo uma explicação adequada para a questão da assimetria.

Palavras-chave: Raman; Correlacionado; Stokes; Anti-Stokes; Mistura de quatro ondas; Ressonante; Óptica quântica; Óptica não linear

ABSTRACT

The present dissertation entails a detailed investigation into the asymmetry in the formation of correlated Stokes and anti-Stokes photon pairs before and after the resonance region in a diamond sample. The analysis undertaken in this study is based on the dependence on polarization and frequency, combined with two distinct crystallographic orientations of the sample, aiming to explore the physical characteristics of this asymmetry. Initially, the physical and structural properties of diamond are presented. Subsequently, the physical phenomenon under study is addressed, starting from uncorrelated Raman scattering to correlated Raman scattering. Following this, the experimental apparatus used to measure the desired physical quantities is described. The results obtained are then discussed. Finally, the conclusion section provides a concise and general analysis of the experimental results, which indicate that correlated Stokes and anti-Stokes Raman scattering constitutes a specific type of four-wave mixing. This four-wave mixing can be divided into a resonant part and a non-resonant part, providing an adequate explanation for the asymmetry issue.

Keywords: Raman; Correlated; Stokes; Anti-Stokes; Four-wave mixing; Quantum optics; Non-linear optics

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Imagens da ligação dos carbonos e célula unitária do diamante.	16
Figura 2 – Imagens da rede de Bravais e vetores primitivos da rede, ambos do diamante.	16
Figura 3 – Primeira Zona de Brillouin do diamante.	17
Figura 4 – Ilustração dos de vibração da célula unitária para a estrutura do diamante.	20
Figura 5 – Dispersão de fônons do diamante.	22
Figura 6 – Dispersão de elétrons do diamante.	24
Figura 7 – Ilustração de um espectro Raman evidenciando os picos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	28
Figura 8 – Diagrama de Feynman do processo de espalhamento Raman.	31
Figura 9 – Diagrama de energia para o processo Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. . .	32
Figura 10 – Ilustração de um espectro Raman utilizando o conceito de distribuição de Bose-Einstein.	34
Figura 11 – Comportamento da susceptibilidade de terceira ordem em função da frequência.	40
Figura 12 – Diagrama duplo de Feynman para geração de mistura de quatro ondas.	44
Figura 13 – Ilustração da interação luz-matéria no espalhamento a) CARS b) SaS. .	46
Figura 14 – Diagramas de energia para o processo eletrônico não ressonante e para o processo Raman dentro e fora da região de ressonância.	47
Figura 15 – Diagrama de Feynman para o processo Raman descorrelacionado e correlacionado.	52
Figura 16 – Espectro da intensidade de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$).	54
Figura 17 – Histograma de pares de fótons correlacionados Stokes e anti-Stokes no decano.	58
Figura 18 – Histogramas de pares de fótons correlacionados para o diamante. . . .	59
Figura 19 – Histogramas de pares de fótons correlacionados Stokes e anti-Stokes para diferentes orientação cristalográficas do diamante.	61
Figura 20 – Ilustrações da excitação e medidas da amostra de diamante utilizada. .	68
Figura 21 – Ilustrações dos tipos de orientações cristalográficas do diamante em relação à polarização do laser.	69
Figura 22 – Espectros Raman do diamante obtidos através do espectrômetro. . . .	71
Figura 23 – Representação da atuação do conjunto placa de meia onda e divisor de feixes polarizados.	73

Figura 24 – Ilustração do motor de passo utilizado para rotacionar as placas de meia onda.	73
Figura 25 – Ilustrações do APD utilizado no experimento e da estrutura "reach-through" utilizada pelo APD.	74
Figura 26 – Imagem do correlacionador PicoHarp 300.	75
Figura 27 – Modelo esquemático do tratamento utilizado pelo correlacionador PicoHarp 300.	76
Figura 28 – Esquema de detecção dos pulsos Stokes e anti-Stokes pelos APD's. . . .	77
Figura 29 – Típico histograma de uma medida de correlação evidenciando as contagens acidentais, contagens em coincidência e contagens SaS correlacionadas.	78
Figura 30 – Ilustração dos histogramas ilustrando a metodologia de integração dos picos de detecção de fótons.	79
Figura 31 – Setup experimental do experimento de correlação temporal utilizando filtros para selecionar a região espectral desejada.	80
Figura 32 – Setup experimental do experimento de correlação temporal utilizando filtros no ramo anti-Stokes e um monocromador no ramo Stokes para selecionar a região espectral desejada.	81
Figura 33 – Ilustração da região espectral selecionada pelos filtros passa banda na região da detecção dos fótons anti-Stokes.	81
Figura 34 – Ilustrações do monocromador utilizado no experimento e da pirâmide de aceitabilidade e projeção na grade de difração.	82
Figura 35 – Eficiência dos elementos ópticos utilizados no experimento em função do deslocamento Raman.	84
Figura 36 – Produto das eficiências dos elementos óptico e gráficos das relações de potências aferidas durante a realização do experimento.	85
Figura 37 – Histograma de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) e descorrelacionados ($\bar{I}_{SaS}(\Delta \neq 0)$).	87
Figura 38 – Histograma de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$)	89
Figura 39 – Histogramas da função de correlação de segunda ordem para os fótons Stokes e anti-Stokes	91
Figura 40 – Espectros das linhas de base retirada dos histogramas de correlação . .	93
Figura 41 – Espectro das intensidade de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) e descorrelacionados ($\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$).	94
Figura 42 – Espectros das intensidades de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$).	98
Figura 43 – Gráficos relatando o comportamento das partes reais e imaginárias da função de susceptibilidade eletrônica de terceira ordem.	101

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	DISCUSSÃO TEÓRICA	15
2.1	Diamante	15
2.1.1	Estrutura cristalográfica	15
2.1.2	Teoria de Grupo	17
2.1.2.1	Grupo de ponto do diamante	18
2.1.2.2	Grupo de espaço do diamante	21
2.1.3	Dispersão de fônons	21
2.1.4	Estrutura eletrônica	23
2.2	Descrição do fenômeno	25
2.2.1	Polarização de primeira ordem	27
2.2.1.1	Descrição semi-clássica do Raman	29
2.2.1.2	Descrição quântica do espalhamento Raman	35
2.2.2	Polarização de terceira ordem	37
2.2.2.1	Descrição Semi-Clássica	41
2.2.3	Espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes	47
2.2.3.1	Correlação entre os campos Stokes e anti-Stokes	47
2.2.3.2	Características gerais do SaS	51
2.2.3.3	Dependência do deslocamento Raman	53
2.2.3.4	Dependência da polarização	58
2.2.3.5	Novo modelo para descrição do espalhamento SaS	62
3	APARATO EXPERIMENTAL	66
3.1	Excitação da amostra	66
3.1.1	Laser	66
3.1.2	Iluminação da amostra	68
3.2	Espectro Raman pelo espectrômetro	69
3.3	Correlação temporal Raman	71
3.3.1	Seleção de polarização	72
3.3.2	Detector	73
3.3.3	Correlacionador	74
3.3.4	Histograma	75
3.3.5	Seleção por filtros	77
3.3.6	Seleção pelo monocromador	79

3.4	Tratamento de Eficiência	83
4	RESULTADOS	86
4.1	Experimento com filtros	86
4.2	Experimento com monocromador	92
5	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICES	112
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS	113
A.1	Artigos publicados em revistas científicas	113
A.2	Resumos de trabalho em conferência	113
A.3	Prêmios	113

1 Introdução

A interação radiação-matéria é motivo de investigação devido à grande variedade de propriedades físicas que podem ser estudadas por meio de técnicas que exploram essa interação. Desde o primeiro estudo feito por *Chandrasekhara Venkata Raman* [1], o espalhamento inelástico da luz tem sido utilizado para compreender características físicas e estruturais de um material de interesse. Esse tipo de espalhamento envolve a absorção de um fóton pela amostra, proveniente de uma fonte de excitação, geralmente um laser. A amostra pode responder a essa interação de duas maneiras: ela pode absorver parte da energia do fóton por meio de vibrações em sua rede cristalina, resultando no espalhamento inelástico Stokes; ou pode transferir parte da energia de vibração da rede para o fóton, gerando o espalhamento anti-Stokes. A partir da quantização da energia, o quanta de vibração é denominado de fônon e pode ser compreendido como uma quasepartícula.

O efeito Raman pode resultar em um fenômeno conhecido como espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes (SaS), no qual o mesmo fônon gerado pelo processo Stokes é utilizado para a geração do processo anti-Stokes. Esse tipo de interação foi inicialmente proposto por *Klyshko* [2] e tem sido estudado nos últimos anos em vários meios transparentes [3–5], mas preferencialmente em amostras de diamante [6–9]. Visto que esse tipo de espalhamento provém de características quânticas da matéria e da radiação, o estudo dele tem resultado na exploração de diversas propriedades interessantes como a analogia fotônica desse processo com os Pares de Cooper da teoria BCS [6]; Violação da desigualdade de Bell, confirmando o emaranhamento em polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes [9] e interpretação do fenômeno como uma mistura de quatro ondas, na qual dois fótons provindos do laser geram o par de fótons Stokes e anti-Stokes.

Em um dos experimentos executados para explorar o fenômeno SaS, foi observado no diamante uma assimetria em relação às contagens de coincidência de fótons Stokes e anti-Stokes, antes e após o pico de ressonância do espalhamento Raman no diamante [6]. Além disso, a seleção de polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes influencia na intensidade de contagens SaS [10].

Os resultados experimentais estudados nesse trabalho demonstram que ao combinar a seleção de polarização com a orientação cristalográfica do diamante, foi observada uma separação do SaS em uma mistura de quatro ondas ressonante assistida por um fônon e uma mistura de quatro ondas eletrônica não ressonante ao longo de uma região espectral entre 895 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} . A partir disso, realiza-se a conexão do fenômeno com a análise do tensor de susceptibilidade eletrônica da amostra de interesse, permitindo uma nova abordagem que visa esclarecer a assimetria nos valores de contagens de fótons Stokes

e anti-Stokes correlacionados relatado na literatura [6,7]. Ademais, tendo em vista que o estudo desse tensor possibilita a caracterização do material analisado, os dados obtidos nessa dissertação indicam um promissor caminho do uso da técnica SaS para esse tipo de investigação.

Para estudar o caráter teórico do comportamento das curvas espectrais obtidas no experimento, foi realizado um ajuste dos dados através de uma equação que considera a susceptibilidade de terceira ordem com uma parte ressonante e outra não ressonante. Por meio desse ajuste, foi possível quantificar os efeitos.

Para discutir de forma fundamentada todo este desenvolvimento, essa dissertação está dividida em quatro capítulos: A primeira é uma descrição teórica do fenômeno estudado (capítulo 2); A segunda é uma descrição detalhada da metodologia experimental estudada (capítulo 3); A terceira é a discussão dos resultados experimentais obtidos nessa dissertação (capítulo 4) e a última seção é uma conclusão sobre o trabalho efetuado e uma breve exposição sobre os panoramas futuros para estudos sobre o fenômeno SaS (capítulo 5).

2 Discussão teórica

A compreensão teórica do fenômeno estudado é importante para guiar os passos experimentais. Visando um bom entendimento sobre a técnica utilizada nesse trabalho, esse capítulo será dedicado a uma exploração dos seguintes tópicos: Elucidação das características cristalográficas, eletrônicas e ópticas do diamante; Descrição do espalhamento Raman e Discussão do espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes.

2.1 Diamante

Compreender as características estruturais do cristal utilizado no experimento é de grande valia para elaboração de um experimento e compreensão dos resultados obtidos nas medidas laboratoriais. Portanto, essa seção do trabalho se dedica em elucidar a estrutura cristalográfica do diamante, qual grupo de ponto e grupo de espaço que esse material pertence e sua distribuição de fônons.

2.1.1 Estrutura cristalográfica

A estrutura cristalina do diamante foi primeiramente estudada por *Bragg* [11] através da utilização de raios-x, que permitiram-lhe identificar uma estrutura simples composta por carbonos. Nessa estrutura, os elétrons de valência de cada carbono possuem hibridização sp^3 . Como resultado, cada átomo de carbono se liga a outros quatro átomos de carbono, igualmente espaçados, por meio de ligações covalentes σ , que formam ângulos de 109° entre si, resultando em uma geometria tetraédrica (Figura 1-a).

Para a construção da rede de Bravais do diamante, utiliza-se como base dois carbonos, um na origem e outro deslocado por $a_0(1/4, 1/4, 1/4)$. O parâmetro de rede (a_0) foi determinado pela primeira vez por [12], porém a União Internacional de Cristalografia (IUCr) utiliza o valor de $a_0 = (3.56703 \pm 0.00010)\text{Å}$, determinado por [13]¹. Por meio dessa base obtêm-se a célula unitária do diamante, a qual pode ser vista como sendo uma interpenetração de duas redes cúbicas de face centrada (FCC) deslocadas por $a_0(1/4, 1/4, 1/4)$ uma da outra (Figura 1-b).

A rede de Bravais da Figura 2-a) é a ilustração mais comum de se encontrar na literatura, pois permite a visualização explícita da rede FCC. Já na Figura 2.1-b é possível

¹ O valor de parâmetro de rede utilizado pela IUCr possui uma pequena variação em relação ao primeiro valor documentado na literatura. Recentemente, o estudo de [14] demonstrou um valor de $(3.567095 \pm 0.000017\text{Å})$ para a_0 , o qual é maior do que o utilizado pela IUCr.

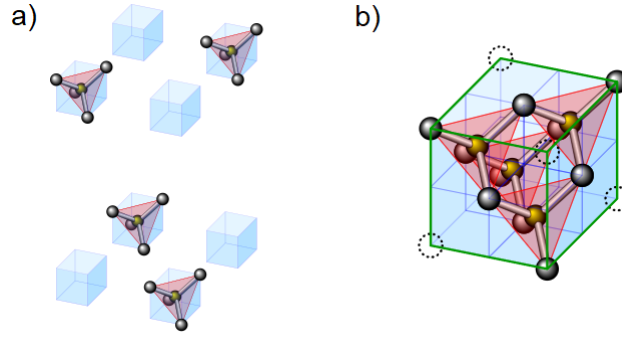


Figura 1 – a) Ligação tetraédrica dos carbonos constituintes da célula unitária do diamante. b) Célula unitária do diamante sinalizando as ligações tetraédricas do carbono. Imagem adaptada de https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond_cubic#/media/File:Visualisation_diamond_cubic.svg. (Acessado em 12/03/2024).

observar a sinalização dos dois carbonos que constituem a base dessa rede (em cinza escuro) e os vetores primitivos da rede de Bravais, os quais possuem os seguinte valores:

$$a_1 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad a_2 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad a_3 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

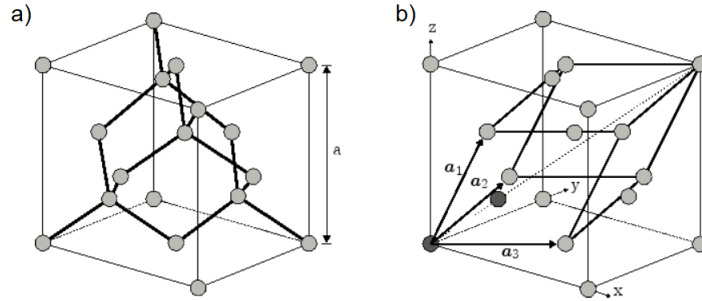


Figura 2 – a) Rede de Bravais do diamante, estrutura FCC. b) Celula unitária do diamante demonstrando os carbonos base (em cinza escuro) e os vetores primitivos da rede. Imagem adaptada de [15].

A partir dos vetores primitivos é possível construir a rede recíproca do diamante afim de se obter a primeira zona de Brillouin (ZB). Com esse intuito, os vetores de base da rede recíproca (b_i) são construídos por $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$ e dados por:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad b_2 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad b_3 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

A construção de Wigner-Seitz utiliza de planos perpendiculares aos vetores primitivos com origem no centro para definir as fronteiras da primeira ZB. Esses planos são

determinados em relação à metade da posição dos pontos mais próximos da origem, que no caso do diamante são 14 pontos. Em resultado a essa construção, a ilustração da primeira ZB do diamante é dada na Figura 3.

A ZB possui pontos de simetria [16], os quais estão ilustrados na Figura 3 e suas posições no espaço recíproco são dadas por (2.3).

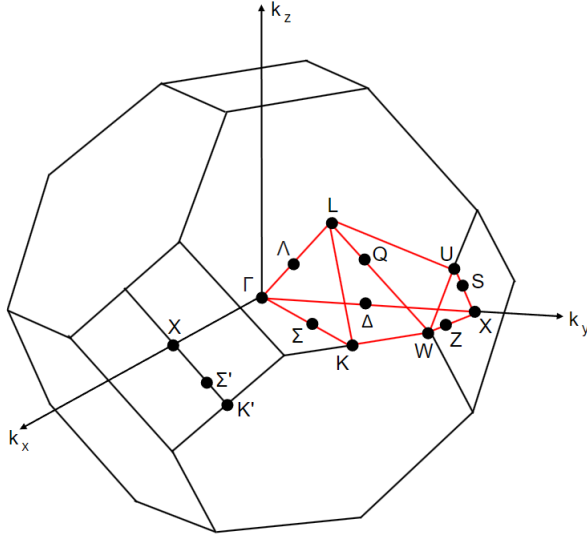


Figura 3 – Primeira Zona de Brillouin do diamante.

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad K = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4} \\ 0 \end{pmatrix}; \quad L = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad (2.3)$$

$$U = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}; \quad W = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}; \quad X = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Esses pontos são ligados através de linhas de simetria dadas por:

$$\begin{aligned} \Lambda : \Gamma \rightarrow L; \quad \Delta : \Gamma \rightarrow X; \quad S : X \rightarrow U, K; \\ \Sigma : \Gamma \rightarrow U, K; \quad Q : L \rightarrow W; \quad Z : X \rightarrow W; \\ \Sigma' : X \rightarrow K'. \end{aligned} \quad (2.4)$$

2.1.2 Teoria de Grupo

O estudo da teoria de grupo é importante para o contexto do espalhamento Raman, pois, a partir das representações irredutíveis e funções de base, é possível obter os modos

normais de vibração que podem ser excitados via espalhamento Raman. Esse tipo de espalhamento inelástico da luz pode ser tratado como uma perturbação provocada por uma aproximação dipolar da forma $-\mu \cdot \mathbf{E}$. Logo, o hamiltoniano dessa interação pode ser escrito sendo proporcional à:

$$\mathcal{H}'_{Raman} \propto \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E}_i \mathbf{E}_s, \quad (2.5)$$

em que $\overleftrightarrow{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade, \mathbf{E}_i e \mathbf{E}_s são os campos incidente e espalhado. O \mathcal{H}'_{Raman} se transforma com propriedades de um tensor de ordem dois.

Devido ao fato dos campos serem externos ao sistema, somente a simetria do tensor de polarizabilidade persiste. Assim, para achar o modo normal de vibração do meio analisado, basta observar somente o elemento de matriz dado por:

$$\langle \psi_f | \mathcal{H}'_{Raman} | \psi_i \rangle, \quad (2.6)$$

em que ψ_f é o estado final correspondente ao modo normal que está tentando ser excitado e ψ_i é o estado inicial, o qual é tomado como sendo o estado fundamental e por isso possui todas as simetrias do grupo da equação de Schrödinger.

Na teoria de grupos, as representações fazem parte importante para determinar um grupo específico. Cada uma das representações descreve termos de transformações lineares em um espaço vetorial e pode ser escrita em termos de funções de base do espaço vetorial adotado, permitindo utilizar álgebra tensorial e vetorial para trabalhar com os grupos requeridos. Em vista disso, um modo de vibração é ativo em Raman caso o produto direto entre a representação irredutível do estado inicial ($\Gamma_i \otimes \Gamma_{\mathcal{H}'_{Raman}}$) com a do hamiltoniano de interação contenha a representação irredutível do estado final (Γ_f).

A partir disso, é possível obter as regras de seleção para o efeito Raman. Elas são obtidas a partir da estrutura do tensor de polarizabilidade, o qual se transforma como tensor de ordem dois e por isso possui as mesmas propriedades que as bases quadráticas, isto é, $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$. Por meio da tabela de caracteres de um dado grupo, então, é possível observar qual representação irredutível contém bases quadráticas e, assim, determinar os modos normais de vibração da material analisado.

2.1.2.1 Grupo de ponto do diamante

Para esse trabalho será estudado o caso particular do diamante. Devido a isso, a identificação da estrutura cristalina desse material permite a obtenção dos elementos de simetria, resultando na classificação em relação ao grupo de ponto e grupo de espaço que a amostra trabalhada pertence.

O grupo de espaço é obtido através da combinação de um dos 32 grupos de pontos existentes com as 14 redes de Bravais, resultando em 230 grupos de espaço. Portanto, será detalhado, primeiro, o grupo de ponto do diamante para depois seguir para o de espaço.

O grupo de ponto é definido por meio das operações de simetria que podem ser efetuadas na célula unitária de algum material. No caso do diamante ele possui as seguintes operações: uma de identidade (E), três de rotação de 180° em um eixo quádruplo ($3C_4^2$), seis de rotação de 180° em um eixo duplo ($6C_2'$), oito de rotação de 120° em um eixo triplo ($8C_3$), seis de rotação de 90° em um eixo quádruplo ($6C_4$) e uma de simetria de inversão (i). Essa simetria de inversão se aplica a todos os elementos de rotação, portanto, as rotações serão efetuadas em planos de inversão gerando os seguintes elementos de simetria: $3iC_4^2$, $6iC_2'$, $8iC_3$ e $6iC_4$, os quais obedecem a nomenclatura relatada anteriormente.

A partir desses elementos de simetria determina-se que o grupo de ponto do diamante é o O_h . Na tabela 1, encontra-se a tabela de caracteres desse grupo. A elaboração dela não será discutida nesse trabalho, mas pode ser encontrada em [17, 18].

rep.	basis functions	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2'$	$8C_3$	i	$3iC_4^2$	$6iC_4$	$6iC_2'$	$8iC_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	$\begin{cases} x^4(y^2 - z^2) + \\ y^4(z^2 - x^2) + \\ z^4(x^2 - y^2) \end{cases}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
Γ_{12}	$\begin{cases} x^2 - y^2 \\ 2z^2 - x^2 - y^2 \end{cases}$	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
Γ_{15}	x, y, z	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
Γ_{25}	$z(x^2 - y^2), \text{ etc.}$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0
$\Gamma_{1'}$	$\begin{cases} xyz[x^4(y^2 - z^2) + \\ y^4(z^2 - x^2) + \\ z^4(x^2 - y^2)] \end{cases}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_2'	xyz	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{12'}$	$xyz(x^2 - y^2), \text{ etc.}$	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
$\Gamma_{15'}$	$xy(x^2 - y^2), \text{ etc.}$	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
$\Gamma_{25'}$	xy, yz, zx	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0

Tabela 1 – Tabela de caracteres do grupo de ponto O_h . Tabela retirada de [17].

No grupo de ponto O_h , os modos ativos em Raman são aqueles que pertencem às representações irreduzíveis A_g, E_g, T_{2g} ($\Gamma_1, \Gamma_{12}, \Gamma_{25'}$), devido à regra de seleção relacionada às bases quadráticas. A estrutura não simórfica do diamante no ponto Γ ($k = 0$, na rede recíproca) com dois átomos por célula unitária resulta na representação da rede de vibração do diamante, a qual é dada por:

$$\Gamma_{\text{lat. mod.}} = \Gamma_{15} + \Gamma_{25'}. \quad (2.7)$$

A constituição de dois átomos por célula unitária faz com que haja seis graus de liberdade de vibração para cada vetor de onda k analisado, separando em dois modos de vibração triplamente degenerados. Um desses modos é o Γ_{15} , o qual não possui simetria de inversão e por isso é dito como ímpar (u). Esse é o modo acústico de vibração e em $k = 0$,

puramente translacional. Já o outro modo da rede de vibração é o $\Gamma_{25'}$, possuindo simetria de inversão, por isso denominado de par (g). Esse modo é dito como modo óptico, o qual é ativo a Raman mas não ativo em infravermelho. Apesar de fornecer várias propriedades importantes, a teoria de grupos não gera informações sobre as frequências relativas entre os modos Γ_{15} e $\Gamma_{25'}$.

Ao consultar a tabela 1, observa-se que a base relacionada ao modo $\Gamma_{25'}$ são funções quadráticas do tipo xy, yz, zx . Portanto, o tensor Raman para a estrutura do diamante deve ter a seguinte forma funcional: $E_x^i E_y^s; \alpha_{xy}$ mais as permutações cíclicas de xyz . Em vista disso, os tensores de polarizabilidade normalizados para o diamante podem ser escritos da seguinte forma:

$$\alpha_{xy} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_{yz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \alpha_{zx} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Além disso, a teoria de grupos informa que ao percorrer a linha de simetria Δ se distanciando do ponto Γ ($k = 0$), a tripla degenerescência será separada em modos longitudinais e transversais. Esse comportamento está ilustrado na Figura 4.

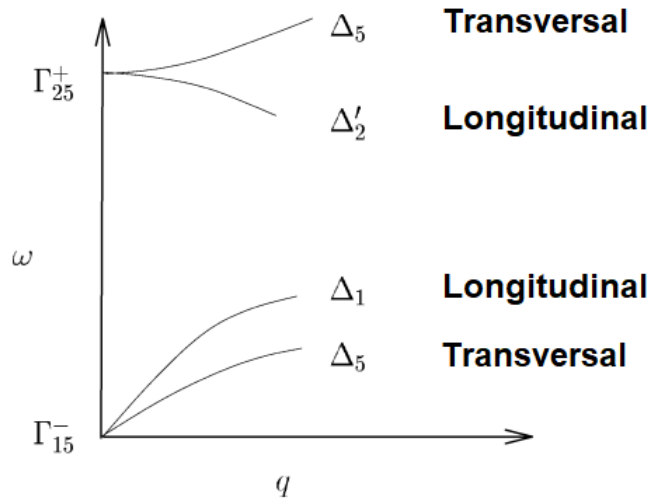


Figura 4 – Modos de vibração da célula unitária para a estrutura do diamante, quando se afasta do ponto Γ ($k = 0$) ao longo da linha de simetria Δ . (Figura adaptada de [17]).

A nomenclatura de T_{2g} também é utilizada para se referenciar ao modo de vibração $\Gamma_{25'}$. Ela é mais intuitiva pois o T indica a tripla degenerescência, o 2 devido a posição na tabela de caracteres e o g por ser par.

O tensor de susceptibilidade eletrônica associado a processos Raman possui uma relação direta com o tensor de polarizabilidade². Essa conformidade é útil quando se estuda

² A fundamentação teórica para essa relação será demonstrada na seção 2.2

a terceira ordem do tensor de susceptibilidade, pois ele pode ser escrito da seguinte forma:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} \propto \alpha_{ij}\alpha_{kl}. \quad (2.9)$$

Assim, como o tensor de polarizabilidade, o tensor de susceptibilidade possui uma dependência do grupo de ponto do material analisado. Por conta disso, ao utilizar a simetria do grupo O_h haverá somente 21 componentes não nulas de $\chi^{(3)}$, sendo que somente quatro são independentes. Esse tratamento foi efetuado por [19] e o resultado pode ser demonstrado abaixo:

$$\begin{aligned} \chi_{xxxx}^{(3)} &= \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} \\ \chi_{yyzz}^{(3)} &= \chi_{zzyy}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} \\ \chi_{yzzy}^{(3)} &= \chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} \\ \chi_{yzzy}^{(3)} &= \chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.1.2.2 Grupo de espaço do diamante

A construção do grupo de espaço é feita a partir da combinação da rede de Bravais com o grupo de ponto. Para o diamante, isso resulta no grupo de espaço $F4_1/d\bar{3}2/m$. Cada elemento dessa nomenclatura indica alguma propriedade do grupo de espaço relacionado: F indica uma malha cúbica de face centrada; $4_1/d$ indica planos de deslizamento segundo a direção $[100]$ e $(a+b+c)/4$ (sendo esses os vetores primitivos); $\bar{3}$ indica rotação de ordem 3 em relação à direção $[111]$ e $2/m$ indica simetria de inversão (espelhos) segundo a direção $[110]$.

Essa notação é dita como notação completa, entretanto pode-se utilizar uma notação compacta que indica com clareza os mesmos elementos de simetria do material. Dessa forma, utiliza-se $Fd\bar{3}m$ como identificador compacto do grupo de espaço do diamante. Além disso, os grupos de espaço são numerados de 1 até 230, portanto há a possibilidade de se identificar o grupo de espaço do diamante através do número 227. Esse número indica a numeração do grupo $Fd\bar{3}m$ na tabela de grupos de espaços.

Por possuir simetrias de planos de deslizamento e eixos tipo parafuso (rotação combinada com translação tridimensional) o grupo $Fd\bar{3}m$ é dito como não simórfico.

2.1.3 Dispersão de fônons

O estudo da dispersão de fônons é importante para compreender propriedades térmicas e ópticas do material a ser compreendido. No caso do espalhamento Raman, saber o comportamento dos fônons ao longo dos pontos de simetria da primeira ZB é imprescindível para obter informações de quais fônons serão acessados via transições óticas e assim saber a frequência correspondente a eles.

O cálculo da curva de dispersão pode ser obtido através de cálculos de primeiros princípios usando modelos de constante de força [20] e utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) [12, 13, 21]. Os pontos experimentais podem ser obtidos via espalhamento inelástico de nêutrons [12], espalhamento synchrotron [22], espalhamento inelástico de raio-X [23], espectroscopia de perda de energia do elétron [24] e outras técnicas. A discussão de cada uma dessas técnicas desvia da finalidade do presente trabalho.

No caso do diamante, como já adiantado pela teoria de grupos (seção 2.1.2), há uma degenerescência tripla nos ramos óticos e acústicos no ponto de simetria $\Gamma(k = 0)$, a qual é quebrada ao longo que se distancia desse ponto. A Figura 5 demonstra esse comportamento através de pontos experimentais obtidos via espalhamento inelástico de nêutrons e espalhamento synchrotron ao longo da linha de simetria que liga os pontos $\Gamma - X$ na direção [100], a qual é a mesma direção de corte da amostra utilizada nesse trabalho, juntamente com a curva teórica dada por DFT. Além disso, observa-se que os fônons óticos em $\Gamma(k = 0)$ possuem a frequência de, aproximadamente, 1332 cm^{-1} , ou seja, os fônons provenientes do espalhamento Raman de primeira ordem terão exatamente essa frequência.

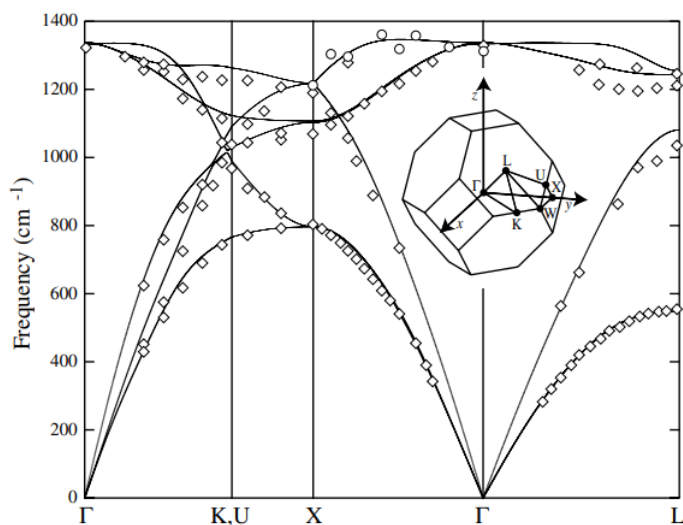


Figura 5 – Dados experimentais para a dispersão de fônons do diamante, obtidos via espalhamento inelástico de nêutrons (em losango) da referência [25] e obtidos por meio de espalhamento synchrotron (em círculo) ao longo de $\Gamma - X$ na direção [100], da referência [22]. Além disso, há a demonstração da BZ do diamante na figura. (Figura retirada de [26]).

Em concordância com esses dados, o primeiro estudo do efeito Raman no diamante localizou o pico Stokes com a frequência descrita anteriormente [27]. Outros estudos, posteriormente, confirmaram a existência somente deste pico proeminente no sinal Raman do diamante [28–30]. Decorrente a isso, a exploração do espectro Raman do diamante foi efetuada e foi confirmado o pico anti-Stokes em -1332 cm^{-1} e um pico Raman de segunda

ordem em 2664 cm^{-1} [31], que é aproximadamente o dobro da frequência de primeira ordem. O fenômeno Raman de segunda ordem é um processo que envolve dois fônons, os quais não precisam ter $k = 0$ [32]. O estudo feito por *Krishman* [31] sobre o espectro do diamante detectou que o pico Raman de segunda ordem é mais largo em relação ao de primeira ordem. Esse pico de segunda ordem possui assinaturas no espectro entre ≈ 2100 a 2700 cm^{-1} . Afim de compreender esse comportamento, uma investigação mais detalhada foi efetuada [33] e constatou que o pico relacionado ao Raman de segunda ordem do diamante é uma convolução de cinco processos diferentes:

1. Criação de dois fônons de mesma energia;
2. Destruição de dois fônons de mesma energia;
3. Criação de dois fônons de energias diferentes;
4. Destruição de fônons de energias diferentes;
5. Criação de um fônon e destruição de um fônon de energias diferentes.

No caso analisado, a segunda ordem do pico Stokes não envolve destruição dos dois fônons envolvidos no processo. Portanto, na realidade, há convolução de, somente, três processos físicos (1, 3 e 5).

2.1.4 Estrutura eletrônica

O estudo da estrutura eletrônica de um dado material é importante para se observar o comportamento das bandas de valência e condução ao longo dos caminhos que ligam os pontos de simetria determinados na ZB. Uma das primeiras determinações da estrutura eletrônica no diamante foi efetuada por *Slater* [34]. Há diversas metodologias para se estudar esse comportamento como por exemplo através de tight-binding [35], Exact Exchange (EXX) Kohn-Sham or Hartree-Fock (HF) [36], Extended-Hückel molecular orbital (EHMO) calculations [37] e outras técnicas teóricas de matéria condensada. Novamente, a descrição de cada dessas técnicas foge do escopo dessa dissertação, a qual visa discutir os resultados obtidos por elas. Entretanto, cada uma delas visa resolver a equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = E_k \phi_k(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

utilizando um potencial periódico $V(\mathbf{r})$ devido à periodicidade da rede de Bravais. Assim, utiliza-se o teorema de Bloch, a qual resulta em soluções da forma:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.12)$$

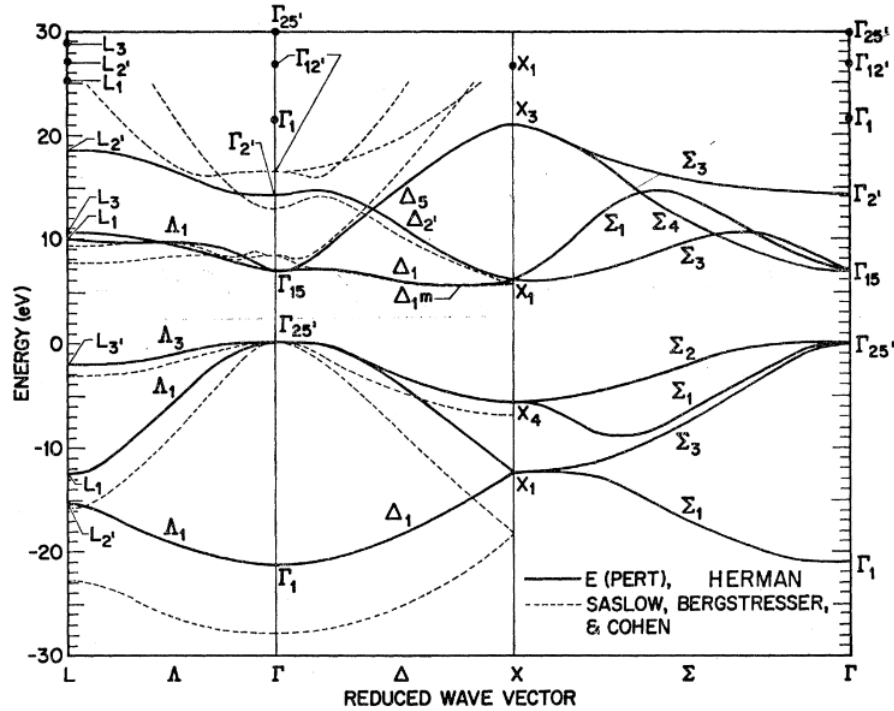


Figura 6 – Comparação de dois modelos de banda de energia calculado por Saslow, Bergstreser, and Cohen (Saslow) and Herman, Kortum, Kuglin, and Short (Herman). (Imagem retirada de [38].)

na qual \mathbf{k} é o vetor de onda, n é o índice da banda de energia e $U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ é uma função periódica em \mathbf{r} .

A dispersão eletrônica do diamante está demonstrada na Figura 6, a qual foi obtida por primeiros princípios e retirada de [38]. Nela, há a representação das bandas ao longo do caminho que passa pelos dos pontos de simetria na ZB. Observa-se que há um valor máximo de energia na banda de valência encontrado no ponto Γ . Nesse mesmo ponto, há um valor mínimo de energia da banda de condução. Na direção cristalográfica [100] a banda de condução contém seis mínimos de energias equivalente, devido aos elipsóides de energia constante nessa direção cristalográfica [39].

A ligação dos átomos de carbono no diamante envolve múltiplas intercessões das ligações carbono-carbono, resultando em uma considerável energia de separação entre a banda de valência e a banda de condução, a qual tem seu valor mínimo no ponto Γ , em torno de 6.8 eV [38]³. Essa característica confere ao diamante a propriedade de ser um isolante, ou um semiconductor com um largo bandgap [41]. Devido a essa característica, o laser utilizado no experimento, vide seção 3.1.1, não possui energia suficiente para gerar transição eletrônica ressonante.

³ O valor de gap de energia pode variar de método para método, como bem demonstrado no artigo [38]. Entretanto, essa variação é pequena e não atrapalha a análise feita a seguir. Como exemplo, pode-se tomar o valor de 6.243 eV calculado em [40].

2.2 Descrição do fenômeno

A interação entre luz e matéria é um fenômeno que tem sido objeto de inúmeras investigações, buscando compreender as propriedades que surgem dessa interação, tanto da luz quanto do material envolvido. Um dos efeitos estudados nesse campo da física é o espalhamento inelástico da luz, sendo o espalhamento Raman um dos mais proeminentes e amplamente utilizado. Devido a isso e ao fato de que nesse trabalho de dissertação foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman, nessa seção será efetuada a descrição teórica dessa interação.

Ao incidir um campo elétrico local \mathbf{E}_{loc} sob um material, há uma interação campo-matéria mediada por polarizabilidade α de cada molécula induzindo um momento de dipolo \mathbf{p} . A justificativa para a utilização de um campo local na descrição do processo deve-se ao fato de que o campo macroscópico, que é uma média do campo atuante sobre um grande número de dipolos, pode diferir do campo que atua em um átomo específico. Essa diferença se explica pela influência do meio em torno ao átomo.

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)_{loc}, \quad (2.13)$$

em que ϵ_0 é a permeabilidade eletrônica do vácuo.

A resposta de um cristal ou de uma molécula é dada por uma soma do produto entre os n momentos de dipolos dos átomos individuais do material em questão e a densidade N destes dipolos. O resultado dessa interação é denominado de polarização e pode ser escrito como:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_n N_n \mathbf{p}_n(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \alpha_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t)_{loc}, \quad (2.14)$$

O campo local pode ser escrito utilizando a relação de Lorentz [42], a qual descreve que o campo local é dado pela soma do campo macroscópico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e da polarização dos outros átomos em torno da região de interesse dada por $\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, ou seja,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)_{loc} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t). \quad (2.15)$$

Portanto, a equação (2.14) ficará da seguinte forma:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_n N_n \mathbf{p}_n(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \alpha_n \left(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \right). \quad (2.16)$$

A susceptibilidade eletrônica do meio também é relacionada à resposta do material à incidência de campo elétrico a ele e se vincula com a polarização da seguinte forma:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)_{loc}. \quad (2.17)$$

Frente a isso, resolvendo (2.17) para χ e utilizando (2.16), têm-se:

$$\chi \equiv \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)} = \frac{\sum_n N_n \alpha_n}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_n N_n \alpha_n}. \quad (2.18)$$

Em termos matemáticos, susceptibilidade eletrônica pode ser tratada como um tensor que atua no campo incidente. Dessa forma, o resultado da expansão em série de Taylor da polarização em termos do campo elétrico para ordens maiores é uma soma do produto dos tensores de susceptibilidade em ordens maiores com componentes de campos elétricos, resultando em:

$$P(r, t)_i = \epsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E(r, t)_j + \chi_{ijk}^{(2)} E(r, t)_j E(r, t)_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E(r, t)_j E(r, t)_k E(r, t)_l + \dots \right]. \quad (2.19)$$

Além de poder expandir o tensor susceptibilidade eletrônica, é comum escrevê-lo em função de uma componente ressonante e uma não ressonante, como descrito na equação (2.20). A utilização desse conceito é importante para a descrição de diversos sistemas em ótica não linear que envolvem processos ressonantes e não ressonantes, como o que será o foco desse trabalho. Dessa forma, utiliza-se também essa separação para cada uma das ordens de χ sem perda de generalidade

$$\chi = \chi_{NR} + \chi_R, \quad (2.20)$$

em que χ_{NR} é a parte não ressonante e χ_R a parte ressonante.

No contexto do material estudado neste trabalho, o tensor de susceptibilidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$), o qual está relacionado a processos de mistura de três ondas, como geração de segundo harmônico, deverá ser igual a zero. Essa relação é decorrente da estrutura cúbica centrossimétrica do diamante (vide seção 2.1.1) [43]. Logo, (2.19), no caso trabalhado, se resume à:

$$P(r, t)_i = \epsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E(r, t)_j + \chi_{ijkl}^{(3)} E(r, t)_j E(r, t)_k E(r, t)_l \right], \quad (2.21)$$

escolhendo expandir até a terceira ordem visto que os processos físicos relevantes envolvidos nesta dissertação correspondem até essa ordem de grandeza.

O primeiro termo de (2.21) descreve a interação relacionada ao Raman espontâneo. Esse espalhamento é ressonante e foi estudado inicialmente por *C.V. Raman* [1] e desde então tem sido utilizado para compreender várias propriedades de diversos materiais. Já o segundo termo resulta em fenômenos amplamente estudados em ótica não linear, um deles é a mistura de quatro ondas [43–45]. Em relação à mistura de quatro ondas há processos ressonantes relacionados ao Raman, como por exemplo o espalhamento Raman estimulado e o espalhamento Raman anti-Stokes coerente (CARS). Além disso, será utilizado esse termo para verificar o fenômeno físico discutido nesse trabalho.

Nas próximas seções será datalhada as correspondências físicas de cada um dos termos da equação (2.21).

2.2.1 Polarização de primeira ordem

O Raman espontâneo é uma técnica experimental amplamente utilizada para estudar materiais desde sua descoberta. O tratamento teórico pode ser compreendido classicamente através da polarização de primeira ordem, ou seja,

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)^{(1)} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (2.22)$$

A descrição desse fenômeno será feita em termos do momento de dipolo para que se utilize o tensor de polarização. Esse tratamento é possível ser efetuado sem perda de generalidade devido a equação (2.18), pois está se tratando de um átomo sem campo ambiente, ou seja, somente campo local. O tensor de polarização indica que cargas positivas irão se mover para uma direção contrária à direção que as cargas negativas vão. Ademais, é possível escrever esse tensor de forma funcional modulada pela frequência de vibração da rede do sólido ω_q .

$$\alpha \approx \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t. \quad (2.23)$$

O campo elétrico incidido no material pode ser escrito em termos de uma amplitude \mathbf{E}_0 que depende de \mathbf{r} e uma parte temporal descrita por uma função senoidal que oscila com frequência ω_i .

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \sin(\omega_i t). \quad (2.24)$$

Portanto, a polarização fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= N\epsilon_0 \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) (\alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t) \sin(\omega_i t) \\ &= N\epsilon_0 \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \left[\alpha_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\alpha_1}{2} \cos(\omega_i - \omega_q)t - \frac{\alpha_1}{2} \cos(\omega_i + \omega_q)t \right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Na equação (2.25) observa-se três termos, sendo que cada um deles possui um fenômeno associado. O primeiro termo é relacionado ao espalhamento elástico da luz entitulado como espalhamento Rayleigh. O segundo, possui uma diferença de frequências, resultando em um espalhamento inelástico cuja energia da luz espalhada é menor do que a energia da luz incidente. Esse fenômeno é dito como espalhamento Stokes e obedece a conservação de energia dada por $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$. Já o terceiro termo, é uma soma de frequências, o que faz com que a luz espalhada tenha energia maior do que a luz incidente. Novamente, há o cumprimento da conservação de energia dada por $\hbar\omega_{aS} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_q$ e esse espalhamento é dito como anti-Stokes.

A análise do efeito Raman sob um dado material é feita a partir do espectro Raman, no qual utiliza-se como eixo-y o valor da intensidade do sinal detectado e o eixo-x o deslocamento Raman (Raman Shift). A utilização do deslocamento Raman na plotagem do gráfico é justificada pela padronização dos picos de ressonância dos materiais, assim cada pico terá a mesma posição idenpendente da linha de laser utilizada. Essa é uma

escala que é determinada pela energia de vibração da rede e, por convenção, utiliza-se a ocorrência do pico Stokes na parte positiva e a ocorrência do pico anti-Stokes na parte negativa da escala.

A intensidade de um espectro é representada, classicamente, por uma interação massa-mola em um meio dissipativo, resultando em um oscilador harmônico amortecido por uma energia Γ_q . Isso faz com que a intensidade seja determinada em função da frequência por [42]:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\pi\Gamma_q} \frac{1}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2}. \quad (2.26)$$

No limite em que $\omega_q \gg \Gamma_q$ essa expressão é válida e o formato do pico será dada por uma Lorentziana, cujo valor $2\Gamma_q$ será dado pela largura do pico a meia altura. Entretanto, se ω_q aproximar do valor de Γ_q , o formato do pico irá mudar. A ilustração de um espectro Raman pode ser visualizado na Figura 7.

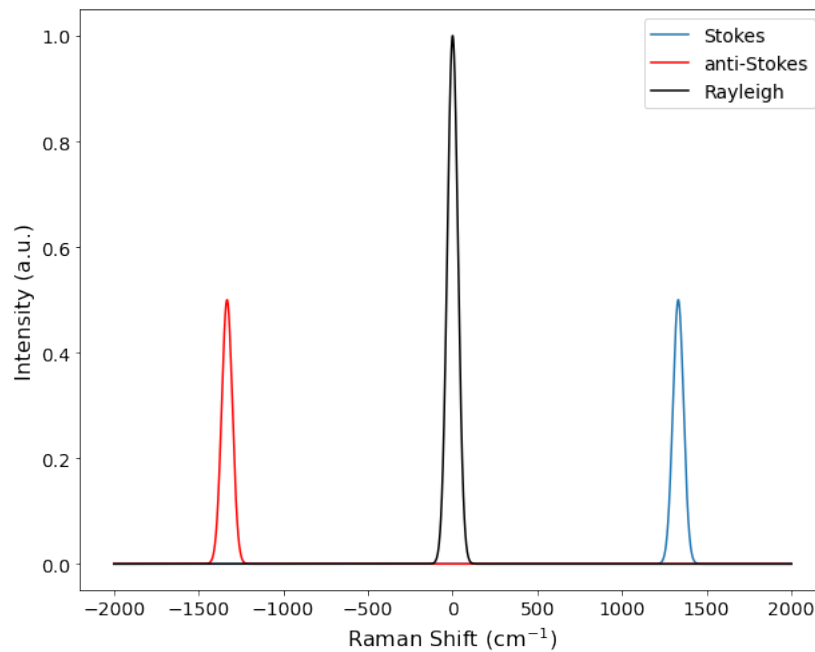


Figura 7 – Ilustração de um espectro Raman evidenciando os picos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Para essa imagem, foi utilizado uma frequência de vibração da rede relacionada ao diamante, ou seja, $\omega_q = 1332 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 7, os picos Stokes e anti-Stokes possuem uma intensidade menor do que o pico Rayleigh, devido a $\alpha_0 \geq \alpha_1$. Porém, observa-se, experimentalmente, que a intensidade do pico Stokes é maior do que a do pico anti-Stokes. Essa diferença de valores não é explicada pela física clássica e necessita do tratamento quântico, o qual será feito a seguir.

2.2.1.1 Descrição semi-clássica do Raman

O espalhamento Raman é formalmente descrito pela teoria de perturbação dependente do tempo. Conseqüentemente, o princípio subjacente a essa teoria reside na resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo, conforme expressa na equação (2.27). Todavia, uma característica distintiva desse formalismo é que apenas a matéria é tratada de forma quantizada, enquanto os campos envolvidos são considerados clássicos, resultando assim em um tratamento semi-clássico.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}(t)\psi, \quad (2.27)$$

em \mathcal{H} é o hamiltoniano dependente do tempo e espaço. Esse hamiltoniano pode ser escrito em termos de uma soma de um hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}_0 , o qual não depende do tempo, e um hamiltoniano de perturbação dependente do tempo $\mathcal{H}^I(t)$. E ψ é a função de onda dependente do tempo e espaço, a qual pode ser expandida na base das autofunções $|n\rangle$ de energia E_n e em termos de coeficientes dependentes do tempo $a_n(t)$, segundo a equação (2.28).

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle, \quad (2.28)$$

em que $u_n(\mathbf{r})$ possui toda a dependência espacial de ψ .

Ao utilizar (2.28) em (2.27), têm-se [46]:

$$\sum_n \left[i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} + E_n a_n(t) \right] u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle = \sum_n \left[E_n a_n(t) + \mathcal{H}^I(t) a_n(t) \right] u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle. \quad (2.29)$$

A função ψ é escrita em termos de uma base completa e ortogonal, permitindo o uso da relação de ortogonalidade na equação (2.29) para que se obtenha a seguinte equação para os coeficientes dependentes do tempo:

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) e^{i\omega_{mn}t} \langle m | \mathcal{H}^I(t) | n \rangle, \quad (2.30)$$

em que $\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar$ é a frequência de Bohr.

A utilização da teoria da perturbação é dada pela expansão do coeficiente $a_n(t)$ para ordens maiores.

$$a_n(t) = a_n^{(0)}(t) + a_n^{(1)}(t) + a_n^{(2)}(t) + \dots \quad (2.31)$$

Isso permite que a equação (2.30) seja escrita iterando coeficientes de ordens subjacentes, ou seja,

$$\dot{a}_m^{(r+1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n^{(r)}(t) e^{i\omega_{mn}t} \langle m | \mathcal{H}^I(t) | n \rangle. \quad (2.32)$$

Um problema típico que se utiliza teoria da perturbação é quando se está interessado em obter taxas de transição de um estado inicial para outro. Nesse caso, é utilizado

somente a correção de primeira ordem e será assumido um hamiltoniano de perturbação para aproximações dipolares e ressonantes da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^I(t) = \mathcal{H}^I(0)e^{\pm i\omega t}. \quad (2.33)$$

A atuação de $\mathcal{H}^I(t)$ será efetuada em um intervalo $0 \leq t \leq T$, assim a probabilidade de transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ é dada por $|a_f^{(1)}(t)|^2$. Dessa forma, fazendo a integração temporal nesse intervalo de tempo e utilizando relações algébricas, chega-se na seguinte equação [42]:

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\langle f|\mathcal{H}^I|i\rangle|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin((\omega_{fi} \pm \omega)t/2)}{(\omega_{fi} \pm \omega)^2}, \quad (2.34)$$

em que foi utilizado a notação simplificada $\mathcal{H}^I = \mathcal{H}^I(0)$.

A partir da probabilidade de transição, calcula-se a probabilidade de transição por unidade de tempo W_f . A utilização desse conceito é justificada devido ao fato de que segundo o princípio de incerteza de Heisenberg a incerteza relacionada à frequência de Bohr é dada por $\Delta\omega_{fi} \approx 2\pi/t$ [42], o que corresponde, exatamente, à frequência de oscilação da função (2.34). Isso resulta em uma faixa de energias que estão suscetíveis a efetuar essa transição de estado no tempo determinado pela relação de incerteza comentada. À vista disso, será feita a integração de (2.34) em uma estreita faixa de energia consistentes com o intervalo dado por $\Delta\omega_{ff'} \approx 2\pi/t$, de forma que integre uma estreita faixa de energia $E_{f'}$ ao redor de E_f , e utilizando uma densidade de estados $\rho(E_n)$ como peso.

$$W_f = \frac{4}{\hbar^2 T} \int |\mathcal{H}_{f'i}^I|^2 \frac{\sin(\omega_{f'i}t/2)}{\omega_{f'i}^2} \rho(E_{f'}) dE_{f'}, \quad (2.35)$$

no qual $\mathcal{H}_{f'i}^I = \langle f'|\mathcal{H}^I|i\rangle$.

A função $\frac{\sin(\omega_{f'i}t/2)}{\omega_{f'i}^2}$ varia rápido em um intervalo de frequência determinado, logo a integração será mais adequada se for efetuada nessa função. Isso é possível através da relação $dE_{f'} = \hbar d\omega_{f'i}$, resultando em:

$$\begin{aligned} W_f &\approx \frac{4|\mathcal{H}_{f'i}^I|^2 \rho(E_f)}{\hbar T} \int \frac{\sin(\omega_{f'i}t/2)}{\omega_{f'i}^2} d\omega_{f'i} \\ &\approx \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}_{f'i}^I|^2 \rho(E_f), \end{aligned} \quad (2.36)$$

no qual foi utilizado a integração $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x^2}{x^2} dx = \pi$ da primeira para a última linha.

A expressão (2.36) é denominada como regra de ouro de Fermi. Ela permite com que seja calculada perturbações de ordens maiores de uma forma facilitada através de diagramas de Feynman, evitando a resolução de várias integrações provenientes do método de perturbação dependente do tempo. O desenvolvimento da teoria de perturbação para ordens maiores pode ser visto com mais detalhes em [46, 47].

Essa técnica é bastante utilizada em fenômenos de espalhamento na área de física de partículas [48], porém como há interação campo-matéria nesse trabalho, ela pode ser utilizada, também, para o espalhamento Raman. A utilização da equação (2.36) em um diagrama de Feynman pode ser escrita somente com o elemento da matriz de transição dividida pelo propagador, isto é, as energias envolvidas no processo de transição, como visualizado abaixo:

$$\frac{\langle n | \mathcal{H}^I(\omega_j) | i \rangle}{[E_j - (E_n - E_i)]}. \quad (2.37)$$

Devido a isso, cada interação é marcada por um vértice no diagrama de Feynman e a cada vértice utiliza-se (2.37). No tratamento feito nessa seção, será utilizado a vibração da rede do sólido quantizada, ou seja, a interação campo-matéria terá interações mediadas por fônons. Dessa forma, é possível ilustrar os processos Stokes e anti-Stokes da forma demonstrada na Figura 8. Apesar da Figura 8 demonstrar somente dois processos relacionados ao Raman, há no total doze processos envolvendo a criação e a aniquilação de um fônon, os quais são devidos à permutações das interações que serão tratadas nessa trabalho. Esses processos são menos prováveis de acontecer comparados ao citados abaixo, dessa forma, não será dada atenção a eles.

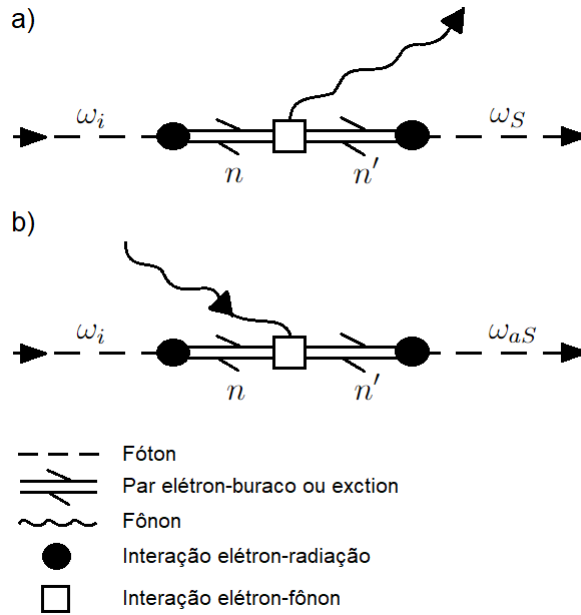


Figura 8 – Diagrama de Feynman do processo de espalhamento Raman a) Stokes e b) anti-Stokes.

A representação diagramática da Figura 8-a) demonstra a interação eletron-radiação mediada pelo hamiltoniano perturbativo $\mathcal{H}_{eR}(\omega_i)$, na qual há a absorção da radiação ω_i fazendo com que o sistema saia do estado inicial $|i\rangle$ para um estado de energia $|n\rangle$. Após, o sistema perde energia através da interação eletron-fônon mediada pelo hamiltoniano $\mathcal{H}_{eP}(\omega_q)$, em que há uma transferência de energia para o fônon da rede do material

transferindo o sistema do estado $|n\rangle$ para o $|n'\rangle$. Posteriormente, há outra interação elétron-radiação, na qual ocorre o processo Stokes levando o sistema do nível de energia $|n'\rangle$ para o nível $|f\rangle$ através do hamiltoniano $\mathcal{H}_{eR}(\omega_S)$. O processo anti-Stokes ilustrada na Figura 8-b) possui as mesmas características do processo Stokes, com a diferença de que ao invés de perder energia para um fônon da rede, há um ganho de energia para um fônon da rede.

Os processos Stokes e anti-Stokes e Rayleigh podem ser ilustrados em termos de diagramas de energia, nos quais demonstram as transições energéticas para cada um dos casos seguindo o diagrama de Feynman da Figura 2.37 e os kets de estado das equações (2.45-2.48). A Figura 9 demonstra a transição de um estado energético fundamental para um estado de energia virtual, em que o sistema pode voltar ao mesmo nível de energia, resultando no espalhamento Rayleigh, ou ir para um nível de energia vibracional Ω correspondente à vibração dos fônons da rede do material (espalhamento Stokes). Além disso, está representado na Figura 9 o caso do espalhamento anti-Stokes, no qual o sistema já parte de um nível energético vibracional, ou seja, um nível excitado, vai para um nível de energia virtual e decai para o nível de energia fundamental. Nesse diagrama de energia fica explícito a conservação de energia do processo.

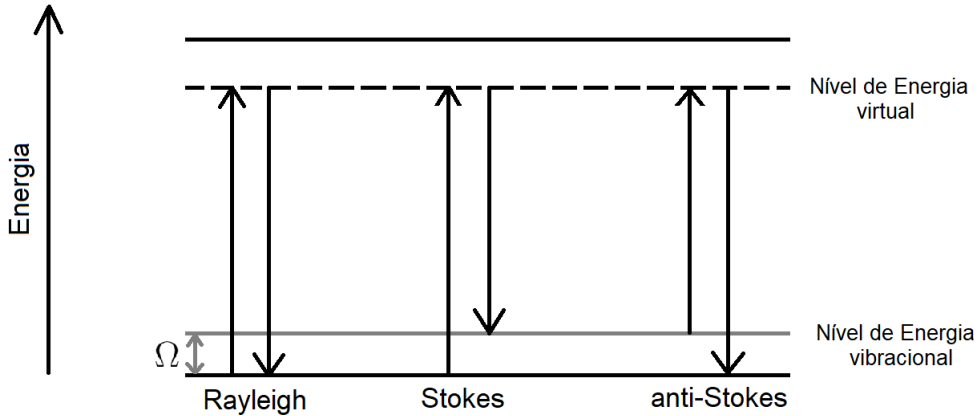


Figura 9 – Diagrama de energia para o processo Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Além da conservação de energia, o processo deverá ter conservação de momento. A relação que indica essa conservação é dada pela lei dos cossenos envolvendo os vetores de momento do fônon q , do vetor de onda do laser k_L e dos vetores de onda Stokes/anti-Stokes $k_{S/aS}$. O resultado dessa relação é expressa pela seguinte equação:

$$q^2 = k_L^2 + k_{S/aS}^2 \pm 2k_L k_{S/aS} \cos \theta, \quad (2.38)$$

onde θ é o ângulo entre os vetores k_L e $k_{S/aS}$.

Visto isso, seguindo a regra de ouro de Fermi juntamente com os diagramas de Feynman da Figura 8 é possível escrever a probabilidade de transição do fenômeno Raman para a geração do espalhamento Stokes (caso +) ou anti-Stokes (caso -). A descrição será

feita para processos conservativos, isto é, o nível inicial de energia deverá ser o mesmo que o inicial ($|f\rangle = |i\rangle$). O resultado está demonstrado na equação (2.39) e será utilizado ω_L para a energia do fóton incidente proveniente do laser.

$$P_{ph}(\omega_s/\omega_{aS}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle i | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s/\omega_{aS}) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{eP}(\omega_q) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{eR}(\omega_L) | i \rangle}{[\hbar\omega_L - (E_n - E_i)][\hbar\omega_L \pm \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_i)]} \right|^2. \quad (2.39)$$

O processo Raman é dito como um processo perturbativo de terceira ordem, visto as três interações demonstradas nos diagramas de Feynman da Figura (8). Entretanto, é comum utilizar na literatura a linguagem Raman de primeira ordem para o mesmo fenômeno, porém nesse caso está se referindo a processos que envolvem somente um fônon. Assim, quando é referenciado Raman de segunda ordem, como por exemplo na seção 2.1.3, está sendo referenciado processos Raman que envolvem dois fônons.

O hamiltoniano de interação elétron-matéria é construído a partir da força de Lorentz para um elétron. No caso, é utilizada a aproximação de que o campo elétrico atuante sob esse elétron não é intenso, logo o quadrado do potencial vetor é desconsiderado ($\mathbf{A}^2 = 0$) e é utilizado o calibre de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). A interação é feita a partir de ondas planas monocromáticas ($\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$). Dessa forma, pode-se utilizar a aproximação dipolar para o sistema em questão, fazendo com que o hamiltoniano fique da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{eR} = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t). \quad (2.40)$$

Como o campo \mathbf{E} depende de uma frequência ω , a visualização da dependência do hamiltoniano com a frequência fica explicitada.

Para o hamiltoniano de interação elétron-fônon, será utilizado o conceito de potencial de deformação. Esse potencial descreve como a energia do átomo é modificada quando ele se move sob influência desse potencial [42]. Tendo em vista isso, é utilizada uma função de onda para o elétron em um sítio de ligação \mathbf{R}_S dada por $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S)$ e um potencial atômico $\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S)$.

$$\mathcal{H}_{eP} = \int \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{S'}) \nabla \nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S) d^3r. \quad (2.41)$$

Experimentalmente, o pico Stokes é bem mais intenso do que o pico anti-Stokes. Essa característica não possui explicação clássica, como visto na seção 2.2.1. Entretanto, isso pode ser explicado quânticamente através da distribuição de Bose-Einstein descrita na equação (2.42) que determina o número de fônons n , com energia E_q dada uma certa temperatura T .

$$n = \frac{1}{e^{\frac{E_q}{k_B T}} - 1}, \quad (2.42)$$

em que k_B é a constante Boltzmann.

Visto isso, o espalhamento Raman é um processo físico que depende da temperatura do sistema, no qual o evento Stokes e o anti-Stokes fazem com que haja um incremento no número de fônons (S) e um decréscimo no número de fônons (aS). Dessa forma, a razão entre as intensidades de ambos processos pode ser escrita em termos das distribuições de Bose-Einstein de ambos processos obedecendo a simetria de inversão temporal, visto que a transição Stokes é dada por $n \rightarrow n + 1$ e a anti-Stokes por $n + 1 \rightarrow n$, resultando na equação (2.43).

$$\frac{I_{aS}}{I_S} \propto \frac{n}{n+1} = e^{-\frac{E_q}{k_B T}}. \quad (2.43)$$

Além disso, como a probabilidade de que o sistema esteja no nível de energia fundamental é maior do que ele se encontrar em um nível excitado, o número de fônons acessíveis para a transição anti-Stokes é menor do que o número de fônons gerado pela transição Stokes. Isso resulta em uma intensidade maior no processo Stokes do que na do anti-Stokes. Para ilustrar esse comportamento, a Figura 10 apresenta um espectro Raman esquemático, o qual demonstra de forma instrutiva essa diferença de intensidades. Essa dissimelhança de intensidades é observada em espectros experimentais e pode ser visualizada na seção 3.2. Essa análise não possui análogo clássico como discutido anteriormente.

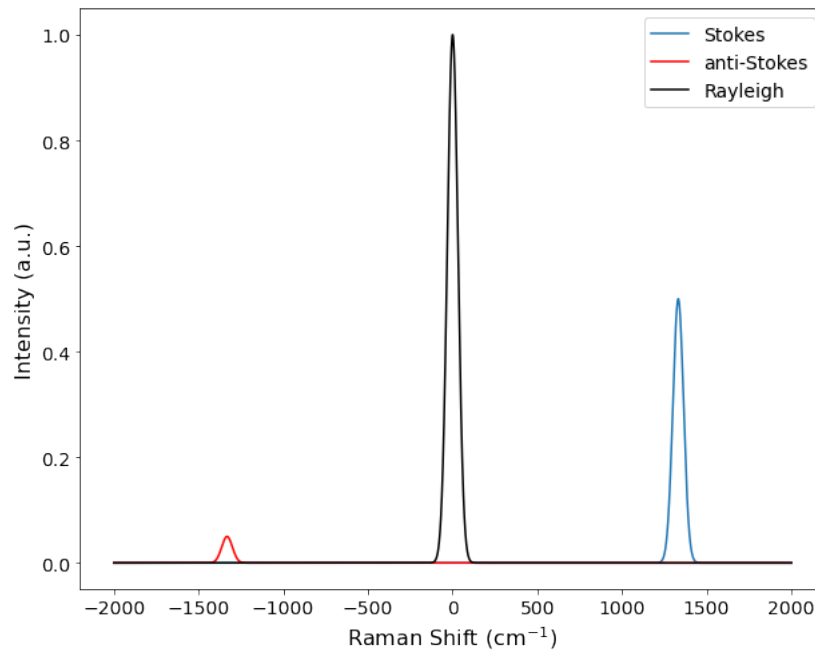


Figura 10 – Ilustração de um espectro Raman utilizando o conceito de distribuição de Bose-Einstein para evidenciar a diferença de intensidade entre o pico Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Para essa imagem, foi utilizado uma frequência de vibração da rede relacionada ao diamante, ou seja, $\omega_q = 1332 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.1.2 Descrição quântica do espalhamento Raman

A descrição quântica do espalhamento Raman tratada nesse trabalho é baseada na abordagem teórica desenvolvida por *Parra-Murilo et. al.* em [49], o qual utiliza a descrição da propagação da luz em meios amplificadores de *T. von Foerster e R. J. Glauber* [50]. Então, o Hamiltoniano que descreve o espalhamento Raman é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hbar\omega_L \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\omega_q \hat{c}^\dagger \hat{c} + \hbar\omega_S \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S + \hbar\omega_{aS} \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS} \\ & + \hbar\lambda_S \left(\hat{a} \hat{c}^\dagger \hat{b}_S^\dagger + h.c. \right) + \hbar\lambda_{aS} \left(\hat{a} \hat{c} \hat{b}_{aS}^\dagger + h.c. \right), \end{aligned} \quad (2.44)$$

em que \hat{a} , \hat{c} e $\hat{b}_{S,aS}$ são operadores de aniquilação de fótons do laser, fônons na rede e fótons Stokes (S) e anti-Stokes (aS), respectivamente. Além disso, observa-se os conjugados hermitianos que correspondem à operadores de criação.

Ao definir o operador número como $N = \hat{a}^\dagger \hat{a}$, a primeira linha de (2.44) se refere a quantidade de fótons laser, Stokes/anti-Stokes e fônons. Já a segunda linha é dita como a parte de interação do Hamiltoniano, na qual o primeiro termo se refere a interação radiação materia que resulta no espalhamento Stokes. Para que esse processo ocorra, há a aniquilação de fóton do laser, por meio de \hat{a} , a criação de um fônon na rede através de \hat{c}^\dagger e criação do fóton Stokes (\hat{b}_S^\dagger). O último termo desse Hamiltoniano se refere ao espalhamento anti-Stokes, o qual é descrito através de uma aniquilação do fóton laser, aniquilação de fônon da rede por meio de \hat{c} e criação do fóton anti-Stokes via \hat{b}_{aS}^\dagger . A constante $\lambda_{S,aS}$ descreve o acoplamento entre a radiação envolvida na interação.

A aplicação do Hamiltoniano de interação em um ket de estado inicial resulta nas transições citadas em 2.2.1.1 para gerar o espalhamento Stokes ou anti-Stokes. A fim de exemplificar, será atuado a interação correspondente ao espalhamento Stokes em um dado ket $|i\rangle$. O resultado da aplicação subsequente dos operadores \hat{a} , \hat{c}^\dagger e \hat{b}_S^\dagger nesse ket é descrita pelas equações (2.45-2.48). Nessas equações, há a exibição do número de fótons laser (n_L), Stokes (n_S), anti-Stokes (n_{aS}), número de fônons (n_q) e energia do nível após cada interação (E_μ).

$$|i\rangle = |n_L, n_S, n_{aS}, n_q, E_i\rangle \quad (2.45)$$

$$|n\rangle = |n_L - 1, n_S, n_{aS}, n_q, E_n\rangle \quad (2.46)$$

$$|n'\rangle = |n_L - 1, n_S, n_{aS}, n_q + 1, E_{n'}\rangle \quad (2.47)$$

$$|f\rangle = |n_L - 1, n_S + 1, n_{aS}, n_q + 1, E_f\rangle, \quad (2.48)$$

nos quais as energias relacionadas podem são dadas pela soma da contribuição fotônica,

dos fônons da rede e do nível energético relacionado (E_e^ν).

$$E_i = \hbar\omega_L n_L + \hbar\omega_S n_S + \hbar\omega_{aS} n_{aS} + \hbar\omega_q n_q + E_e^i \quad (2.49)$$

$$E_n = \hbar\omega_L (n_L - 1) + \hbar\omega_S n_S + \hbar\omega_{aS} n_{aS} + \hbar\omega_q n_q + E_e^n \quad (2.50)$$

$$E_{n'} = \hbar\omega_L (n_L - 1) + \hbar\omega_S n_S + \hbar\omega_{aS} n_{aS} + \hbar\omega_q (n_q + 1) + E_e^{n'} \quad (2.51)$$

$$E_f = \hbar\omega_L (n_L - 1) + \hbar\omega_S (n_S + 1) + \hbar\omega_{aS} n_{aS} + \hbar\omega_q (n_q + 1) + E_e^f. \quad (2.52)$$

O espalhamento anti-Stokes segue a mesma lógica, entretanto o número de fônons diminui devido à aniquilação dessas partículas para resultar no espalhamento e o número de fótons Stokes é mantido constante.

Os campos elétrico e magnéticos das radiações envolvidas no processo podem ser escritos por meio dos operadores descritos no Hamiltoniano, resultando na seguinte expressão para o fóton do laser [51]:

$$\mathbf{E}^L = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_L}{2\epsilon}} \left(\hat{a} e^{i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)} \mathbf{e}_L - \hat{a}_L^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)} \mathbf{e}_L \right); \quad (2.53)$$

$$\mathbf{B}^L = \sqrt{\frac{\hbar\omega_L}{2}} \left(\hat{a} e^{i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)} \mathbf{e}_L + \hat{a}_L^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)} \mathbf{e}_L \right), \quad (2.54)$$

em que \mathbf{e}_L simboliza o vetor unitário do campo.

Em relação aos campos dos fótons Stokes e anti-Stokes, eles ficam quantizados da seguinte forma:

$$\mathbf{E}^{S,aS}(\mathbf{r}, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2\epsilon}} \left(\hat{b}_{S,aS} e^{i(\mathbf{k}_{S,aS} \cdot \mathbf{r}_{S,aS} - \omega_{S,aS} t)} \mathbf{e}_{S,aS} - \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_{S,aS} \cdot \mathbf{r}_{S,aS} - \omega_{S,aS} t)} \mathbf{e}_{S,aS} \right); \quad (2.55)$$

$$\mathbf{B}^{S,aS}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{S,aS}}{2}} \left(\hat{b}_{S,aS} e^{i(\mathbf{k}_{S,aS} \cdot \mathbf{r}_{S,aS} - \omega_{S,aS} t)} \mathbf{e}_{S,aS} + \hat{b}_{S,aS}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}_{S,aS} \cdot \mathbf{r}_{S,aS} - \omega_{S,aS} t)} \mathbf{e}_{S,aS} \right). \quad (2.56)$$

Os campos quantizados possuem explicitamente uma parte cujas frequências são positivas e uma parte negativa, podendo ser separado da seguinte forma⁴:

$$\mathbf{E}_L(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_L^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_L^{(-)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.57)$$

em que,

$$\mathbf{E}_L^{(+)}(\mathbf{r}, t) \propto \hat{a} \quad (2.58)$$

$$\mathbf{E}_L^{(-)}(\mathbf{r}, t) \propto \hat{a}^\dagger. \quad (2.59)$$

Essa quantização do campo e da matéria permite uma análise mais apurada sobre o fenômeno estudado. Além disso, os campos quantizados permitem o desenvolvimento da teoria de correlação entre fótons Stokes e anti-Stokes para obtenção da função de correção de segunda ordem.

⁴ O campo do laser foi tomado de exemplo, porém a abordagem continua válida para qualquer campo que envolva uma somatória como a apresentada.

2.2.2 Polarização de terceira ordem

A polarização de terceira ordem é bastante estudada para compreender fenômenos de ótica não linear, entretanto, ela será utilizada para descrever o fenômeno de correlação temporal entre os fótons Stokes e anti-Stokes. Mas, antes de aplicar esse conceito será efetuada uma descrição clássica e semi-clássica para a expressão da susceptibilidade eletrônica de terceira ordem. Tal finalidade será efetuada ao utilizar somente a parte de terceira ordem da expressão (2.21), ou seja,

$$P^{(3)}(r, t)_i = \chi_{ijkl}^{(3)} E(r, t)_j E(r, t)_k E(r, t)_l. \quad (2.60)$$

O fenômeno de mistura de quatro ondas, do inglês “four wave-mixing” (FWM), é devido ao tensor de susceptibilidade eletrônica de terceira ordem, no qual a interação de três ondas que geram uma quarta. Essa interação pode ser descrita por meio de um campo tricromático dado por (2.61) com um material não linear.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)} + \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)} + \mathbf{E}_3 e^{i(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega_3 t)} + c.c. \quad (2.61)$$

O produto dos campos (2.61) devido à equação de polarização (2.60), irá gerar a seguinte lista de novas frequências:

$$\begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \\ &(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), \\ &(2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Além dos termos descritos em (2.62), há os termos que são relacionados aos complexos conjugados. Isso faz com que haja no total 44 termos de soma de frequência que podem ser relacionados à uma polarização específica, como indica a equação (2.63). Ademais, para cada polarização calculada deverá ser acrescentado um fator relacionado à permutação das frequências.

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}. \quad (2.63)$$

No campo da ótica é comum escrever o campo elétrico em termos de transformada de Fourier, para isso ele deverá ser uma função periódica e que converge a zero no infinito. Logo,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.64)$$

A transformada inversa é dada por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.65)$$

Por fim, utilizando a equação (2.65) em (2.60), a polarização de terceira ordem fica escrita da seguinte forma:

$$P^{(3)}(r, t)_i = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3)_{ijkl} E(r, \omega_1)_j E(r, \omega_2)_k E(r, \omega_3)_l \times e^{-i\omega_\sigma t} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \quad (2.66)$$

A equação (2.66) demonstra explicitamente a dependência da susceptibilidade eletrônica com as frequências dos campos elétricos. A frequência ω_σ é determinada pela equação (2.67) e garante que a conservação de energia do processo seja conservada.

$$\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3. \quad (2.67)$$

Um caso específico de FWM é o caso degenerado (degenerate four wave-mixing DFWM), em que a fonte excitadora possui campos de mesma frequência. A partir desse conceito, será estudada a equação clássica que resulta na susceptibilidade eletrônica clássica, isto é, sem quantizar os campos.

Tal finalidade é atingida modelando o sistema através de uma equação de movimento que descreve a vibração da molécula por meio de um oscilador harmônico forçado amortecido, dado pela equação (2.68). Essa equação descreve a variação da posição internuclear $\tilde{q}(t)$ desviada de sua posição de equilíbrio q_0 . A frequência de ressonância é dada por ω_q e o amortecimento por um fator γ .

$$\frac{d^2\tilde{q}}{dt^2} + 2\gamma \frac{d\tilde{q}}{dt} + \omega_q^2 \tilde{q} = \frac{F(t)}{m}. \quad (2.68)$$

A polarização α da molécula depende da separação internuclear, dessa forma α pode ser expandido até a primeira ordem em série de Taylor em função dessa separação. Isso está descrito na equação (2.69).

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \tilde{q}(t). \quad (2.69)$$

A aplicação de um campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ que se propaga na direção z na molécula gera uma oscilação forçada no sistema resultando em um momento de dipolo que é descrito por (2.13) ao deslocar o sistema por \tilde{q} . O sistema excitado gasta uma energia dada por (2.70) para se estabilizar.

$$W = \frac{1}{2} \langle \mathbf{p}(\mathbf{z}, t) \cdot \mathbf{E}(z, t) \rangle = \frac{\epsilon_0 \alpha(t)}{2} \langle E^2(z, t) \rangle. \quad (2.70)$$

A partir dessa energia, obtêm-se a força $F(t)$ que irá fazer atuar no sistema modelado.

$$F(z, t) = \frac{\partial W}{\partial q} = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \langle E^2(z, t) \rangle. \quad (2.71)$$

Para resolver a equação (2.68) será assumido um campo elétrico dicromático dado por (2.72), para o caso de DFWM estudado. O uso de um campo dicromático para o problema é justificado visto o fato de que, apesar de se dizer que um caso degenerado de mistura de quatro ondas é quando todas as frequências possuem o mesmo valor, também é dito como caso degenerado quando dois campos possuem as mesmas frequências.

$$E(z, t) = E_L e^{i(k_L z - \omega_L t)} + E_S e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c., \quad (2.72)$$

na qual L e S é em relação ao campo do laser e ao campo do Stokes respectivamente. Além disso, ω_S deve satisfazer $\omega_S = \omega_L - \omega_q$.

Ao aplicar (2.72) em (2.71), obtêm-se:

$$F(z, t) = \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \left[E_L E_S^* e^{i(Kz - \Omega t)} + c.c. \right], \quad (2.73)$$

na qual foi-se utilizado: $K = k_L + k_S$ e $\Omega = \omega_L - \omega_S$.

Será proposta uma solução do tipo:

$$\tilde{q}(t) = q(\Omega) e^{i(Kz - \Omega t)} + c.c. \quad (2.74)$$

Portanto, utilizando (2.74) e (2.73) em (2.68), obtêm-se a solução, descrita abaixo, para a equação do oscilador harmonico em questão.

$$q(\Omega) = \frac{(\epsilon_0/m) (\partial \alpha / \partial q)_0 E_L E_S^*}{\omega_q^2 - \Omega^2 + 2i\Omega\gamma}. \quad (2.75)$$

Segundo a equação (2.13), a polarização pode ser escrita em termos do produto entre a polarizabilidade dada por (2.69), utilizando o deslocamento internuclear dado por (2.75), e o campo descrito por (2.72). Dessa forma, haverá um termo que é dito como polarização linear, pois é proporcional a α_0 , e um termo dito como polarização não linear, o qual depende de $(\partial \alpha / \partial q)_0$. O resultado desse produto são exponenciais cujas frequências irão somar ou subtrair. Dessa forma, é possível determinar uma polarização não linear que irá depender dessas interações.

$$\begin{aligned} P^{NL}(t) &= P(2\omega_S - \omega_L) e^{-i(2\omega_S - \omega_L)t} + P(2\omega_L - \omega_S) e^{-i(2\omega_L - \omega_S)t} \\ &+ P(2\omega_{aS} - \omega_L) e^{-i(2\omega_{aS} - \omega_L)t} + P(2\omega_L - \omega_{aS}) e^{-i(2\omega_L - \omega_{aS})t} \\ &+ P(\omega_S) e^{-i\omega_S t} + P(\omega_{aS}) e^{-i\omega_{aS} t} + P(\omega_L) e^{-i\omega_L t} + n.f.c., \end{aligned} \quad (2.76)$$

em que $n.f.c.$ são os componentes de frequência negativa.

A equação (2.76) indica explicitamente o que foi adiantado fenomenologicamente por (2.62). A parte da polarização que depende exclusivamente da frequência ω_S e ω_{aS} são associados às polarizações relacionadas ao Raman estimulado.

$$\begin{aligned} P(\omega_{S/aS}) &= N\epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q^*(\Omega) E_L e^{ik_S z} \\ &= \frac{(\epsilon_0^2 N/m) (\partial \alpha / \partial q)_0^2 |E_L|^2 E_{S/aS}}{\omega_q^2 - \Omega^2 + 2i\Omega\gamma} e^{ik_{S/aS} z}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

A equação (2.77) pode ser escrita em termos de um tensor de susceptibilidade eletrônica da seguinte forma:

$$P(\omega_{S/aS}) = 6\epsilon_0\chi_R^{(3)}(\omega_{S/aS})|E_L|^2 E_{S/aS} e^{ik_{S/aS}z}, \quad (2.78)$$

em que o fator 6 foi introduzido para contabilizar a permutação das frequências dos campos que contribuem para essa polarização.

Assim, por inspeção, a equação (2.78) determina um tensor de susceptibilidade eletrônica para o Raman estimulado dado por:

$$\chi_R(\omega_{S/aS}) = \frac{\epsilon_0(N/6m) (\partial\alpha/\partial q)_0^2}{\omega_q^2 - (\omega_L - \omega_{S/aS})^2 + 2i(\omega_L - \omega_{S/aS})\gamma} \quad (2.79)$$

$$\approx -\frac{(\epsilon_0 N/12m\omega_q) (\partial\alpha/\partial q)_0^2}{[\omega_{S/aS} - (\omega_L - (\pm\omega_q))] + i\gamma}, \quad (2.80)$$

em que + é para o caso Stokes e - para o caso anti-Stokes. A aproximação efetuada em (2.79) para gerar (2.80) é considerando o sistema perto da ressonância. Além disso, note que $\chi_R^{(3)}(\omega_{aS}) = \chi_R^{(3)*}(\omega_S)$.

A susceptibilidade pode ser separada em uma parte real e imaginária por meio de $\chi_R^{(3)}(\omega) = \chi_R^{(3)'}(\omega) + i\chi_R^{(3)''}(\omega)$. O gráfico desses dois termos para o caso Stokes e anti-Stokes está descrito na imagem 11.

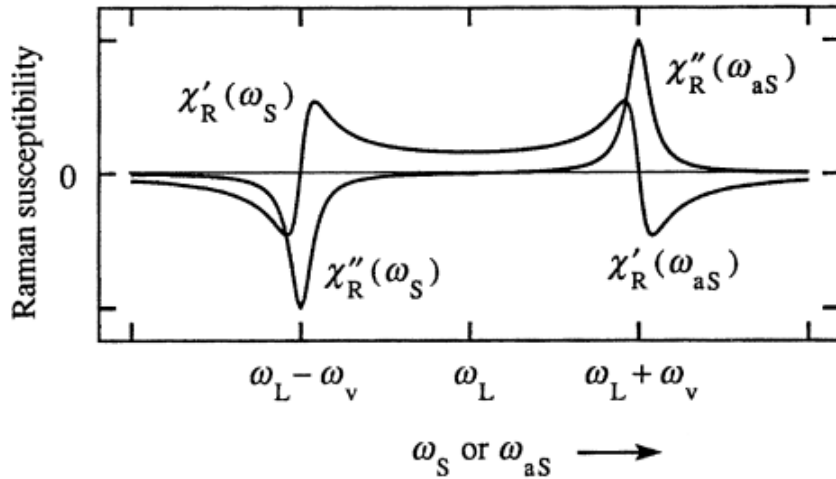


Figura 11 – Ilustração do comportamento da parte real $\chi_R'(\omega)$ e imaginária $\chi_R''(\omega)$ da susceptibilidade Raman para o caso Stokes (ω_S) e o caso anti-Stokes (ω_{aS}). Figura adaptada de [43].

As polarizações dependentes de $2\omega_L - \omega_S$ e $2\omega_L - \omega_{aS}$ na equação (2.76) são ditas como termos relacionados ao FWM das frequências envolvidas no processo. Observa-se que a polarização relacionada ao anti-Stokes depende explicitamente da amplitude do

espalhamento Stokes, e reciprocamente. Dessa forma, utilizando o mesmo tratamento efetuado em (2.77) obtêm-se:

$$P_F(2\omega_L - \omega_{S/aS}) = \frac{(\epsilon_0^2 N/m) (\partial\alpha/\partial q)_0^2 |E_L|^2 E_{S/aS}}{\omega_q^2 - \Omega^2 + 2i\Omega\gamma} e^{i(2\omega_L - \omega_{S/aS})t}. \quad (2.81)$$

Frente a isso, pode-se escrever a polarização relacionada ao FWM como demonstrado na equação (2.82). Será utilizado o fato de que $\omega_{aS} = 2\omega_L - \omega_S$ e $\omega_S = 2\omega_L - \omega_{aS}$.

$$P_F(\omega_{S/aS}) = 3\epsilon_0 \chi_F^{(3)}(\omega_{S/aS}) |E_L|^2 E_{aS/S}^* e^{i(2\omega_L - \omega_{S/aS})t}, \quad (2.82)$$

em que o termo 3 é em relação à permutação dos campos interagentes.

Logo, a susceptibilidade relacionada à mistura de quatro ondas para o termo Stokes e o anti-Stokes é dada por:

$$\chi_F^{(3)}(\omega_{S/aS}) = \frac{\epsilon_0(N/3m) (\partial\alpha/\partial q)_0^2}{\omega_q^2 - (\omega_L - \omega_{S/aS})^2 + 2i(\omega_L - \omega_{S/aS})\gamma} \quad (2.83)$$

$$\approx -\frac{(\epsilon_0 N/6m\omega_q) (\partial\alpha/\partial q)_0^2}{[\omega_{S/aS} - (\omega_L - (\pm\omega_q))] + i\gamma}, \quad (2.84)$$

ou em termos de componentes:

$$\chi_F^{(3)}(\omega_{S/aS})_{ijkl} = -\frac{(\epsilon_0 N/6m\omega_q) (\partial\alpha_{ij}/\partial q)_0 (\partial\alpha_{kl}/\partial q)_0}{[\omega_{S/aS} - (\omega_L - (\pm\omega_q))] + i\gamma}. \quad (2.85)$$

Novamente, foi utilizado o fato de que o sistema está perto da ressonância para se obter a aproximação descrita na equação (2.84). É importante destacar que $\chi_F(\omega) = 2\chi_R(\omega)$, como a intensidade é proporcional ao módulo quadrado da susceptibilidade [52], logo o sinal relacionado ao FWM será mais intenso do que o relacionado ao Raman. A expressão (2.85) para a susceptibilidade destaca uma dependência da frequência dos campos incidentes e de ressonância do material. Além de explicitar a conexão com as direções de polarização representadas pelo índice i do campo resultante e j, k, l dos campos incidentes.

2.2.2.1 Descrição Semi-Clássica

O tensor de susceptibilidade eletrônica pode ser obtido classicamente via (2.68), como demonstrado acima, ou pode ser efetuado através da quantização da matéria. A teoria descrita aqui será feita quantizando somente a matéria, por isso é denominada como semi-clássica. Visto que o propósito dessa seção é demonstrar as transições eletrônicas que acontecem na matéria, não será feita a quantização dos campos⁵, uma vez que com o tratamento descrito a seguir supre o proposto.

⁵ O tratamento com os campos quânticos está descrito em [45]

O formalismo utilizado nessa seção é por meio da matriz de densidade. Dessa forma, utiliza-se um ψ como função de onda do material sob influência do campo eletromagnético. Portanto, a matriz de densidade associada é um ensemble de bras e kets de estados da matéria.

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (2.86)$$

A partir desse ensemble, obtém-se o valor esperado da quantidade física \mathbf{P} dita como polarização elétrica, ou seja,

$$\langle\mathbf{P}\rangle = \langle\psi|\mathbf{P}|\psi\rangle = Tr(\rho\mathbf{P}). \quad (2.87)$$

O estado do sistema é dependente do tempo, logo a matriz de transição também deve ser. Portanto, para se obter o comportamento de ρ ao longo do tempo deve-se estudar a equação de movimento para um operador, a qual é descrita como [46]:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}, \rho], \quad (2.88)$$

na qual foi-se evoluído o operador da matriz de densidade e sendo (2.88) conhecido como equação de Liouville. Além disso, o Hamiltoniano utilizado no contexto desse trabalho é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{random}, \quad (2.89)$$

em que \mathcal{H}_{int} é o mesmo dado por (2.40) e \mathcal{H}_{random} são perturbações aleatórias através de um reservatório térmico.

A utilização do hamiltoniano (2.89) na equação (2.88) gera o seguinte resultado:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{eR}, \rho] + \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{relax}, \quad (2.90)$$

no qual o termo relacionado ao Hamiltoniano de perturbações aleatórias é descrito como uma evolução de relaxamento da matriz de densidade, ou seja,

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{relax} = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_{random}, \rho]. \quad (2.91)$$

Para o contexto de calcular susceptibilidades eletrônicas não lineares, utiliza-se a matriz de densidade expandida em ordens maiores.

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)} + \dots \quad (2.92)$$

Dessa forma, utilizando a equação (2.87), para se obter a polarização através da matriz de densidade, observa-se que a polarização também será expandida em ordens maiores.

$$\langle\mathbf{P}\rangle = \langle\mathbf{P}^{(0)}\rangle + \langle\mathbf{P}^{(1)}\rangle + \langle\mathbf{P}^{(2)}\rangle + \langle\mathbf{P}^{(3)}\rangle + \dots \quad (2.93)$$

Ao assumir que $\rho^{(0)}$ é o operador para o sistema em equilíbrio térmico, não há polarização permanente associada a essa ordem de grandeza, logo $\langle \mathbf{P}^{(0)} \rangle = 0$. A equação (2.93) pode ser escrita compactamente por:

$$\langle \mathbf{P}^{(n)} \rangle = Tr(\rho^{(n)} \mathbf{P}). \quad (2.94)$$

Para que se tenha uma solução perturbativa da equação de movimento da matriz de densidade de estado, utiliza-se a expansão (2.92) em (2.88) e coleta-se os termos de mesma ordem. Observa-se que há uma dependência entre as ordens adjacentes, justamente como a série de Dyson utilizada para o método perturbativo indica. Na equação (2.95) há o exemplo da equação para a primeira ordem da perturbação, enquanto que a (2.96) é uma formulação geral para ordens maiores.

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [(\mathcal{H}_0, \rho^{(1)}) + (\mathcal{H}_{eR}, \rho^{(0)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right)_{relax} \quad (2.95)$$

$$\frac{\partial \rho^{(n+1)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [(\mathcal{H}_0, \rho^{(n+1)}) + (\mathcal{H}_{eR}, \rho^{(n)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(n+1)}}{\partial t} \right)_{relax}. \quad (2.96)$$

Visto que o desejo é determinar a susceptibilidade de terceira ordem associada a fenômenos de mistura de quatro ondas, a equação (2.96) para terceira ordem deverá ser solucionada. Apesar de poder negligenciar o termo $\left(\frac{\partial \rho^{(n+1)}}{\partial t} \right)_{relax}$ [44], a solução da equação é complicada. De forma a evitar esse cálculo, há o método de solução através de diagramas duplos de Feynman. A utilização desse método é bem parecida com a demonstrada na seção 2.2.1.1 para o diagrama simples, entretanto, aqui, o diagrama demonstra a evolução do ket (lado esquerdo do diagrama) e bra (lado direito do diagrama), ou seja, da matriz densidade ao longo do tempo. As interações são demarcadas através dos vértices que aparecem nos diagramas e a transição é matematicamente descrita pela regra de ouro de Fermi (2.36).

A susceptibilidade eletrônica de terceira ordem gera 48 diagramas diferentes devido às permutações envolvendo os campos incidentes [44], em que há interações paramétricas e não paramétricas. No caso desse trabalho, será dada atenção a somente a classe de diagramas responsáveis pela geração de uma mistura de quatro ondas ressonante. Isto é, os termos responsáveis pela parte não ressonante do tensor de susceptibilidade eletrônica não serão explicitamente calculados mas serão contabilizados separadamente como a expressão (2.20) demonstra. Entretanto, o cálculo explícito de todas essas quantidades foram efetuadas em [53].

A Figura 12-a) demonstra a evolução do sistema através da interação da matéria com o campo eletromagnético do laser ω_L , fazendo com que o sistema faça a transição de estado dada por $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$. Essa transição é seguida da emissão de um fóton Stokes, levando o sistema ao estado $|m\rangle$. Após, há uma outra absorção de fótons do campo elétrico incidente, fazendo com que o sistema seja levado ao estado $|n'\rangle$ e assim decaindo para o

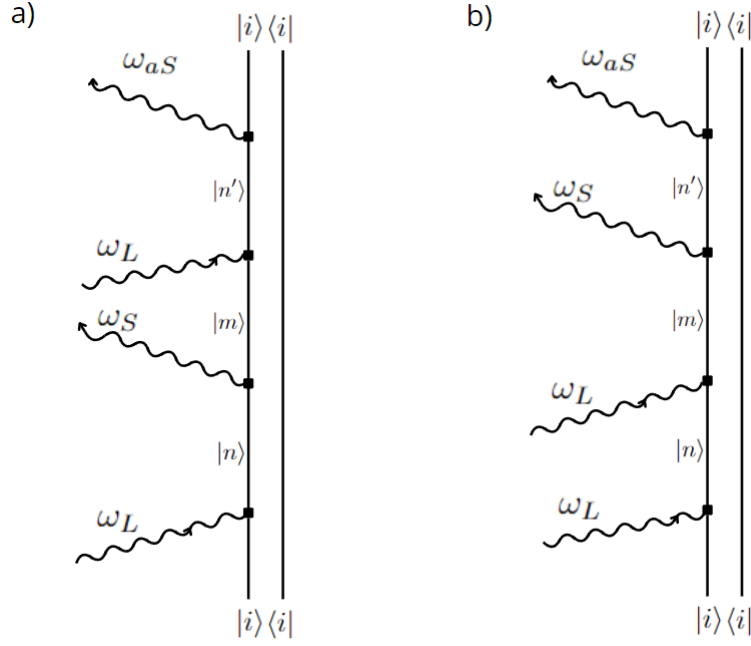


Figura 12 – Diagrama duplo de Feynman para geração de mistura de quatro ondas a) com os campos do laser, Stokes e anti-Stokes e b) demonstra a permutação desses campos.

estado inicial $|i\rangle$ através da emissão de um fóton anti-Stokes. Esse diagrama de Feynman gera a seguinte expressão:

$$\chi^{(3)}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{ijkl} = \frac{1}{12} \frac{N \mathcal{M}_{ij} \mathcal{M}_{kl}}{(\omega_{ph} - (\omega_L - \omega_S) + i\gamma)}, \quad (2.97)$$

em que fator $1/12$ é empregado devido às permutações dos campos interagentes e às matrizes de transição \mathcal{M}_{ij} , que são definidas pela transição induzida pelo Hamiltoniano de interação. Os índices dessas matrizes estão relacionados à direção de polarização do campo elétrico associado à respectiva transição. Isso se deve ao fato de que no Hamiltoniano (2.40), há um produto interno que determina essas direções.

Por essa razão, essas matrizes podem ser representadas pelas matrizes de polarização do Raman, conforme descritas em 2.1.2, que indicam as regras de seleção de polarização para ocorrência do espalhamento. Além disso, a expressão dessas matrizes em termos das transições de estado é a seguinte:

$$\mathcal{M}_{ij} = \sum_{nm} \left[\frac{\langle m|er_i|n\rangle \langle n|er_j|i\rangle}{\hbar(\omega_S + \omega_{ni})} + \frac{\langle m|er_j|n\rangle \langle n|er_i|i\rangle}{\hbar(\omega_L + \omega_{ni})} \right] \quad (2.98)$$

$$\mathcal{M}_{kl} = \sum_{n'm} \left[\frac{\langle i|er_k|n'\rangle \langle n'|er_l|m\rangle}{\hbar(\omega_{aS} + \omega_{n'm})} + \frac{\langle i|er_l|n'\rangle \langle n'|er_k|m\rangle}{\hbar(\omega_L + \omega_{n'm})} \right], \quad (2.99)$$

nos quais ω_{ni} é a diferença de energia entre os níveis $|n\rangle$ e $|i\rangle$.

A equação (2.97) é utilizada para descrever o espalhamento Raman coerente anti-Stokes (CARS), no qual o material é submetido a excitação de dois fótons do laser mais

um fóton Stokes, resultando em uma amplificação do sinal anti-Stokes. Essa é uma técnica bastante utilizada para sondar materiais 2D [54, 55] cujo sinal Raman não é intenso. Devido a esse mesmo motivo, essa técnica, também, é bastante utilizada para estudar materiais biológicos [56, 57].

A permutação dos campos incidentes resulta na absorção de dois fótons e na emissão dos fótons Stokes e anti-Stokes. Este fenômeno está delineado na Figura 12-b). Conseqüentemente, a inclusão desse efeito em (2.97) é realizada mediante o incremento do produto de matrizes de transição associadas a esse processo, as quais consistem em uma simples permutação dos índices ligados aos campos. Essa soma deve ser ponderada por um fator de 1/2 em virtude da degenerescência correspondente. Adicionalmente, será integrada na equação (2.97) a contribuição não ressonante das transições eletrônicas $\chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)$, como por exemplo a absorção de dois fótons. Esta forma de absorção, igualmente, caracteriza-se como uma mistura de quatro ondas e pode ser ressonante, embora para materiais transparentes como o diamante, conforme indicado por [58], não é ressonante. Assim, essa contribuição é incorporada na componente eletrônica do tensor de susceptibilidade eletrônica. Dessa maneira, a equação (2.97) será expressa conforme se segue:

$$\chi^{(3)}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{ijkl} = \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{ijkl} + \frac{1}{24} \frac{N (\mathcal{M}_{ij}\mathcal{M}_{kl} + \mathcal{M}_{il}\mathcal{M}_{kj})}{(\omega_{ph} - (\omega_L - \omega_S) + i\gamma)}, \quad (2.100)$$

na qual pode-se utilizar a notação compacta para a contribuição Raman (segundo termo da soma) como sendo $\chi_{ijkl}^{(3)R}$.

A partir de (2.97) define-se uma intensidade dada pelo módulo quadrado da susceptibilidade eletrônica, a qual será denominada de I_{SaS}^{corr} .

$$I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{ijkl} = \left| \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{ijkl} + \frac{1}{24} \frac{N (\mathcal{M}_{ij}\mathcal{M}_{kl} + \mathcal{M}_{il}\mathcal{M}_{kj})}{(\omega_{ph} - (\omega_L - \omega_S) + i\gamma)} \right|^2, \quad (2.101)$$

na qual foi mantido os índices $ijkl$, pois o valor da intensidade irá depender da polarização dos fótons envolvidos no processo.

A equação (2.100) descreve um tipo específico de mistura de quatro ondas que constitui o cerne deste estudo. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Raman correlacionado Stokes e anti-Stokes (SaS), no qual a geração do fóton Stokes resulta em uma correlação temporal com o fóton anti-Stokes emitido (este espalhamento será detalhadamente abordado na seção 2.2.3). A distinção crucial entre este espalhamento e o CARS reside no fato de que no CARS, a matéria é excitada por dois fótons laser e um fóton Stokes para gerar um fóton anti-Stokes, conforme ilustrado na Figura 13-a). Por outro lado, no SaS, a matéria é excitada por dois fótons laser e gera o par correlacionado de Stokes e anti-Stokes, conforme representado na Figura 13-b).

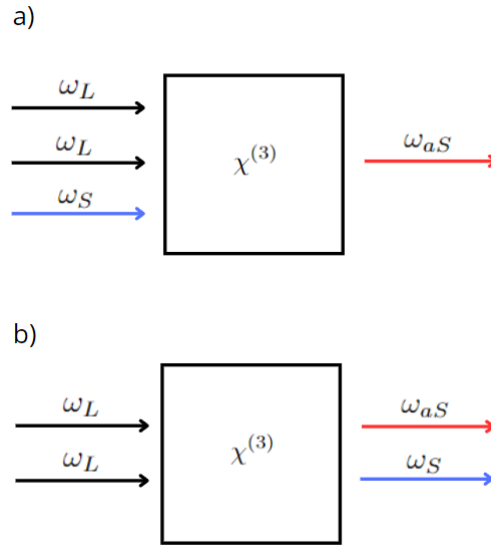


Figura 13 – Ilustração da interação luz-matéria no espalhamento a) CARS b) SaS.

O gráfico correspondente à expressão (2.100) exibe um padrão semelhante ao apresentado na Figura 11. Experimentalmente, o sinal detectado consiste no módulo quadrado de χ , conforme discutido anteriormente, entretanto, a parte ressonante mantém o padrão da curva da Figura 11. Portanto, o experimento conduzido neste estudo tem por objetivo reproduzir essa curva para o caso ressonante, associado ao efeito Raman, enquanto para o caso não ressonante, espera-se um comportamento linear contínuo.

Por fim, pode-se explorar a transição energética que o sistema é submetido aos processos explorados aqui. Inicialmente, a Figura 14-a) demonstra a absorção de dois fótons ω_L provocando uma transição eletrônica não ressonante e gerando um decaimento dos fótons Stokes ω_S e anti-Stokes ω_{aS} . Na Figura 14-b) há a transição provocada pela mistura de quatro ondas mediada por um fônon. Nos casos (i) e (iii), a transição é gerada pela absorção de fótons do laser, levando o sistema a um nível de energia maior que, posteriormente, volta ao estado inicial com a emissão de fótons que estão fora da ressonância. No caso (i), há um deslocamento negativo em energia, isto é, a diferença entre os fótons Stokes e anti-Stokes é menor do que a energia de um fônon. Já no caso (iii), a diferença de energia entre os fótons Stokes e anti-Stokes é maior que a energia de um fônon, gerando o processo denominado de deslocamento positivo em energia. Assim, a energia do fóton ω_{aS} na transição (i) é menor do que o fóton ω_{aS} proveniente da transição (iii). Por fim, observa-se que o caso em que a emissão de fótons provenientes do processo de mistura de quatro ondas são resultantes da transição energética de níveis de energia relacionados à energia de vibração da rede do material. Esse processo é denominado como ressonante e está exemplificado no caso (ii) da Figura 14-b).

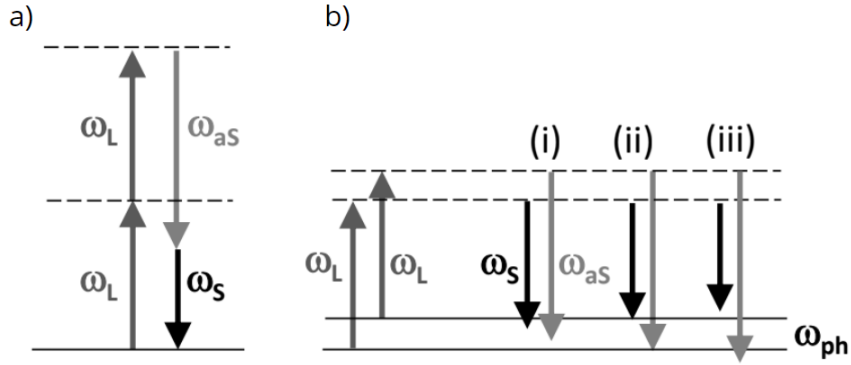


Figura 14 – a) Processo de transição eletrônica não ressonante. b) Processo de transição mediada por um fônon, podendo ser não ressonante com um (i) negative detuning (ii) positive detuning. Na ilustração (ii), a transição mediada por um fônon ocorre em ressonância. (Imagem adaptada de [9].)

2.2.3 Espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes

O principal fenômeno estudado nessa dissertação é o espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes (SaS). Por conseguinte, essa seção é dedicada inteiramente à explanação do fenômeno, na qual será dividida entre: uma descrição da função de correlação motivada pela descrição da teoria da fotodeteção; características gerais do SaS; dependência da frequência através da descrição Hamiltoniana para o análogo fotônico da teoria BCS e por fim uma explanação da dependência da polarização na produção dos pares correlacionados.

2.2.3.1 Correlação entre os campos Stokes e anti-Stokes

A fim de se estudar a natureza quântica do processo SaS, utiliza-se medidas da função de correlação de segunda ordem normalizada $g^{(2)}(\tau)$. Afim de conectar a função de correlação com o trabalho experimental executado nessa dissertação, o estudo dessa função será motivado por meio da análise da teoria de fotodeteção. Essa teoria se baseia na aplicação da teoria da perturbação dependente do tempo em um sistema de um átomo, que será ionizado via absorção de um fóton. Essa abordagem é a mesma utilizada em [46].

A descrição Hamiltoniana do problema é a seguinte:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{at} + \mathcal{H}_{em} + V, \quad (2.102)$$

em que a soma do Hamiltoniano do átomo (\mathcal{H}_{at}) mais o Hamiltoniano do campo eletromagnético (\mathcal{H}_{em}) são relacionados ao sistema sem perturbação. A parte de interação radiação-matéria (V), utiliza-se a aproximação de dipolo, igual o Hamiltoniano (2.40). Para o formalismo apresentado nessa seção, será utilizado $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{E}}$ como operadores de dipolo elétrico e campo magnético, respectivamente.

Ao escrever o estado $|\psi\rangle$ no formalismo de interação, considera-se $|\psi_I(0)\rangle$ autoestado do Hamiltoniano não perturbado. Visto isso, através da série de Dyson, obtêm-se o estado $|\psi_I(t)\rangle$ para um dado tempo.

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + (i\hbar)^{-1} \int_0^t V_I(t') |\psi_I(0)\rangle dt'. \quad (2.103)$$

O estado $|\psi_I(t)\rangle$ pode ser escrito como um produto tensorial entre dois espaços de Hilbert diferentes, nos quais um é em relação aos autoestados de \mathcal{H}_{at} e o outro é em relação aos autoestados de \mathcal{H}_{em} . Portanto, assumindo $|a\rangle$ e $|b\rangle$ autoestados do átomo e $|\psi(t)\rangle$ autoestados do campo, pode-se escrever o ket de estado no tempo $t = 0$ na representação de interação.

$$|\psi_I(0)\rangle = |a\rangle \otimes |\psi_i\rangle \equiv |a; \psi_i\rangle, \quad (2.104)$$

em que foi utilizado $|\psi_i\rangle$ como estado inicial arbitrário.

Dessa forma, utilizando (2.103) para obter a amplitude de transição de $|\psi_I(t)\rangle$ para um possível estado final para o sistema representado por $|b; \psi_f\rangle$ é calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle b; \psi_f | \psi_I(t) \rangle &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t \langle b; \psi_f | V_I(t') | a; \psi_i \rangle dt' \\ &= -(i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i\omega_{ba}t'} \langle b | \hat{\mathbf{r}} | a \rangle \cdot \langle \psi_f | \hat{\mathbf{E}} | \psi_i \rangle dt', \end{aligned} \quad (2.105)$$

no qual $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$, sendo essas energias relacionadas aos estados a e b .

O elemento $\langle b | \hat{\mathbf{r}} | a \rangle$ representa o elemento da matriz de momento de dipolo na representação de Schrödinger. Já o campo, deverá ser quantizado para que seja escrito em termos de operadores de criação e aniquilação para atuar sobre os estados $|\psi(t)\rangle$ do campo. Dessa forma, seguindo a abordagem de [46], será escrito o campo elétrico em termos funções de modos espaciais $\mathbf{u}_m(\mathbf{r})$ e temporais $f_m(t)$.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_m f_m(t) \mathbf{u}_m(\mathbf{r}). \quad (2.106)$$

Visto que o campo elétrico deve satisfazer a equação de onda, pode-se separar a parte temporal da espacial. Como resultado disso, $f_m(t)$ deve satisfazer a seguinte equação:

$$\frac{d^2 f_m(t)}{dt^2} + c^2 k_m^2 f_m(t) = 0, \quad (2.107)$$

na qual $k_m = \omega_m/c$. Enquanto que a parte espacial da equação de onda deve ser autofunção das equações de Helmholtz, satisfazendo as seguintes propriedades:

$$\nabla^2 \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = -k_m^2 \mathbf{u}_m(\mathbf{r}); \quad (2.108)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = 0; \quad (2.109)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = 0, \quad \text{sobre qualquer superfície condutora.} \quad (2.110)$$

Dessa forma, o campo quantizado em função de operadores de criação e aniquilação pode ser separado em termos de frequência positiva e negativa, como citado em 2.2.1.2, utilizando a função $\mathbf{u}_m(\mathbf{r})$ para os modos espaciais.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)^{(-)} = \sum_m (2\pi\hbar\omega_m)^{1/2} \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) a_m^\dagger e^{i\omega_m t}, \quad (2.111)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)^{(+) } = \sum_m (2\pi\hbar\omega_m)^{1/2} \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) a_m e^{-i\omega_m t}. \quad (2.112)$$

A integral realizada em (2.105) é predominantemente influenciada por componentes do campo elétrico que possuem frequências próximas de ω_{ba} . A contribuição das componentes do campo com frequências negativas oscilará rapidamente em relação a t' , resultando em uma contribuição pequena dessas componentes [46]. Dado que, em qualquer medida óptica, o tempo de observação é sempre maior que o período de oscilação da radiação, apenas a parte relacionada às frequências positivas do campo elétrico deverá contribuir para a integral mencionada. Então:

$$\langle b; \psi_f | \psi_I(t) \rangle = -(i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i\omega_{ba}t'} \langle b | \hat{\mathbf{r}} | a \rangle \cdot \langle \psi_f | \hat{\mathbf{E}}^{(+)} | \psi_i \rangle dt'. \quad (2.113)$$

A probabilidade de que ocorra a transição citada é descrita pela seguinte equação:

$$P_b(t) = M(b) \sum_f |\langle b; \psi_f | \psi_I(t) \rangle|^2, \quad (2.114)$$

em que $M(b)$ é a probabilidade de que um fotoelétron, excitado para um estado b , seja registrado pelos detectores.

Visto que está sendo detectado transições de níveis energéticos, pode-se efetuar a integração em termos de densidade de estados acessíveis para o fotodetector com energia $\epsilon_b = \epsilon_a + \hbar\omega_{ba}$. Assim, a probabilidade de detecção de um fóton é dada por:

$$P(t) = \int P_b(t) n(\epsilon_b) d\epsilon_b. \quad (2.115)$$

A equação acima pode ser escrita em termos do campo elétrico ao substituir a equação (2.113) em (2.114) e o resultado em (2.115).

$$P(t) = \int_0^t \int_0^t s_{\nu\mu}(t' - t'') \langle E_\mu^{(-)}(\mathbf{r}, t'') E_\nu^{(+)}(\mathbf{r}, t') \rangle dt' dt'', \quad (2.116)$$

no qual,

$$s_{\nu\mu}(t' - t'') = \int M(b) \hbar^2 \langle b | \hat{\mathbf{r}}_\nu | a \rangle \langle b | \hat{\mathbf{r}}_\mu | a \rangle^* e^{i\omega_{ba}(t' - t'')} n(\epsilon_b) d\epsilon_b \quad (2.117)$$

é denominada função de sensibilidade do detector, a qual relaciona a seletividade do detector com a frequência e polarização da radiação.

A equação (2.116) apresenta o termo $\langle E_\mu^{(-)}(\mathbf{r}, t'') E_\nu^{(+)}(\mathbf{r}, t') \rangle$, o qual é dito como sendo uma função de correlação de primeira ordem $G_{\mu,\nu}^{(1)}(t', t'')$. Essa função é dita como

sendo uma função que afere a auto-correlação do campo e pode ser escrita sem utilização dos índices $\mu\nu$.

$$G^{(1)}(t', t'') \equiv \langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t'') E^{(+)}(\mathbf{r}, t') \rangle, \quad (2.118)$$

podendo ser normalizada da seguinte forma:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle}{\langle E^{(-)}(\mathbf{r}, t) E^{(+)}(\mathbf{r}, t) \rangle}, \quad (2.119)$$

em que o atraso entre os campos é parametrizado por uma constante τ .

Visto que as flutuações no campo elétrico ocorrem de forma não determinística em função do tempo, o campo elétrico pode ser descrito como um conjunto estatístico de todas as evoluções possíveis para ele, caracterização um ensemble de realizações. Essa característica faz com que o campo seja visto como um processo estocástico. Frente a isso, ao utilizar o teorema ergódico, o valor médio desse processo pode ser substituído por uma média temporal tomada para tempos longos. Portanto, a função $g^{(1)}$, ao efetuar a média temporal do processo estocástico, estará refletindo propriedades estatísticas do campo da radiação.

O experimento realizado nesta dissertação tem como base a contagem de coincidências de fótons para investigar o processo SaS. Nesse contexto, para descrever a probabilidade de detecção de dois fótons provenientes de posições e tempos especificados por (\mathbf{r}_1, t_1) e (\mathbf{r}_2, t_2) dentro de um intervalo de tempo de detecção (t_0, t) , emprega-se uma relação proporcional à função de correlação de segunda ordem. As detecções de cada um dos fótons é feita por um detector diferente, sendo utilizado na parte experimental APD's. (Para mais esclarecimentos sobre a parte experimental consultar seção 3.3.2).

$$p(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt'_2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 s_1(t_1 - t'_1) s_2(t_2 - t'_2) G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t'_1, \mathbf{r}_2, t'_2; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2), \quad (2.120)$$

em que s_1 e s_2 são as funções de sensibilidade de cada detector e a função de correlação de segunda ordem é definida da seguinte forma:

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t'_1, \mathbf{r}_2, t'_2; \mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) = \langle E^{(-)}(\mathbf{r}_1, t'_1) E^{(-)}(\mathbf{r}_2, t'_2) E^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1) E^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle. \quad (2.121)$$

Novamente, essa função pode ser normalizada utilizando a definição da função de correlação de primeira ordem dada por (2.118). A função de correlação de segunda ordem (2.123) mede a correlação temporal entre os campos Stokes e anti-Stokes.

$$g_{1,2}^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(t, t + \tau, t, t + \tau)}{G^{(1)}(t, t) G^{(1)}(t + \tau, t + \tau)}. \quad (2.122)$$

Essa expressão pode ser escrita para o SaS ao utilizar os campos quantizados para o Stokes e anti-Stokes dados por (2.55) e com $\tau = 0$, resultando em:

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) = \frac{G_{S,aS}^{(2)}(t, t, t, t)}{G_{S,S}^{(1)}(t, t) G_{aS,aS}^{(1)}(t, t)} = \frac{\langle \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_S \hat{b}_{aS} \rangle}{\langle \hat{b}_S^\dagger \hat{b}_S \rangle \langle \hat{b}_{aS}^\dagger \hat{b}_{aS} \rangle}. \quad (2.123)$$

Visto que a função $g^{(2)}(\tau)$ é um produto entre campos, ela pode ser escrita em termos de intensidade de cada um dos campos detectados. Na descrição clássica, a intensidade assume uma descrição clássica com estatística gaussiana, o que faz com que a função de correlação fique limitada pela desigualdade de Cauchy-Schwarz:

$$(g_{1,2}^{(2)}(\tau))^2 \leq g_{1,1}^{(2)}(0)g_{2,2}^{(2)}(0). \quad (2.124)$$

Sabe-se que para o laser, visto como uma luz coerente o valor de $g^{(2)}(0) = 1$. Já para radiação térmica, vista como emissão estocástica, o valor de $g^{(2)}(0) = 2$. Portanto, considerando que a intensidade do espalhamento de fótons Stokes e anti-Stokes depende da distribuição de Bose-Einstein, pode-se assumir um comportamento estatístico similar ao de uma radiação térmica. Isso faz com que as autocorrelações dos campos Stokes e anti-Stokes sejam: $g_{S,S}^{(2)}(0) = g_{aS,aS}^{(2)}(0) = 2$. Esse resultado faz com que a função de correlação entre os campos Stokes e anti-Stokes seja limitada classicamente por:

$$1 \leq g_{S,aS}^{(2)}(\tau) \leq 2. \quad (2.125)$$

No entanto, ao efetuar medidas de correlação para um tempo $\tau = 0$ ($g_{S,aS}^{(2)}(0)$), os valores encontrados são maiores do que 2. Isso indica um comportamento quântico do fenômeno estudado, visto que viola uma desigualdade proposta pela teoria clássica. Essa violação é uma característica do espalhamento SaS, visto a alta contagem de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ identificada em várias referências [3, 7, 8, 59] e nesse trabalho.

2.2.3.2 Características gerais do SaS

O espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes representa uma categoria específica dentro do fenômeno do espalhamento Raman, inicialmente proposta em 1977 por Klyshko [2] e amplamente investigada na atualidade. Este fenômeno envolve a conversão de um fóton incidente em um fóton Stokes, acompanhada pela criação de um fônon no material. O fônon assim gerado é então compartilhado com outro fóton incidente, resultando na dispersão inelástica da luz através do fenômeno anti-Stokes. Este tipo de espalhamento é descrito como correlacionado, visto que o mesmo fônon gerado pelo espalhamento Stokes é compartilhado com o espalhamento anti-Stokes.

Esse processo pode ocorrer na ressonância, ou seja, com transições entre níveis energéticos que corresponde à energia do fônon da rede do material, como demonstrado no diagrama de energia da Figura 14. Devido ao fato dessa transição ocorrer em níveis definidos de energia ele é dito como SaS real e está representado no diagrama de Feynman da Figura 15-a). Para esse tipo de processo o tempo de vida do fônon é de (2.8 ± 0.3) ps [10]. Em contrapartida, quando a transição ocorre em níveis de energia que não são relacionados à energia do fônon, o processo é chamado como SaS virtual e está exemplificado por

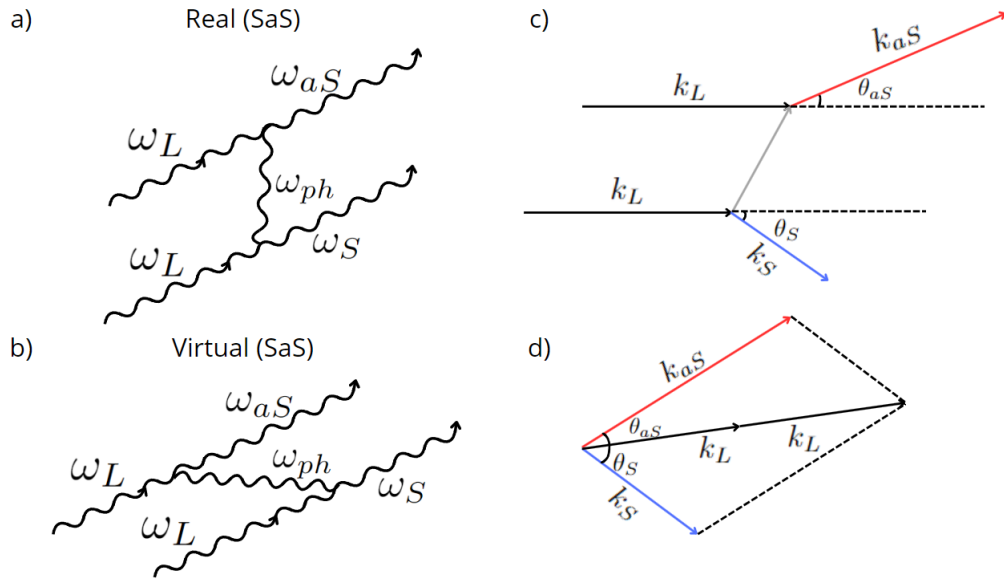


Figura 15 – Diagrama de Feynman para o processo SaS a) real e b) virtual (aqui o tempo está na vertical). c) Análise vetorial dos fótons envolvidos no processo, juntamente com o vetor do fônon, que resulta na d) somatória dos vetores dos fótons incidentes e espalhados.

meio de diagrama de Feynman na figura 15-b). Devido ao princípio de incerteza de Heisenberg $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, como a incerteza entre os níveis de energia é alta para o processo virtual, a incerteza para o tempo é baixa. Logo, esse processo é dito como instantâneo. Experimentalmente, o processo de detecção do tempo de vida do fônon virtual é limitado, em termos superiores, pela largura temporal de sobreposição dos pulsos *pump* e *probe* na técnica *pump and probe*. Como essa sobreposição é de 0,40 ps para a metodologia utilizada em [10], esse valor representa o limite superior para o tempo de vida do fônon virtual no sistema experimental empregado, sendo uma indicativa de que o fenômeno é instantâneo.

O processo SaS possui conservação de energia e momento dados por:

$$\omega_S + \omega_{aS} = 2\omega_L \quad (2.126)$$

$$k_S + k_{aS} = 2k_L. \quad (2.127)$$

A conservação de momento descrita por (2.127) é resultante da transferência do momento do laser para amostra através do processo Stokes e da amostra para campo através do processo anti-Stokes. Resultante a isso, a análise do momento fica restrita a análise dos vetores de onda dada pela Figura 15-d)⁶. Portanto, a produção do par SaS depende do ângulo entre os fótons envolvidos, resultando em uma maior correlação para

⁶ A análise vetorial da conservação de momento efetuada aqui é somente para o espalhamento frontal, visto que é o espalhamento detectado experimentalmente nesse trabalho. Entretanto, há, também, conservação de momento no retroespalhamento e pode ser encontrada na referência [60].

ângulos pequenos e baixa correlação para ângulos grandes. Essa característica foi estudada e comprovada experimentalmente em [7].

O espalhamento correlacionado SaS influencia na razão I_{aS}/I_S ao considerar o Hamiltoniano (2.44), dessa forma a relação descrita por (2.43) passará a ter um termo que contabiliza essa contribuição. O cálculo dessa razão é demonstrado em [49] e resulta na seguinte expressão:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} \propto \frac{\langle n_{aS} \rangle_{ss}}{\langle n_S \rangle_{ss}} = \epsilon \frac{n_0}{n_0 + 1} + C_{SaS} P_L \left[\frac{1}{n_0 + 1} - \epsilon \frac{n_0}{(n_0 + 1)^2} \right] \frac{2r + 1}{2r + 2}, \quad (2.128)$$

em que o subscrito $_{SS}$ indica que o estado é estacionário e $n_0 = (e^{\frac{E_q}{k_B T}} - 1)^{-1}$.

Nessa equação observa-se explicitamente a contribuição sem o SaS descrita anteriormente por (2.43) e um segundo termo que estabelece a influência do espalhamento correlacionado nessa razão. Outrossim, r é definido em termos das taxas de decaimento do fônon, as quais possuem relação com o tempo de vida do fônon envolvido no processo. Essas taxas podem ser definidas da seguinte forma: $r = \gamma/\gamma_c$ e $\gamma_S = \gamma_{aS} = \gamma$. As constantes C_{SaS} e ϵ dependem de parâmetros óticos e experimentais. Visualiza-se, também, uma dependência linear com a potência P_L , visto que a partir do fenômeno Stokes, o qual é linear com a potência, há um aumento no número de fônons no sistema aumentando a intensidade do sinal anti-Stokes. Resultante a isso, o espalhamento anti-Stokes passa a assumir um comportamento quadrático com a potência P_L^2 . Entretanto, ao aumentar a potência, aumenta-se o fenômeno Stokes e anti-Stokes descorrelacionado, o que faz com que a função de correlação diminua o valor.

A investigação do comportamento da razão (2.128) é um indicativo da geração de pares correlacionados no material, visto que a equação (2.43) não consegue explicar corretamente os dados experimentais. Pode-se tomar como exemplo a verificação do comportamento dessa razão no diamante [49], no grafeno [61] e na carbyne [62] através da técnica Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS). No caso do grafeno, o estudo dessa razão é importante visto a dificuldade experimental de se fazer medidas de coincidências para se obter a função de correlação.

2.2.3.3 Dependência do deslocamento Raman

O estudo da dependência da frequência na produção de pares correlacionados foi efetuado em [7], onde se constatou uma assimetria nos valores de intensidade de formação de pares antes e após o pico de ressonância do diamante (1332 cm^{-1}). Essa assimetria de valores foi observada também na função de correlação [6–8]. Devido à ocorrência dessa assimetria nos valores de $g^2(0)$, pode-se utilizar uma teoria análoga à BCS para um sistema com bósons ao invés de férmions. Essa analogia é permitida visto o fato de que na supercondutividade os pares de Cooper descritos pela BCS determinam uma interação

entre um fônon virtual e dois elétrons existentes na matéria. No caso bosônico, há uma interação entre um fônon virtual e dois fótons do laser que excitam a amostra determinando o espalhamento SaS virtual. A exposição teórica efetuada a seguir será baseada em [6].

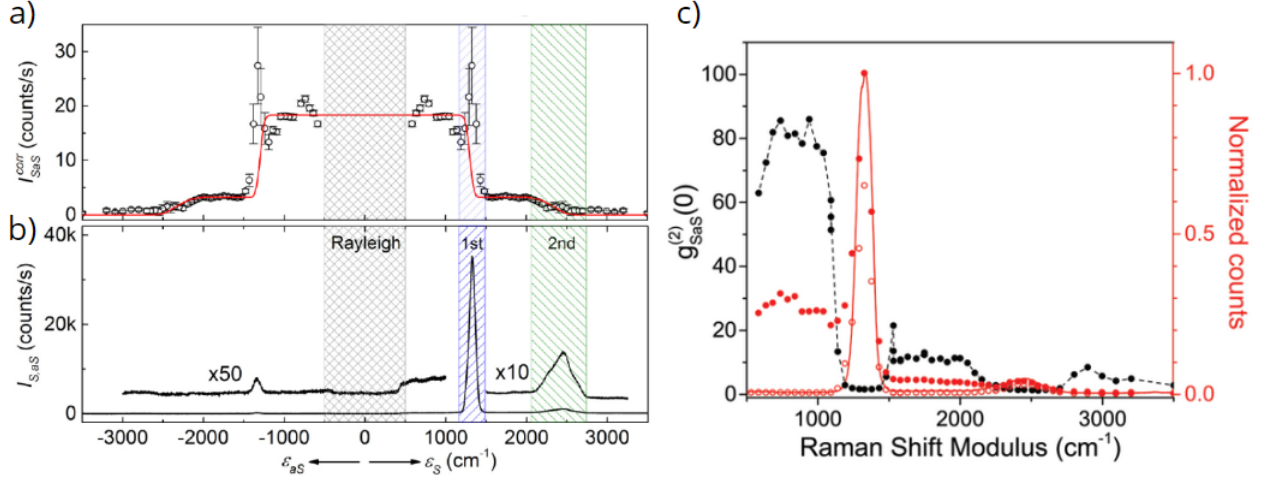


Figura 16 – a) Espectro da intensidade de formação de pares correlacionados SaS para o diamante. b) Espectro Raman para o diamante. (Imagem adaptada de [7]) c) Espectro da função $g^{(2)}(0)_{SaS}$, em pontos pretos, e espectro Raman, em pontos vermelhos, para o diamante. (Imagem adaptada de [8]).

A descrição desse fenômeno é dada pelo Hamiltoniano da equação (2.129), em que foi desconsiderado a energia de ponto zero e polarização dos fótons.

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (\hat{c}_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{c}_{-\mathbf{q}}) \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad (2.129)$$

no qual $\omega_{\mathbf{k}}$ e $\omega_{\mathbf{q}}$ são, respectivamente, a frequência dos fótons de vetor de onda \mathbf{k} e a frequência do modo de vibração. Os dois somatórios se referem ao Hamiltoniano livre \mathcal{H}_0 e o último somatório é em relação ao Hamiltoniano de interação \mathcal{H}_1 . Nesse termo, $M_{\mathbf{q}}$ representa a força de acoplamento fóton-fônon, analogamente ao papel de $\lambda_{S/aS}$ na Hamiltoniano (2.44).

Será efetuada uma transformação unitária em \mathcal{H} , de forma que os autovalores de \mathcal{H}' sejam os mesmos de \mathcal{H} .

$$\mathcal{H}' = e^{-s} \mathcal{H} e^s, \quad (2.130)$$

em que $s^{\dagger} = -s$.

Ao expandir os operadores relacionados à transformação unitária em série de Taylor,

obtêm-se:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}' &= e^{-s}\mathcal{H}e^s = (1 - s + \dots)\mathcal{H}(1 + s + \dots) \\
&= \mathcal{H} + [\mathcal{H}, s] + \frac{1}{2}[[\mathcal{H}, s], s] + \dots \\
&= \mathcal{H}_0 + (\mathcal{H}_1 + [\mathcal{H}_0, s]) + \frac{1}{2}[(\mathcal{H}_1 + [\mathcal{H}_0, s]), s] + \frac{1}{2}[\mathcal{H}_1, s] + \dots. \quad (2.131)
\end{aligned}$$

A escolha de s deve ser da mesma ordem de \mathcal{H}_1 e que satisfaça a seguinte condição:

$$\mathcal{H}_1 + [\mathcal{H}_0, s] = 0. \quad (2.132)$$

Resultanto em:

$$s = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (\alpha_- \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger + \alpha_+ \hat{c}_{-\mathbf{q}}) \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (2.133)$$

em que α_{\pm} é dado por:

$$\alpha_{\pm} = \frac{M_{\mathbf{q}}}{\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \pm \omega_{\mathbf{q}})}. \quad (2.134)$$

Para que essa solução de s seja possível é necessário utilizar que $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$ e estabelecer as seguintes relações de comutação:

$$\begin{aligned}
[\mathcal{H}_0, \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] &= [\mathcal{H}_0, \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger] \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger [\mathcal{H}_0, \hat{b}_{\mathbf{k}}] \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} [\mathcal{H}_0, \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] \\
&= \hbar(\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger, \quad (2.135)
\end{aligned}$$

e um outro comutador dado por:

$$[\mathcal{H}_0, \hat{c}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger] = \hbar(-\omega_{-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \hat{c}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \quad (2.136)$$

Devido à condição de s , a expansão do Hamiltoniano dado por (2.131) será até a segunda de \mathcal{H}_1 , resultando na seguinte expressão:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2}[\mathcal{H}_1, s]. \quad (2.137)$$

A aproximação feita para negligenciar maiores que a segunda ordem consiste na satisfação da condição $|M_{\mathbf{q}}| \ll |\hbar(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q} \pm \omega_{\mathbf{q}}})|$. Essa mesma condição, é satisfeita no tratamento perturbativo do Raman na região virtual, ou seja, fora da ressonância. Por conseguinte, ao utilizar (2.133) e os termos relacionados à \mathcal{H}_0 e \mathcal{H}_1 do Hamiltoniano (2.129) em (2.137), calcula-se o Hamiltoniano renormalizado dada por:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0^{ren} + \mathcal{H}_1^{pp}. \quad (2.138)$$

Portanto, o Hamiltoniano para fótons da teoria BCS ficará da seguinte forma:

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}^{ren} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2]} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}'}, \quad (2.139)$$

em que os termos $\hat{c}^\dagger \hat{c}^\dagger$, $\hat{c} \hat{c}$, $\hat{c}^\dagger \hat{c}$ foram desconsiderados visto que os valores esperados são em relação ao campo do fônon no estado de vácuo. Além disso, os dois primeiros somatórios são devidos ao Hamiltoniano livre renormalizado, no qual foi utilizada a dispersão de fóton dada por:

$$\omega_{\mathbf{k}}^{ren} = \left(\omega_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_q \alpha_+}{2\hbar} \right). \quad (2.140)$$

Já o terceiro somatório, descrito em (2.138) por \mathcal{H}_1^{pp} , é o Hamiltoniano tipo BCS de interação fóton-fóton. Ele representa a destruição de dois fótons laser ($\hat{b}_{\mathbf{k}}$ e $\hat{b}_{\mathbf{k}'}$) e a criação do par Stokes ($\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger$) e anti-Stokes ($\hat{b}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger$). Na teoria BCS esse Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_1^{pp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}'}, \quad (2.141)$$

em que $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ é um potencial que corresponde à interação líquida entre os elétrons, porém aqui ele descreve a interação entre fótons.

Para que haja a formação de pares de Cooper na teoria BCS, deve-se ter o regime atrativo da interação elétron-elétron e desconsidera efeitos anisotrópicos para simplificar $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Assim, o valor de $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ será nulo para qualquer energia de interação menos na região atrativa. O análogo fotônico desse potencial deve assumir as mesmas propriedades para criação de pares fotônicos da teoria BCS [7, 60], portanto $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ assume a seguinte forma:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0, & |\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}| < \omega_{\mathbf{q}} \\ 0, & |\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}| > \omega_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad (2.142)$$

O papel desse potencial é fundamental para que a intensidade de formação de pares correlacionados SaS (I_{SaS}^{corr}) em função do deslocamento Raman possa conter a assimetria verificada na Figura 16. Visando uma equação para I_{SaS}^{corr} , será reescrito o Hamiltoniano (2.142) de forma compacta ao considerar um estado inicial do laser maior que um e que não sofre alteração durante o processo Raman, ficando da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_1^{pp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger, \quad (2.143)$$

no qual, $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ é dito como supertransparency gap (intervalo de supertransparência) na teoria BCS e devido a consideração feita para o estado do laser, ele deve ser proporcional ao quadrado da intensidade do laser, escrita como α_L^2 .

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_q^2 \alpha_L^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\hbar [(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2]}. \quad (2.144)$$

O intervalo de supertransparência está associado com a probabilidade de transição p do sistema de um estado inicial $|\psi_0\rangle = |\alpha_L\rangle |0_S 0_{aS}\rangle$, em que o primeiro ket se refere ao estado coerente do laser e o segundo ket se refere aos modos Stokes e anti-Stokes, para

um estado final $|\psi_f(t)\rangle$. O estado inicial é definido sem a existência de fótons de outras frequências, isso faz com que os modos Stokes e anti-Stokes descritos por $|\psi_0\rangle$ sejam estados de vácuo, ou seja, $|vac\rangle = |0_S 0_{aS}\rangle = |00\rangle$. Já o estado final é dito como uma evolução temporal de $|\psi_0\rangle$ e escrito como:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_{int}t} \approx \left(1 - \frac{i}{\hbar}H_{int}t\right) |\psi_0\rangle, \quad (2.145)$$

no qual H_{int} é o Hamiltoniano de interação.

Ao supor que a probabilidade de transição do sistema $p = |\langle SaS|\psi_f(t)\rangle|^2$, em que $|SaS\rangle = |\alpha_L\rangle|1_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}1_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ corresponde à criação do par de fótons correlacionados SaS a partir do estado de vácuo de fônons, escreve-se a probabilidade p de transição por meio de:

$$p = \left| \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle 1_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} 1_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger | vac \rangle \frac{dt}{\hbar} \right|^2. \quad (2.146)$$

Frente a equação (2.146), pode-se escrever a taxa de produção de fótons SaS em função do deslocamento Raman para a região espectral $|\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}| < \omega_{\mathbf{q}}$ [7, 60]:

$$I_{SaS}^{corr} = \Delta k \left| \alpha_L^2 V_0 \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 R_L, \quad (2.147)$$

em que foi-se simplificado $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \Delta k$ por meio de (2.142), $|\alpha_L|^2$ é o número médio de fótons por pulso do laser, Δk é a coleção espectral obtida experimentalmente por meio da taxa entre a resolução do monocromador e faixa espectral, na região em que o potencial é não nulo. Além desses elementos, R_L é a taxa de repetição do laser e T_L a largura temporal do laser. É relevante observar que todas as constantes envolvidas nessa equação são obtidas a partir de parâmetros experimentais.

Com base na equação (2.147), realizou-se em [7] o ajuste dos dados experimentais relativos à intensidade de formação de pares correlacionados SaS, sem a necessidade de constantes de ajuste. A curva vermelha da Figura (16) é o resultado do ajuste dos dados via função (2.147), evidenciando a coerência entre a teoria e os dados experimentais. A assimetria dos dados de intensidade I_{SaS}^{corr} são explicados nesse modelo, devido ao potencial (2.142) que têm seu valor anulado na região após a ressonância.

Diante disso, o modelo proposto consegue explicar a assimetria nos valores de intensidade I_{SaS}^{corr} para os dados experimentais de [7], o que pode ser visualizado na Figura 16-a). No entanto, o espalhamento Raman apresenta uma dependência com a polarização 2.1.2, algo que não é considerado no modelo teórico proposto. Além disso, *Freitas* demonstrou em [63] que o processo SaS também depende da orientação cristalográfica da amostra de diamante. Ambas as características serão abordadas na próxima seção. Assim, a dependência tanto com a polarização quanto com a orientação cristalográfica é crucial no processo físico analisado, mas não é considerada no modelo do análogo fotônico da teoria da supercondutividade BCS.

2.2.3.4 Dependência da polarização

O espalhamento Raman é um processo que possui a polarização como uma regra de seleção dada pela teoria de grupo (haja visto seção 2.1.2). Desse modo, é esperado que o processo SaS possua uma dependência na polarização.

Em uma análise recente, *Júnior et. al.* [5] demonstraram, na base de polarização H,V, sendo H horizontal e V vertical, uma relação entre a polarização dos fótons laser, Stokes e anti-Stokes. Nesse estudo, foi analisado a região virtual em 2900 cm^{-1} e real 2018 cm^{-1} do decano. Nas duas regiões analisadas foi observada a produção do par correlacionado na polarização H, a qual é a mesma do laser incidente. Esse comportamento é um reflexo da correlação entre os fótons Stokes e anti-Stokes, os quais são polarizados em H devido ao compartilhamento de um mesmo fônon e gerados pelo processo Raman. As regras de seleção, de acordo com a teoria de grupo, determinam com que a polarização da luz espalhada inelasticamente, nesse sistema, seja horizontal. Para a função $g^{(2)}(0)$, a polarização cuja maior intensidade para a região do virtual é a mesma do laser incidente (H), porém, para a região do real, a intensidade de maior valor é relacionada a polarização V. Isso ocorre, visto ao número de contagens acidentais que é maior para a região do real. Alguns dos resultados de [5] estão resumidos na Figura 17.

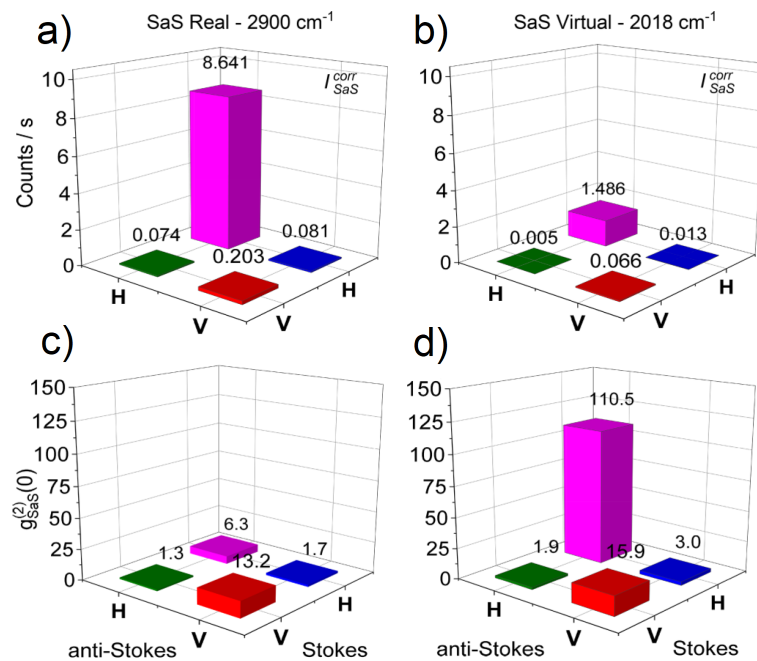


Figura 17 – Intensidade de contagem SaS (I_{SaS}) para polarizações na base $\{H, V\}$ na região do a) real e b) virtual. Ademais, para a mesma base, há a intensidade da função de correlação para a região do c) real e d) virtual. (Imagem adaptada de [5].)

Para o diamante, em 2019, *Júnior et. al.* [10], examinaram experimentalmente o

comportamento da polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados na mesma base de polarização feita para o decano. A análise foi feita, também, em uma região virtual 900 cm^{-1} e na região real 1332 cm^{-1} . O comportamento dos resultados foi parecido com os observados no decano, assim como demonstra a Figura 18. Entretanto, como comentado em [5], a intensidade na produção de pares de fótons SaS é maior no diamante do que no decano. Esta característica indica o diamante como uma melhor amostra a ser utilizada para o estudo do SaS, visto a sua maior eficiência na produção de pares de fótons correlacionados. A concordância entre os dados experimentais para o decano e diamante é um indicativo de que há uma dependência da polarização para a produção de pares correlacionados.

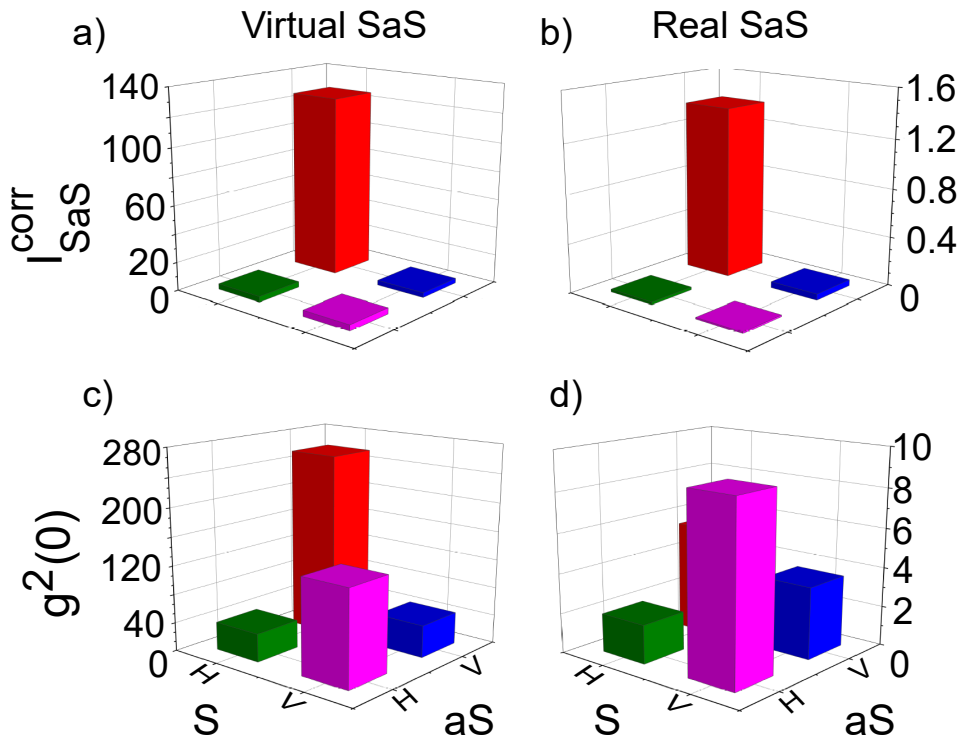


Figura 18 – Contagens de pares correlacionados (I_{SaS}) para o diamante, utilizando polarizações na base H, V na região do a) virtual e b) real. Além disso, para a mesma base, há o estudo da intensidade da correlação $g^{(2)}(0)$ para a região do c) virtual e d) real. (Imagem adaptada de [10].)

Além do mencionado acima, *Freitas* em sua tese de doutorado [63] constatou que a orientação cristalográfica da amostra de diamante em relação à polarização do laser incidente influencia no comportamento das intensidades I_{SaS}^{corr} . A rotação do cristal faz com que o tensor Raman sofra uma transformação unitária relacionada a essa rotação. Entretanto, é mais simples efetuar a transformação no vetor relacionado à propagação do laser do que no tensor Raman. Ao considerar a direção de propagação do laser (001) as direções x e y definirão as polarizações V e H , respectivamente. Portanto, será adotada a

seguinte notação: $x \rightarrow V$ e $y \rightarrow H$. Visto isso, o único tensor Raman a ser considerado de (2.8) é o α_{VH} .

Assim, ao incidir a luz com polarização vertical no cristal posicionado a 0° , o vetor sofre a seguinte transformação:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.148)$$

ou seja, o sinal Raman terá polarização cruzada em relação à luz incidente.

Já quando o cristal é rotacionado a 45° , em relação ao laboratório, será rotacionado o vetor de onda de propagação do laser, resultando em:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.149)$$

Aqui, o laser não sofre rotação em sua polarização ao interagir com o material. Portanto, ao posicionar o cristal a 0° , o sinal proveniente do espalhamento Raman deve estar na polarização H. Já quando o diamante está na orientação cristalográfica de 45° , o sinal Raman está na polarização V.

A Figura 19, adaptada de [63], indica que, tanto na região de 900 cm^{-1} quanto na região de 1332 cm^{-1} , ocorre a produção de pares correlacionados para a polarização H com o diamante posicionado a 0° (Figuras 19-a,b). Os pares de fótons SaS provenientes dessa polarização são atribuídos ao espalhamento Raman, em conformidade com as regras de seleção mencionadas, e são intensificados na região de ressonância (Figura 19-b), somando com uma contribuição construtiva de pares de fótons resultantes de transições eletrônicas não ressonantes. Além disso, observa-se um sinal na polarização V. Como esse sinal não segue as regras de seleção do Raman, ele é atribuído a transições eletrônicas não ressonantes (Figuras 19-a,b), uma vez que apresenta uma variação mínima na região de ressonância, ou seja, não é um fenômeno ressonante. Esse comportamento de transições eletrônicas será melhor explorado na seção 2.2.3.5, onde há uma descrição nova para o comportamento do fenômeno que engloba esse tipo de transição.

Para a orientação cristalográfica do diamante a 45° em relação ao laser incidente, a contribuição do espalhamento Raman está presente na polarização V para ambas as regiões espectrais analisadas. Devido ao fato de a componente eletrônica não obedecer a regras de seleção com relação à polarização, sua contribuição também permanece na polarização V. Isso resulta em que, nessa orientação cristalográfica (45°), haja sinal apenas na polarização V, como observado nas Figuras 19-c e 19-d.

A partir desses resultados, foi possível estabelecer uma conexão entre o espalhamento correlacionado SaS e o tensor de susceptibilidade de terceira ordem. Isso ocorre porque

a equação (2.100) depende da polarização e, para a configuração experimental utilizada em [63], esse tensor possui dois termos independentes. Assim, com o auxílio das componentes do tensor para o diamante, conforme descrito em (2.10), a equação (2.100) pode ser escrita de forma compacta para o sistema analisado da seguinte maneira:

$$\chi^{(3)} \propto \chi_{VVVV}^{(3)} + \chi_{HVVH}^{(3)}, \quad (2.150)$$

em que a contribuição Raman e eletrônica para cada um dessas componentes irá depender das combinações de orientação cristalográfica e polarização analisada.

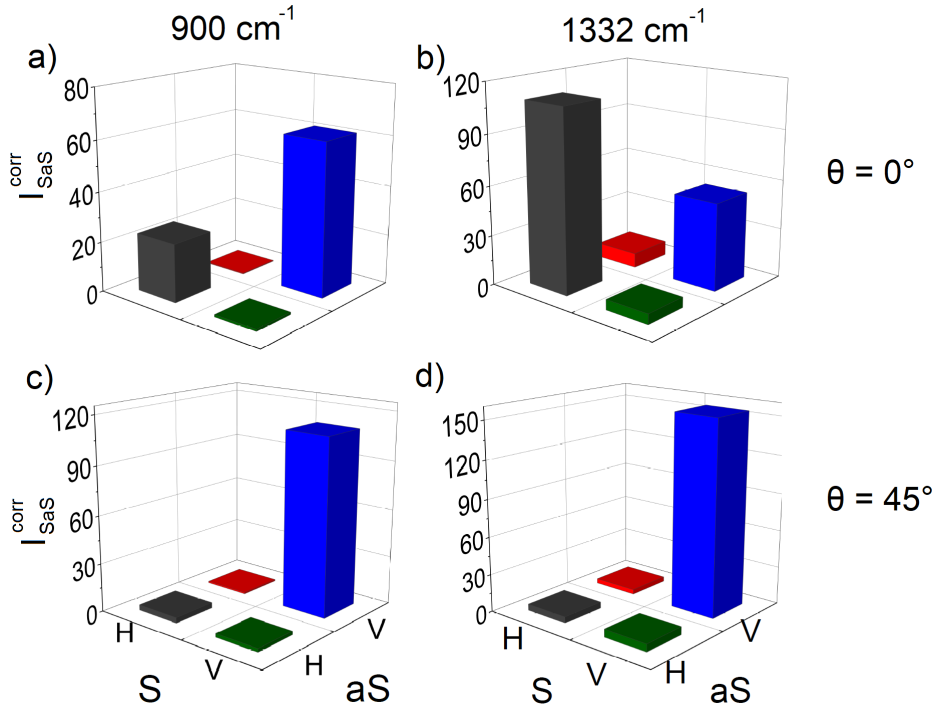


Figura 19 – Intensidade I_{SaS}^{corr} para a região espectral de 900 cm^{-1} com polarização de a) 0° e c) 45° . Além disso, há gráficos para a região de ressonância do diamante (1332 cm^{-1}), na qual a amostra está com orientação angular de b) 0° e d) 45° . (Gráficos adaptados de [63]).

Portanto, esta investigação recente corrobora o fato de que o processo SaS é dependente da polarização e, em materiais cristalinos, há uma dependência de sua orientação cristalográfica. O comportamento dos pares de fótons SaS no diamante a 45° demonstrado em [63] coincide com os dados aferidos por *Filomeno* em [6–8]. Entretanto, a coincidência deixa de ocorrer a 0° , pois a parte não ressonante atribuída a transições eletrônicas não foi verificada por *Filomeno*, uma vez que no experimento realizado por ele não houve seleção de polarização nem determinação da orientação cristalográfica utilizada. Dessa forma, a teoria proposta pelo análogo fotônico de pares de Cooper BCS não explica esse comportamento, uma vez que o potencial $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ dado por (2.142) não condiz com os resultados de transições eletrônicas não ressonantes.

Por fim, essa dependência com a polarização e deslocamento Raman será combinada e explorada na elaboração do experimento deste trabalho.

2.2.3.5 Novo modelo para descrição do espalhamento SaS

Nas seções anteriores foi discutido a dependência do deslocamento Raman e polarização na produção de pares de fótons correlacionados Stokes e anti-Stokes. Visto isso, será adotado um novo modelo que consegue englobar todas as características supracitadas.

Ao considerar o espalhamento correlacionado como uma soma de contribuições de mistura de quatro ondas eletrônica e uma mistura de quatro ondas assistida por um fônon, a análise do fenômeno será voltada à conexão que o tensor de susceptibilidade eletrônica de terceira ordem faz com a interação radiação matéria. Dessa forma, o novo modelo que engloba a dependência da polarização e deslocamento Raman é dado pela equação (2.101), a qual descreve a intensidade do espalhamento em função da soma do tensor de susceptibilidade eletrônica de terceira ordem puramente eletrônica, $\chi^{(3)E}$, com o tensor associado ao espalhamento Raman correlacionado, $\chi^{(3)R}$. A descrição do fenômeno com essas duas contribuições no tensor de susceptibilidade de terceira ordem é importante, pois antes da região de ressonância do diamante ocorre uma interferência construtiva entre essas contribuições, enquanto após a ressonância, a interferência é destrutiva. Esta interferência será essencial para o novo modelo teórico para o espalhamento SaS, pois explica a origem física da assimetria no valores de intensidade de fótons SaS correlacionados ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$).

A abordagem nesta seção será realizada para as bases de polarização V e H, usando apenas as combinações de polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes, respectivamente, como VV e HH. Além disso, será feita a descrição para duas orientações cristalográficas específicas: 0° e 45° . A escolha dessas orientações se baseia no fato de que, nas polarizações VH e HV, a contagem de fótons correlacionados é desconsiderada, visto que os fótons correlacionados detectados via espalhamento SaS na base de polarização utilizada (H,V) compartilham de um mesmo fônon, logo devem ter a mesma polarização. A escolha das duas orientações cristalográficas é justificada pela simetria cúbica do diamante, na qual outros ângulos escolhidos são projeções dessas duas posições cristalográficas.

Utilizando a orientação cristalográfica do diamante a 0° em relação ao laboratório e selecionando a polarização VV, a única componente do tensor que não será igual à zero é $\chi_{VVVV}^{(3)}$. Portanto, a contribuição Raman para essa combinação de polarização e orientação cristalográfica deve ser igual a zero, resultando em uma contribuição totalmente não ressonante relacionada à transições eletrônica, logo:

$$I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VV(0^\circ)} \propto \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VVVV}. \quad (2.151)$$

No caso em que se utiliza a orientação cristalográfica de 45° e polarização de VV há

quatro contribuições não ressonantes $\chi_{VVVV}^{(3)E}$, $\chi_{HVVH}^{(3)E}$, $\chi_{VVHH}^{(3)E}$ e $\chi_{VHVH}^{(3)E}$, as quais somam construtiva e destrutivamente, do mesmo modo que em HH(0°), com a contribuição Raman dada por $\chi_{HVVH}^{(3)R}$. Resultando na seguinte contribuição do tensor de susceptibilidade [64]:

$$\begin{aligned}
I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VV(45^\circ)} &\propto \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VVVV} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HVVH} \\
&+ \chi^{(3)R}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HVVH} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VVHH} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VHVH}.
\end{aligned} \tag{2.152}$$

Para a polarização HH, ao utilizar a orientação cristalográfica de 0°, a única componente não nula do tensor de susceptibilidade eletrônica muda para $\chi_{HVVH}^{(3)}$. Assim, ocorrerá uma soma construtiva antes do pico Raman do diamante, provocada pela contribuição da mistura de quatro ondas eletrônica e a assistida por um fônon. No entanto, após o pico, essa soma terá um caráter destrutivo, devido à inversão de fase ocorrida na curva ressonante de $\chi^{(3)R}$. Esse comportamento pode ser resumido como:

$$I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HH(0^\circ)} \propto \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HVVH} + \frac{1}{12} \frac{N(\alpha_{HV}^R)^2}{(\omega_{ph} - (\omega_L - \omega_S) + i\gamma)}. \tag{2.153}$$

Já na última configuração estudada, cuja orientação cristalográfica é de 45° e a polarização selecionada é HH, não possui contribuição ressonante Raman, visto que a 45° o tensor Raman do diamante faz com que a polarização da luz incidente seja a mesma da de saída (vide seção 3.1.2), isto é, V. Entretanto, a 45° o laser incidente possui componentes na polarização vertical e horizontal, isso faz com que haja para essa configuração experimental contribuição relacionada à:

$$\begin{aligned}
I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HH(45^\circ)} &\propto \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VVVV} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{HVVH} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VVHH} \\
&+ \chi^{(3)E}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, -\omega_S)_{VHVH}.
\end{aligned} \tag{2.154}$$

De forma a obter um ajuste teórico para os dados experimentais será utilizado a equação (2.101), a qual descreve a intensidade de formação de pares correlacionados SaS em função da frequência. Essa equação possui a descrição do comportamento ideal do fenômeno por meio de uma fonte de excitação monocromática, então, para que ela represente os dados experimentais relatados aqui, deve-se incorporar parâmetros experimentais em sua formulação. Visto isso, devido ao fato de que o laser utilizado possui uma largura espectral a meia altura de aproximadamente 70 cm⁻¹, a equação (2.101) deve aderir ao fato de que os fótons do laser não terão necessariamente a mesma frequência, por isso serão denominados de ω_L e ω'_L . Para englobar essa relação na intensidade, deve-se efetuar uma

convolução entre o tensor de susceptibilidade eletrônica e o perfil espectral do laser, o qual será adotado como um Gaussiana dada por:

$$g(\omega_L) = \frac{1}{(\pi W)^{1/4}} e^{-\frac{(\omega_L - \omega_c)^2}{2W^2}}, \quad (2.155)$$

no qual, W se relaciona com a largura espectral do laser por $W = FWHM/(2\sqrt{\ln 2})$, ω_c a frequência central do laser, a qual é em torno de e $\int_{-\infty}^{\infty} |g(\omega_L)|^2 d\omega_L = 1$. Portanto, pode-se escrever a amplitude do laser por meio de $\mathcal{E}_i(\omega_L) = \mathcal{E}_{0i}g(\omega_L)$.

Dessa forma, a convolução da equação (2.20) e (2.155) resultando em uma função que será denominada de Ψ_{SaS} , a qual será dada por:

$$\begin{aligned} \Psi_{SaS}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega'_L, -\omega_S)_{il} &= \mathcal{E}_{0j}\mathcal{E}_{0k} \int_0^\infty \int_0^\infty g(\omega_L)g(\omega'_L) \left(\chi^{(3)E}(\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, \omega_S)_{ijkl} \right. \\ &\quad \left. + \chi^{(3)R}(\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, \omega_S)_{ijkl} \right) \delta(\omega_S + \omega_{aS} - \omega_L - \omega'_L) d\omega_L d\omega'_L, \end{aligned} \quad (2.156)$$

no qual foi assumido a notação de Einstein para soma nos índices jk .

Para avaliar essa integral será feita a extensão do limite inferior para $\omega_L \rightarrow -\infty$, o que pode ser efetuado desde que as amplitudes espectrais estejam concentradas distante de valores negativos. Assim, integrando em $\omega \equiv \omega_L - \omega_S$:

$$\begin{aligned} \Psi_{SaS}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega'_L, -\omega_S)_{il} &= \mathcal{E}_{0j}\mathcal{E}_{0k} \int_{-\infty}^\infty g(\omega_{aS} - \omega)g(\omega_S + \omega) \left(\chi^{(3)E}(\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, \omega_S)_{ijkl} \right. \\ &\quad \left. + \chi^{(3)R}(\omega_{aS}, \omega_L, \omega_L, \omega_S)_{ijkl} \right) d\omega. \end{aligned} \quad (2.157)$$

Essa integral foi resolvida analiticamente por *Raul Corrêa* em [65], resultando em:

$$\begin{aligned} \Psi_{SaS}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega'_L, -\omega_S)_{il} &= \mathcal{E}_{0j}\mathcal{E}_{0k} e^{-\bar{\omega}/W^2} \left\{ \frac{Re(A_{ijkl}^E) + iIm(A_{ijkl}^E)}{2\pi\gamma} \right. \\ &\quad \left. - i \frac{A_{ijkl}^R}{2\pi W} e^{-\frac{(\delta\omega + i\gamma/2)^2}{W^2}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma}{W^2} - i \frac{\delta\omega}{W} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.158)$$

na qual é utilizado $\bar{\omega} = (\omega_S + \omega_{aS})/2 - \omega_c$ como o desvio das detecções da frequência central do laser, $\delta\omega = (\omega_{aS} - \omega_S)/2 - \omega_\nu$ como o deslocamento da frequência do par SaS em relação à frequência de ressonância ω_ν , γ como o inverso do tempo de vida do fônon envolvido no processo, o qual é da ordem de 3 picossegundos [10]. Foi-se utilizado, também, uma função erro ($\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$), avaliada em $\frac{\gamma}{W^2} - i \frac{\delta\omega}{W}$. Além dessas constantes, foi utilizado a nomenclatura A^E e A^R para designar os termos de amplitude para cada um dos tensores de susceptibilidade envolvidos, ou seja, $\chi^{(3)E}$ e $\chi^{(3)R}$, respectivamente.

Assim, observa-se que $A_{ijkl}^R \propto \alpha_{ij}\alpha_{kl}$, ou seja, a amplitude do espalhamento Raman correlacionado. O termo relacionado à contribuição eletrônica foi separado em parte real e imaginária, na qual $A^{(Re)E}$ indica a amplitude de espalhamento eletrônico não ressonante e a parte imaginária indica uma absorção eletrônica não ressonante [64].

Uma observação importante a se fazer antes de prosseguir é analisar o fato de que a equação (2.158) indica um comportamento de uma função com contribuição com transição eletrônica e transição vibracional, atribuída ao espalhamento Raman correlacionado, envelopada por uma distribuição Gaussiana. Esse envelopamento é devido à contribuição do laser não monocromático no espalhamento, indicando que o perfil espectral do laser irá influenciar no comportamento dos dados experimentais.

A intensidade do espalhamento correlacionado Stokes e anti-Stokes pode ser obtida ao fazer o módulo quadrado de (2.158).

$$I_{SaS}^{corr}(-\omega_{aS}, \omega_L, \omega'_L, -\omega_S)_{il} = \left| e^{-\bar{\omega}/W^2} \left\{ \frac{\text{Re}(A_{ijkl}^E) + i\text{Im}(A_{ijkl}^E)}{2\pi\gamma} - i \frac{A_{ijkl}^R}{2\pi W} e^{-\frac{(\delta\omega - i\gamma/2)^2}{W^2}} \text{erfc}\left(\frac{\gamma}{W^2} + i\frac{\delta\omega}{W}\right) \right\} \right|^2. \quad (2.159)$$

Essa expressão consegue englobar a dependência do fenômeno com a polarização e o deslocamento Raman. Além disso, está escrita de forma genérica, permitindo que seja aplicada a qualquer comprimento de onda de laser utilizado no experimento e descreva o espalhamento em outros materiais, considerando que o parâmetro γ está relacionado ao tempo de vida do fônon do material estudado.

No capítulo 4, será demonstrada a compatibilidade da curva teórica descrita por (2.159) com os dados experimentais obtidos. Isso comprova a validade do modelo proposto, indicando que a abordagem desenvolvida descreve adequadamente o espalhamento Raman correlacionado.

3 Aparato Experimental

O aparato de medição utilizado nesse trabalho será detalhado nas próximas seções de forma a elucidar o papel de cada componente óptico e instrumentos de detecção. Assim como serão discutidas as características desses elementos e porque foram utilizados no experimento.

A exposição será dividida em quatro partes principais seguindo o caminho óptico do setup experimental, sendo elas: O detalhamento da forma com que a amostra foi excitada; A resposta do Raman descorrelacionado proveniente da amostra; A descrição da forma com que a detecção do Raman correlacionado foi efetuado e, por fim, será detalhado o tratamento de correção de eficiência dos elementos ópticos empregados no experimento.

3.1 Excitação da amostra

Nas seções abaixo será descrita a instrumentação empregada para excitar a amostra de interesse. Dessa forma, serão detalhados em uma subseção o laser empregado no experimento e em outra subseção a forma com que o diamante foi iluminado pelo feixe de luz.

3.1.1 Laser

O primeiro elemento a ser discutido é o laser utilizado no experimento. Essa parte da montagem experimental consiste de um laser contínuo Verdi G-10 da Coherent, cujo comprimento de onda do feixe é de 532 nm e modo espacial gaussiano TEM_{00} , com potência de saída de 10 W e que será utilizado para bombardear um laser de Titânio:Safira (Ti:Sa). A utilização do Verdi G-10 como fonte de bombeio para lasers do tipo Ti:Sa se justifica devido ao fato desse laser possuir alta potência, um baixo ruído (menos de 0.02% [66]), fácil controle de potência de saída e comprimento de onda na região espectral que o cristal de Ti:Sa mais absorve.

O laser de estado sólido do tipo Ti:Sa utilizado é o Mira Optima 900-F, também da Coherent, o qual utiliza um cristal $Ti:Al_2O_3$ [67]. Ao ser irradiado pelo Verdi G-10, o Mira Optima 900-F irá operar em modo CW (continuous wave) com baixas flutuações de alta potência devido à soma de fase entre dois modos longitudinais ser aleatória. Porém, ao serem introduzidas pequenas variações no comprimento da cavidade do laser, haverá a formação de flutuações de alta potência, provocada pela alteração na diferença de fase entre modos de frequências subsequentes ao modo que atingiu alta potência primeiro,

criando batimentos. Esse feixe com alta intensidade, proporcionado pela alta potência, ao passar pelo cristal de Ti:Sa sofre uma alteração do índice de refração modulado pela própria intensidade do feixe, devido ao efeito Kerr. Essa mudança no índice de refração faz com que o meio se comporte como uma lente (lente de Kerr) diminuindo o diâmetro do feixe e permitindo a passagem do feixe pulsado através de uma fenda que irá bloquear o feixe CW. O feixe pulsado irá atingir um espelho semirefletor que irá repetir o processo a fim de amplificar esse sinal.

O tamanho da cavidade que é responsável pela produção do feixe pulsado, no caso do Mira Optima 900-F, faz com que a distância entre dois pulsos seja da ordem de 13 nanossegundos (ns), o que resulta em uma taxa de repetição de 76 MHz. A distância temporal entre os pulsos de 13 ns faz com que o fônon envolvido no processo Raman seja excitado e decaia antes de outro pulso atingir a amostra, visto o tempo de vida do fônon ser da ordem de picossegundos [10]. Além disso, o feixe gerado pode ter o seu comprimento de onda variado entre 680 nm a 1100 nm, no caso do experimento foi utilizado o comprimento de onda de 785 nm para o experimento com seleção do sinal Raman por meio de filtros e o comprimento de onda de 781 nm para o experimento com seleção do sinal Raman por meio do monocromador ¹. O feixe de saída desse laser continua com o modo espacial gaussiano TEM₀₀, possui polarização horizontal e com uma largura espectral de aproximadamente 100 cm⁻¹. Como a potência de saída desse laser é de até 1.8 W, é utilizado uma placa de meia onda de meia onda (AHWP05M-600) da Thorlabs e um divisor de feixes polarizador (PBS102), também da Thorlabs, para controlar o valor da potência. Esses componentes irão fazer com que a polarização do feixe resultante seja vertical.

De forma a proteger o laser de retroreflexões provenientes dos elementos ópticos colocados ao longo do campinho óptico, é utilizado um isolador de Faraday (ISO-05-800-BB) da Newport. Sabe-se que ele inverte a polarização do feixe para horizontal novamente. Assim, de forma a corrigir essa polarização, é utilizado outro conjunto de placa de meia onda da Edmund Optics (AHWP/610-850nm-63936) e um PBS (PBS122) da Thorlabs. Além disso, para garantir que o sinal proveniente do laser não possua comprimentos de onda indesejados, é utilizado um filtro de banda (FF01-786/22) e um filtro de linha (LD01-785/10), ambos da Semrock.

A utilização do laser de femtossegundos é justificada pela sua eficiência em geração de pares Stokes e anti-Stokes correlacionados [68], por esse motivo o experimento é feito em sua totalidade com esse tipo de laser.

¹ A utilização de dois comprimentos de onda para experimento distintos se deve ao fato da melhor estabilidade do pulso do laser em 781 nm no dia do experimento com o monocromador. Essa diferença entre esses comprimentos de onda é desconsiderada nos experimentos ao utilizar a unidade de deslocamento Raman (cm⁻¹).

3.1.2 Iluminação da amostra

A luz proveniente do caminho óptico é focalizada na amostra por meio de uma objetiva a ar Plan Fluor com 20× de ampliação, abertura numérica de 0.50, distância de trabalho de 2.1 mm da marca Nikon. A amostra utilizada é um diamante da Almax do tipo IIac² Diacell com o corte no plano cristalográfico [100], as dimensões dele estão na imagem 20-b). A coleta do sinal após a excitação da amostra é efetuada por meio de outra objetiva, sendo essa uma TU Plan Fluor de 100× de aumento, com abertura numérica de 0.90 e distância de trabalho de 1.0 mm, também da Nikon.

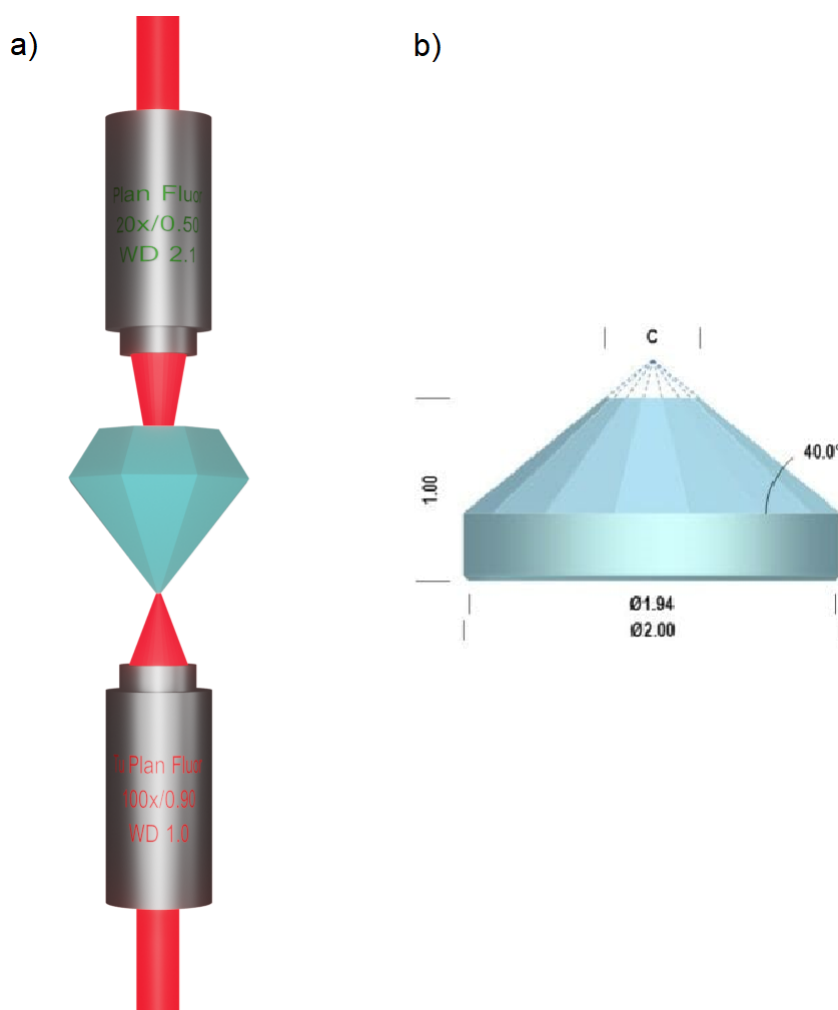


Figura 20 – a) Ilustração do conjunto: de cima para baixo, objetiva de excitação da amostra, amostra e objetiva de coleta. b) Representação das medidas do diamante em milímetro utilizado no experimento (imagem retirada de [69]).

O diamante se encontra em um suporte que possui um estágio de rotação, possibilitando a determinação da orientação angular do diamante em relação ao laboratório. A

² O diamante do tipo IIac é considerado um diamante mais puro por possuir 1 ppm de nitrogênio. Isso evita absorções e espalhamentos não desejados na amostra, o que pode vir a causar ruído no sinal Raman.

orientação cristalográfica da amostra utilizada nesse experimento foi determinada por [63], dessa forma, é determinado que o feixe, o qual está verticalmente polarizado (em relação ao laboratório), atinja o diamante em duas posições angulares diferentes: uma a zero graus (0°) e outra a quarenta e cinco graus (45°). Como o diamante possui uma estrutura cúbica (vide seção 2.1.1), o ângulo de zero graus mantém a estrutura inalterada e o ângulo de quarenta e cinco graus faz com que o cubo esteja posicionado diagonalmente em relação ao laboratório. Ao detectar o sinal Raman sem seleção de polarização pelo espectrômetro, verifica-se que a 0° o sinal Raman observado é maximizado e a 45° o sinal Raman é minimizado, sendo, assim, fácil de determinar essas posições via espectrômetro. A figura 21 ilustra a iluminação do diamante juntamente com a demonstração da rede cúbica nas duas posições cristalográficas supracitadas.

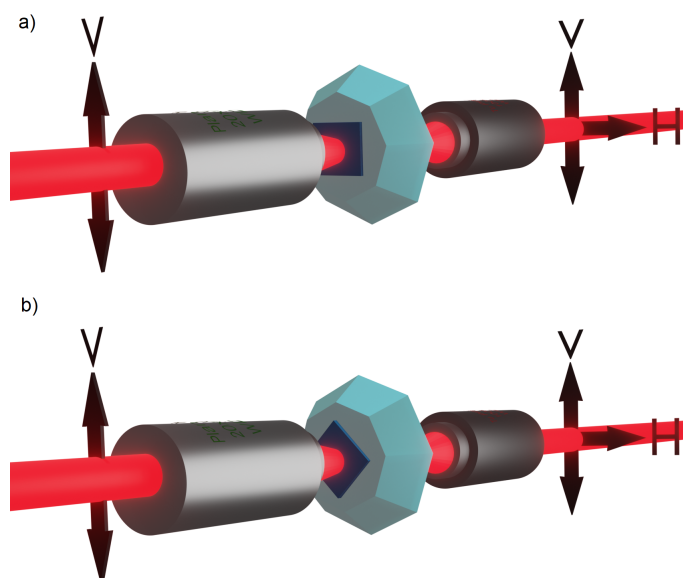


Figura 21 – Ilustração do laser de excitação polarizado verticalmente atingindo a amostra na posição de a) 0° e b) 45° . Junto da ilustração da amostra de diamante há um quadrado que representa a rede cristalina cúbica do diamante.

A luz está viajando na direção (001) e a partir das direções x e y são definidas as polarizações V e H , respectivamente. Portanto, será feita a adotada a seguinte notação: $x \rightarrow V$ e $y \rightarrow H$.

3.2 Espectro Raman pelo espectrômetro

Após a coleta do sinal pela segunda objetiva, são utilizados três filtros de linha do tipo notch (NF03-785E-25 da Semrock) para bloquear o comprimento de onda do laser, garantindo que apenas o sinal do espalhamento Raman permaneça no restante do caminho

óptico. O feixe passa por duas lentes convergentes (AC254-045-B e AC254-250-B, ambas da Thorlabs), que colimam e aumentam seu diâmetro. Em seguida, um espelho (PF1-03-P01) montado em um suporte flip, que permite sua inserção e remoção do caminho óptico, direciona o sinal para um conjunto de espelhos iguais aos mencionados anteriormente. Esses espelhos focalizam o sinal em um espectrômetro por meio de uma lente convergente (AC254-050-B), também da Thorlabs.

O espectrômetro utilizado no experimento é um Acton SP2500 da Princeton Instruments. O espectro do sinal enviado a esse instrumento é obtido após o feixe ser direcionado à grade de difração de 750 sulcos por milímetro por um conjunto de espelhos internos e ser direcionado (também por meio de espelhos) para a CCD (Charge Coupled Device), a qual é uma câmera com inúmeros pixels que permitem a detecção da luz em diversos comprimentos de onda. O espectro gerado através do software Lightfield, também da Princeton Instruments, e tratado no Origin está demonstrado na Figura 22 para as duas posições cristalográficas discutidas anteriormente.

O espectro da figura 22-a) é referente ao diamante na posição cristalográfica de 0° e o espectro da figura 22-b) é referente à posição cristalográfica de 45° , em ambos os espectros houve a subtração do ruído de background. Nos espectros apresentados é possível observar um pico de intensidade baixa a -1332 cm^{-1} , atribuído ao pico anti-Stokes. Há um pico pequeno perto de 0 cm^{-1} nos dois espectros, esse pico é atribuído a um pequeno vazamento do sinal do laser para o espectrômetro. Por fim, pode-se observar um pico intenso em 1332 cm^{-1} e outro menor em 2664 cm^{-1} , os quais estão relacionados ao pico Stokes e ao pico Stokes de segunda ordem, respectivamente

Os espectros apresentados na figura 22 são compatíveis com os encontrados na literatura, possibilitando uma primeira caracterização da amostra a ser utilizada no experimento e permitindo uma visualização quantitativa do alinhamento da amostra. Além disso, é possível observar que a 0° o sinal Raman possui uma intensidade maior do que a 45° , sendo, essa, uma primeira indicação de que a posição cristalográfica do cristal modifica a ação do tensor sobre a luz incidente. Devido ao fato de que o sinal detectado pelo espectrômetro não faz diferenciação do sinal correlacionado do descorrelacionado, a indicação de um espalhamento Raman de maior intensidade a 0° do que a 45° não indica que esse será o mesmo comportamento para a detecção de fótons correlacionados. Além disso, dado que o espectro apresentado contém apenas sinais provenientes do espalhamento Raman, confirma-se a ausência de transições eletrônicas ressonantes que poderiam ser observadas no espectro caso existissem.

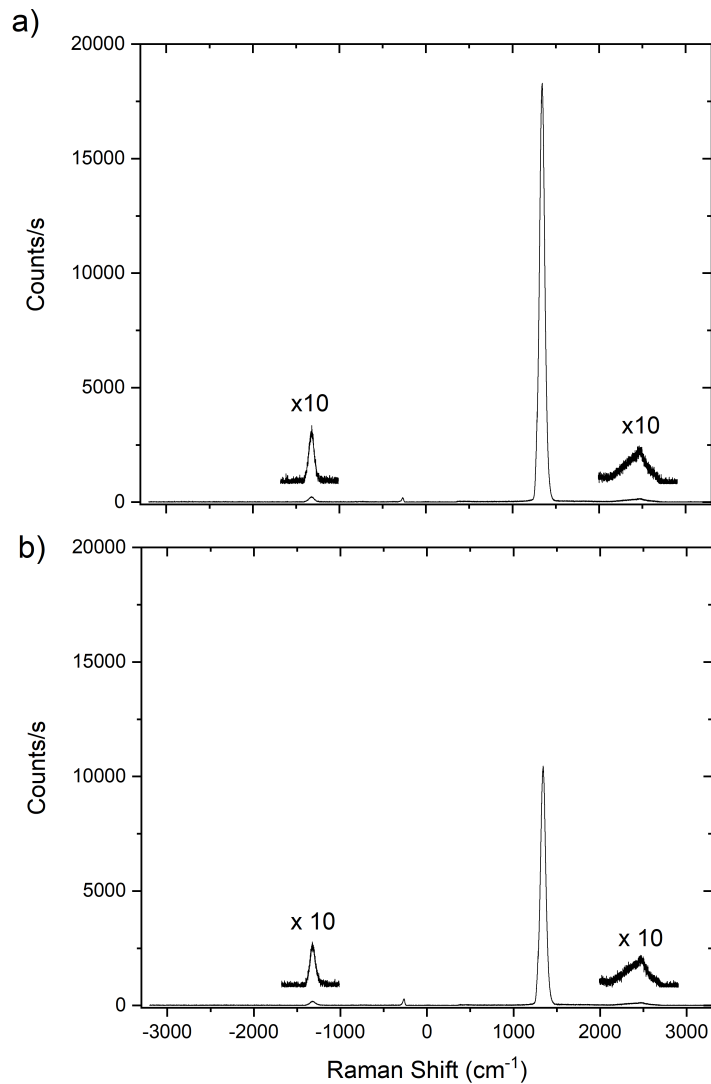


Figura 22 – Espectro Raman do diamante posicionado a a) 0° e a b) 45° . Ambos espectros foram obtidos com um tempo de aquisição de um segundo e com potência de excitação da amostra de (104 ± 3) mW. Nas figuras apresentadas houve uma ampliação de 10 vezes o valor medido dos picos anti-Stokes e Stokes de segunda ordem.

3.3 Correlação temporal Raman

Nessa seção será detalhada a metodologia utilizada para aferir a correlação dos fótons Stokes e anti-Stokes. A apresentação será feita através da descrição da instrumentação usada e uma breve discussão dos resultados preliminares obtidos através da seleção da região espectral por filtros.

3.3.1 Seleção de polarização

No caminho óptico, o espelho flip é abaixado e o feixe é direcionado a um beamsplitter 50/50 (BS005 da Thorlabs), que irá encaminhar metade dos fótons para o ramo de detecção dos fótons Stokes e outra metade para o ramo de detecção dos fótons anti-Stokes. Para selecionar a polarização do feixe incidente no detector, o sinal anti-Stokes é submetido a um conjunto de placa de meia onda (AHWP05M-600) e um beamsplitter polarizador (PBS102), ambos da Thorlabs.

O conceito por trás da utilização desses elementos ópticos para seleção da polarização é devido ao fato da placa de meia onda ser constituída de um material birrefringente, o qual faz com que seja incorporado uma rotação na polarização do feixe incidente proporcional à duas vezes a posição angular (em relação ao laboratório) da placa de meia onda³. Assim, ao colocar a placa de meia onda posicionada a 0° , o feixe incidente não sofre variação na sua polarização, então a componente horizontal do sinal é transmitida, enquanto que a vertical é refletida e direcionada ao detector (no experimento com o monocromador 3.3.6). Já quando a placa é posicionada a 45° , a componente horizontal é rotacionada para vertical e vice-versa. Dessa forma, ao passar pelo PBS a componente que será refletida ao detector era, antes da placa de meia onda, de polarização horizontal. A demonstração esquemática desse fenômeno pode ser visualizada na figura 23.

No experimento com filtros 3.3.5 o PBS está configurado para incidir a polarização horizontal no detector, então, a placa de meia onda deve ser posicionada a 0° caso o sinal a ser detectado for de polarização horizontal. Porém, caso o sinal a ser detectado for de polarização vertical, a placa de meia onda deve estar posicionada a 45° para rotacionar o sinal incidente para transformar a polarização em horizontal. Tanto no experimento com filtros ou com o monocromador, a seleção da região espectral do ramo anti-Stokes é efetuada através de filtros após o conjunto de placa de meia onda e PBS.

O controle das posições das placas de meia onda é efetuado através de um motor de passo implementado por *Tiago A. Freitas* [63]. Esse motor permite uma maior precisão na determinação dos ângulos escolhidos para o experimento, além de proporcionar um controle remoto através de um software elaborado, também, por *Tiago A. Freitas*.

No ramo Stokes, também, é utilizado o par placa de meia onda (AHWP05M-980) e PBS (PBS102, configurado para incidir a polarização horizontal), os dois da Thorlabs, para selecionar a polarização do feixe que passa por filtros 3.3.5 ou pelo monocromador 3.3.6.

³ A determinação da posição angular da placa de meia onda, isto é, os ângulos de 0° e 45° utilizados no experimento, foi feita através de um beamsplitter e um medidor de potência (PM100D da Thorlabs). Dessa forma, ao visualizar que a potência transmitida pelo PBS era mínima, determinou-se que a placa estava a 0° (visto que o feixe incidente era totalmente vertical e não houve rotação da polarização). Portanto, quando a potência transmitida pelo PBS era máxima, foi determinado que a placa estava a 45° (visto que houve rotação da polarização e agora é transmitida polarização horizontal pelo PBS).

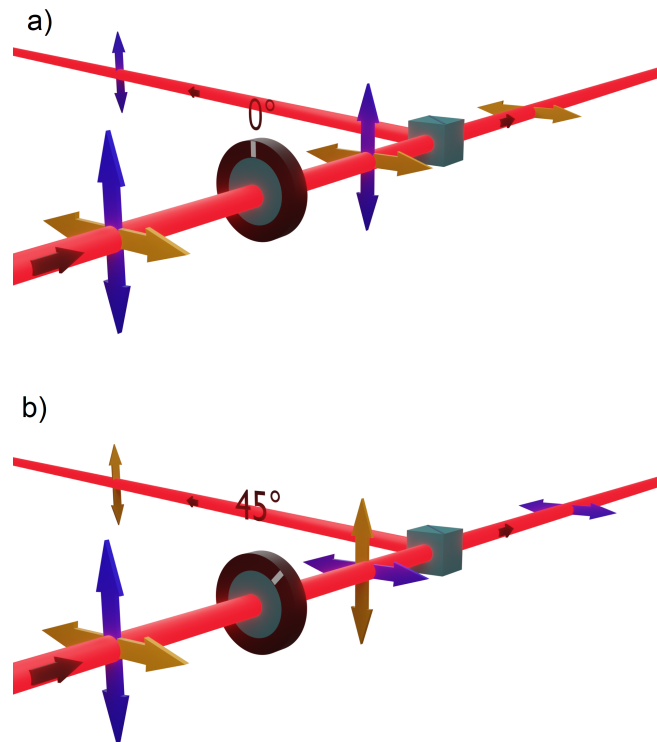


Figura 23 – Representação da atuação do conjunto placa de meia onda e divisor de feixes polarizados. Quando a placa de meia onda é posicionada a 0° , figura a), não há mudança na polarização da luz incidente. Porém, ao ser posicionada a 45° , figura b), a luz polarizada verticalmente (seta azul) tem sua polarização rotacionada para horizontal. O mesmo acontece para a luz polarizada horizontalmente (seta amarela), a qual inverte sua polarização para vertical. Em ambas situações o PBS transmite a polarização horizontal e reflete a vertical.

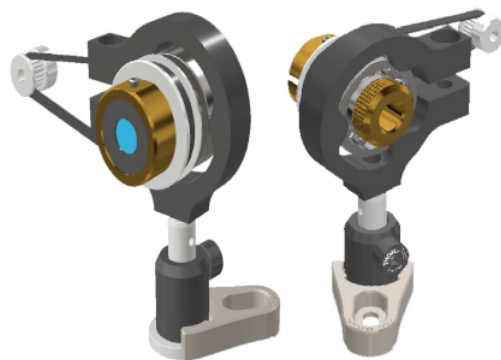


Figura 24 – Ilustração do motor de passo implementado por *Tiago A. Freitas* e utilizado no experimento (Imagem retirada de [63]).

3.3.2 Detector

O instrumento utilizado nos dois ramos para a detecção dos fótons incidentes é um APD (Avalanche photodiode) da Excelitas, cujo modelo é o SPCM-AQRH-14 e pode ser

visualizado na Figura 25-a). O APD é um dispositivo que consiste na utilização do efeito fotoelétrico para que, através da absorção de fótons incidentes, seja gerado sinais eletrônicos. O funcionamento desse dispositivo pode ser explicado através da Figura 25-b), na qual é possível observar uma região “A” de absorção de fótons e uma região de multiplicação “M”, as quais são proporcionadas pelos componentes estruturais da APD. Ao analisar a região “A”, observa-se um campo elétrico que serve para separar os elétrons e as vacâncias geradas por fótons. Já a região “M” é desenvolvida de forma a exibir um intenso campo elétrico para promover um ganho interno na fotocorrente gerada por ionização por impacto [70]. O sinal gerado após a detecção são pulsos elétricos com saídas do tipo Transistor-Transistor Logic (TTL), largura temporal máxima de 350 ps e voltagem de 2.2 V.

No modelo de APD utilizado usa-se o silício como material da região multiplicadora, sendo este material favorável a uma baixa produção de ruído na multiplicação e uma boa eficiência de detecção para a região do visível e perto do infravermelho (mais detalhes sobre a eficiência do APD será discutido na seção 3.4). Ademais, esse tipo de APD possui um diâmetro de área de detecção de $170 \mu\text{m}$, uma contagem de escuro de 100 contagens por segundo e um tempo de cegueira de 22 nanossegundos, isto é, o tempo em que demora para se detectar um pulso após outro já ter sido detectado previamente [71].

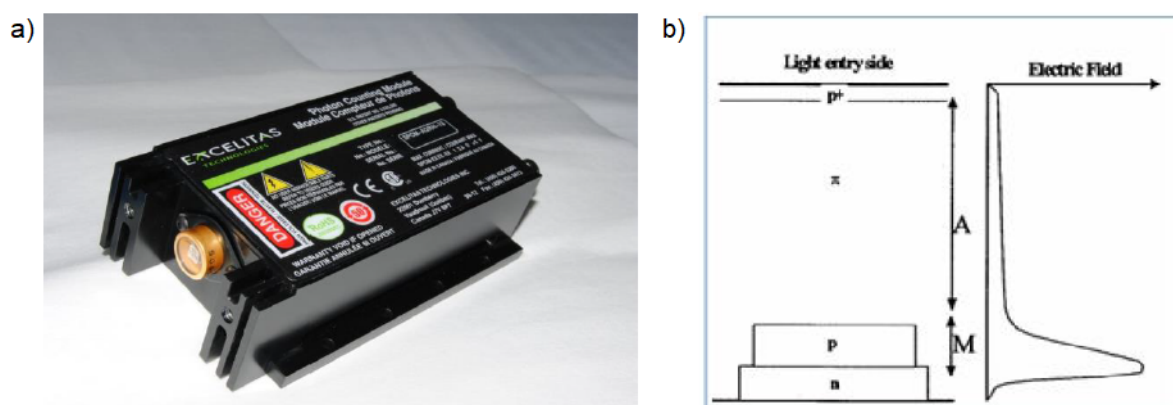


Figura 25 – a) Ilustração do APD utilizado no experimento. (Imagem adaptada de [71])
 b) Estrutura "reach-through" utilizada pelo APD. (Imagem adaptada de [70]).

3.3.3 Correlacionador

Os APD's são conectados ao correlacionador temporal PicoHarp 300 da PicoQuant (o qual pode ser visualizado na figura 26) por meio de cabos coaxiais, cuja impedância é de 50Ω . O correlacionador possui duas entradas *Channel 0* e *Channel 1*, as quais aceitam somente sinal negativo de -1 V. Devido a isso, deve-se instalar um atenuador e inversor de sinal, SIA400, nas saídas TTL dos APD's. Portanto, o APD-S relacionado para detectar os fótons Stokes é conectado no *Channel 0* por meio de um cabo de 1 metro e o outro

APD-aS, relacionado para detectar os fótons anti-Stokes, é conectado no *Channel 1* por meio de um cabo de aproximadamente 20 metros ⁴.



Figura 26 – Imagem do correlacionador PicoHarp 300. Imagem retirada do site do fabricante: <https://www.picoquant.com/> (Acessado em 30/01/2024).

Apesar de o PicoHarp 300 possuir dois modos de operação, T2 e T3, os quais dependem do tipo de experimento a ser realizado, será utilizado somente o modo T2. Nesse modo, os sinais advindos dos dois APD's são tratados da mesma forma, ou seja, são utilizados os mesmos circuitos eletrônicos para o processamento dos sinais. A cada detecção, há o registro de qual canal aconteceu o evento e o seu tempo de chegada, isto é, o tempo de detecção do fóton em relação ao tempo que se iniciou a medida.

No processo de detecção de coincidência de fótons, o PicoHarp 300 estabelece o tempo decorrido entre duas detecções sucessivas em diferentes detectores, ou seja, por cada um dos APD's. Para que isso seja possível, é utilizado um circuito denominado Constant Fraction Discriminator (CFD) em cada um dos canais, o qual permite a discriminação dos sinais elétricos que chegam dos APD's. Após essa discriminação, o sinal de cada canal passa por outro circuito denominado de Time to Digital Converter (TDC), o qual registra o tempo de detecção de cada fóton em cada um dos APD's com um resolução temporal de 4 ps e trabalha de forma independente em cada um dos canais. Como resultado da medida, é efetuado um histograma através da subtração dos tempos de detecção associados a cada um dos eventos registrados pelos canais 1 e 2. Um modelo esquemático desse processo de aquisição e elaboração do histograma pode ser visualizado na figura 27.

3.3.4 Histograma

Devido ao processo de elaboração do histograma pelo PicoHarp 300, o eixo y do gráfico são as contagens de coincidências entre os fótons Stokes e os fótons anti-Stokes, já o

⁴ A conexão dos APD's pode ser invertida, isto é, APD-S ligado no *Channel 1* e APD-aS no *Channel 0*, desde que a ligação no *Channel 1* seja efetuada sempre com o cabo maior.

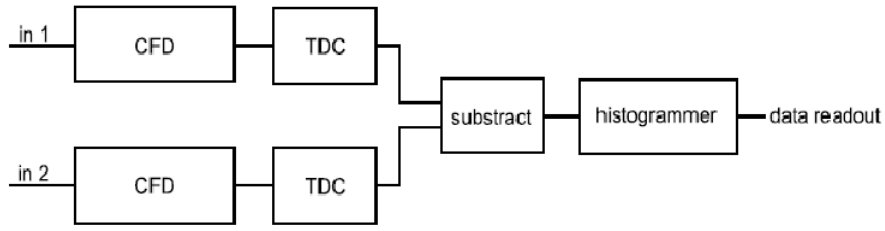


Figura 27 – Modelo esquemático do tratamento utilizado pelo correlacionador PicoHarp 300. (Imagem adaptada de [72]).

eixo x do gráfico é dado pela subtração entre os tempos de contagem única $\Delta\tau = t_{Ch1} - t_{Ch0}$. O histograma elaborado só oferece valores positivos da diferença temporal, dessa forma a utilização do cabo de 20 metros no APD-aS faz com que haja um atraso de 92 ns na detecção do fóton aS, fazendo com que $\Delta\tau = t_{aS} - t_S > 0$. Esse atraso é essencial para que contagens $\Delta\tau < 0$ sejam registradas. Porém, o tempo $\Delta\tau = 92$ deverá ser representado com o 0 do eixo x , pois indica as contagens de coincidência entre os dois fótons.

Essa ideia é melhor exemplificada na figura 28, em que na figura 28-a) os pulsos Stokes e anti-Stokes chegam ao mesmo tempo no APD, resultando em uma contagem de fótons correlacionados no tempo $\Delta\tau = 0$ no histograma da figura 28-d). Caso o pulso Stokes chegue primeiro ao detector do que o pulso anti-Stokes há uma contagem não correlacionada do lado positivo do eixo x . O mesmo acontece caso o pulso relacionado ao fóton anti-Stokes chegue primeiro ao detector, como na figura 28-c), porém as contagens são registradas do lado esquerdo do eixo x . Note que os pulsos estão distantes 13 ns um do outro, isso ocorre devido à distância entre pulsos do laser de excitação da amostra (vide 3.1.1).

Para se obter a intensidade de correlação SaS pelo histograma, deve-se efetuar uma média dos picos acidentais, os quais são devidos às contagens não correlacionadas, e subtrair pelo pico central que demonstra as contagens correlacionadas. Em um formalismo matemático é possível escrever a seguinte expressão:

$$I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - \bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0). \quad (3.1)$$

Visualmente esses valores podem ser obtidos em um histograma como demonstra a figura 29. Porém, devido ao grande número de dados a serem tratados foi utilizado um programa em Python que possibilita obtê-los com maior precisão.

Além dos valores de contagens de correlação SaS é possível obter o valor de $g_{SaS}^2(0)$ via histograma a partir da razão entre o valor de contagens de fótons correlacionados pelas média das contagens de fótons descorrelacionados, ou seja,

$$g_{S,aS}^{(2)}(0) = \frac{I_{SaS}(\Delta\tau = 0)}{\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)}. \quad (3.2)$$

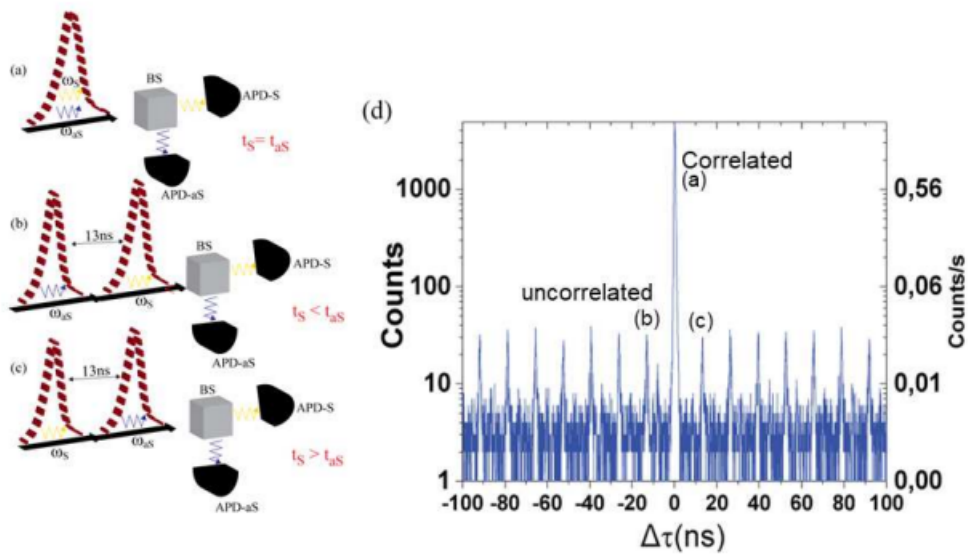


Figura 28 – Esquema de detecção dos pulsos Stokes e anti-Stokes pelos APD’s quando a) os pulsos chegam ao mesmo tempo, b) o pulso Stokes chega primeiro e c) o pulso anti-Stoke chega primeiro. Além disso, há a demonstração na figura d) desses sinais no histograma gerado pelo PicoHarp 300. Figuras retiradas de [63]

A fim de melhorar a estatística do número de contagens de fótons, a obtenção desses valores a partir do histograma foi modificada para se levar em consideração o tempo de resposta dos detectores. Dessa forma, sabendo que o APD utilizado possui um time jitter de 350 picossegundos e a resolução do correlacionador utilizada, a qual foi de 64 picossegundos para os experimentos com filtro e 128 picossegundos para os experimentos com o monocromador. A divisão do time jitter pela resolução, indica o número de pontos que se deve utilizar de ambos os lados do pico de maior valor no histograma. Para a resolução de 64 picossegundo, utilizam-se cinco pontos antes e após o ponto central do pico de detecção dos fótons correlacionados. Já para a resolução de 128 picossegundos dispõe-se de três pontos antes e depois do pico central. Esses pontos adicionais serão somados ao valor relacionado à $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ e à $\bar{I}_{SaS}(\Delta \neq 0)$. A ilustração dessa análise para ambas resoluções está na Figura 30.

3.3.5 Seleção por filtros

O experimento demonstrado nessa seção é uma investigação inicial do fenômeno, estudando a polarização antes e depois da região de ressonância do diamante. O objetivo central dessas medidas foi reproduzir o comportamento do espalhamento SaS utilizando a base de polarização V e H para as orientações cristalográficas de 0° e 45° na região de 900 cm^{-1} (antes da ressonância), conforme observado em [63], e analisar o espalhamento SaS sob essas mesmas condições na região de 1900 cm^{-1} (após a ressonância). Para essas

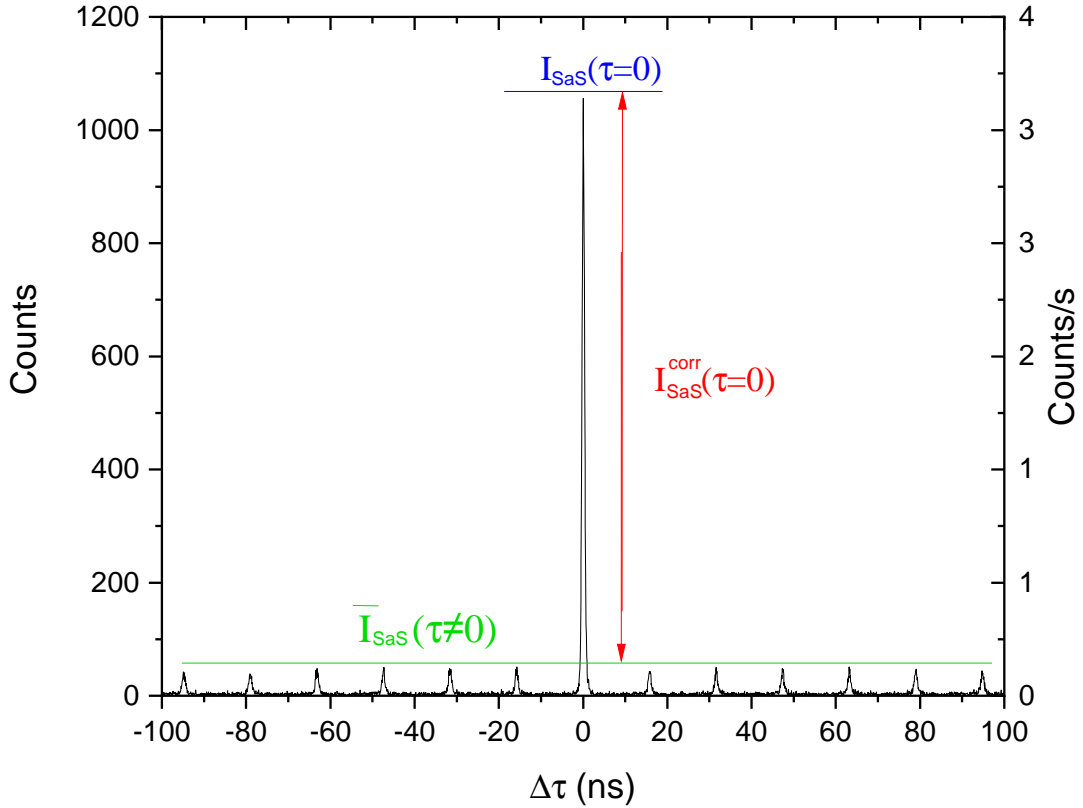


Figura 29 – Típico histograma de uma medida de correlação evidenciando as contagens acidentais ($\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$) em verde, contagens em coincidência ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) em azul e contagens SaS correlacionadas ($I_{SaS}^{corr}(\tau = 0)$) em vermelho.

medidas não foi utilizado o isolador de Faraday e, conseqüentemente, a placa de meia onda (AHWP/610-850nm-63936) também não. Entretanto, ainda se utiliza o PBS antes da objetiva de coleta de forma a eliminar quaisquer resquícios de polarizações não desejadas. O setup experimental utilizado está ilustrado na figura 31.

A filtragem do sinal é feita antes dos APD's, como discutido anteriormente. Logo, o sinal resultante do ramo anti-Stokes passa pelo filtro 730/10 (65176) da Edmund Optics para selecionar a região de -900 cm^{-1} e um filtro 685/40 (FF02-685/40) da Semrock para selecionar a região de -1900 cm^{-1} . Já no ramo Stokes, é utilizado o filtro 850/10 (86090) da Edmund Optics para selecionar a região de 900 cm^{-1} . Para a região de 1900 cm^{-1} é utilizado o filtro 920/10 (FB920-10) da Thorlabs.

As medidas foram realizadas com uma potência de excitação de $(52.4 \pm 0.3) \text{ mW}$ para ambas regiões espectrais (900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1}) e com um tempo de aquisição pelo PicoHarp 300 de 300 segundos. Além disso, os dados de intensidade foram corrigidos pela sobreposição espectral dos filtros, pela potência ao quadrado e pela eficiência dos

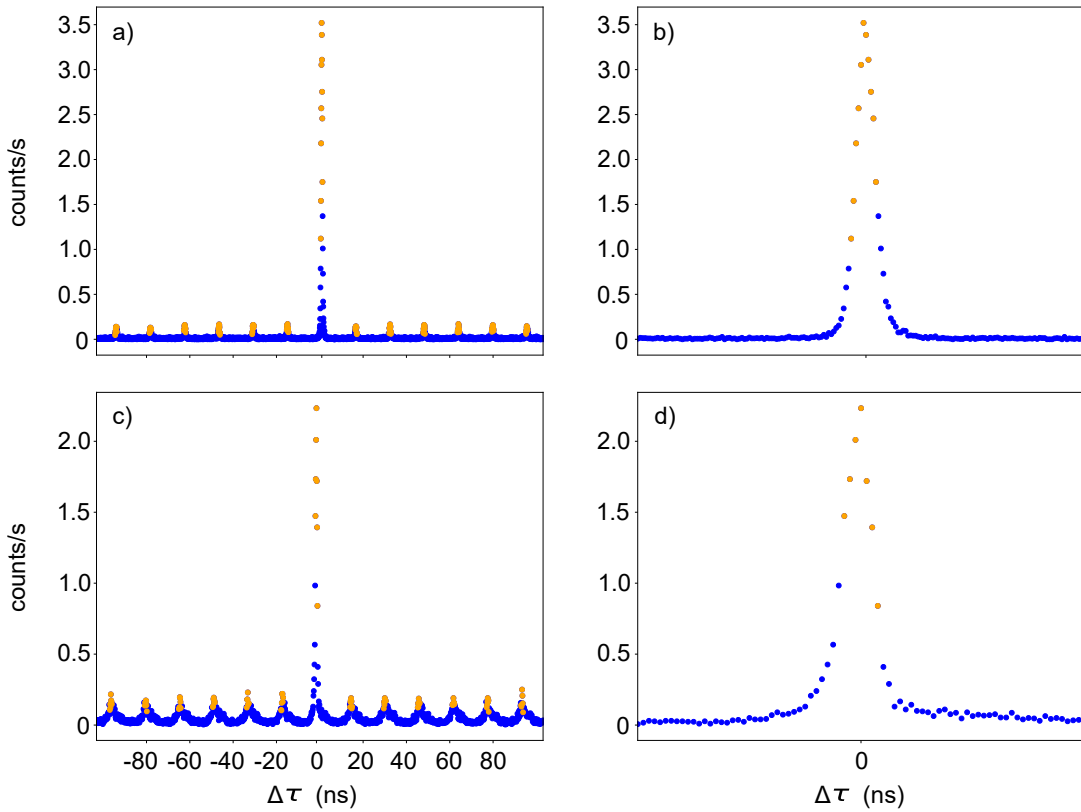


Figura 30 – Histogramas evidenciando o número de pontos a serem utilizados para o tratamento de dados para a resolução de a) 64 picossegundos, com uma ampliação da região em que $\Delta\tau = 0$ demonstrando os cinco pontos antes e após o pico central indicado na figura b). Já para a resolução de c) 128 picossegundos, observa-se uma d) ampliação na região de $\Delta\tau = 0$ enfatizando os três pontos antes e após o pico central.

ADP's. Essa correção se baseia na divisão dos valores medidos experimentalmente pelos parâmetros indicados na tabela 2. Mais detalhamentos sobre eficiências serão dados em 3.4.

Região Espectral	APD-S	APS-aS	Total APD	Overlap filtros
900 cm^{-1}	0.54523	0.67896	0.37018	138.45
1900 cm^{-1}	0.34611	0.69556	0.24074	118.15

Tabela 2 – Valores da eficiência dos APD's e overlap dos filtros relacionados aos fótons Stokes e anti-Stokes na duas regiões espectrais estudadas, 900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} .

3.3.6 Seleção pelo monocromador

Tendo em vista as conclusões preliminares trazidas pelo experimento comentado na seção anterior, foi-se elaborado um setup experimental para poder investigar o comportamento do fenômeno físico estudado ao longo de uma região espectral maior. Como

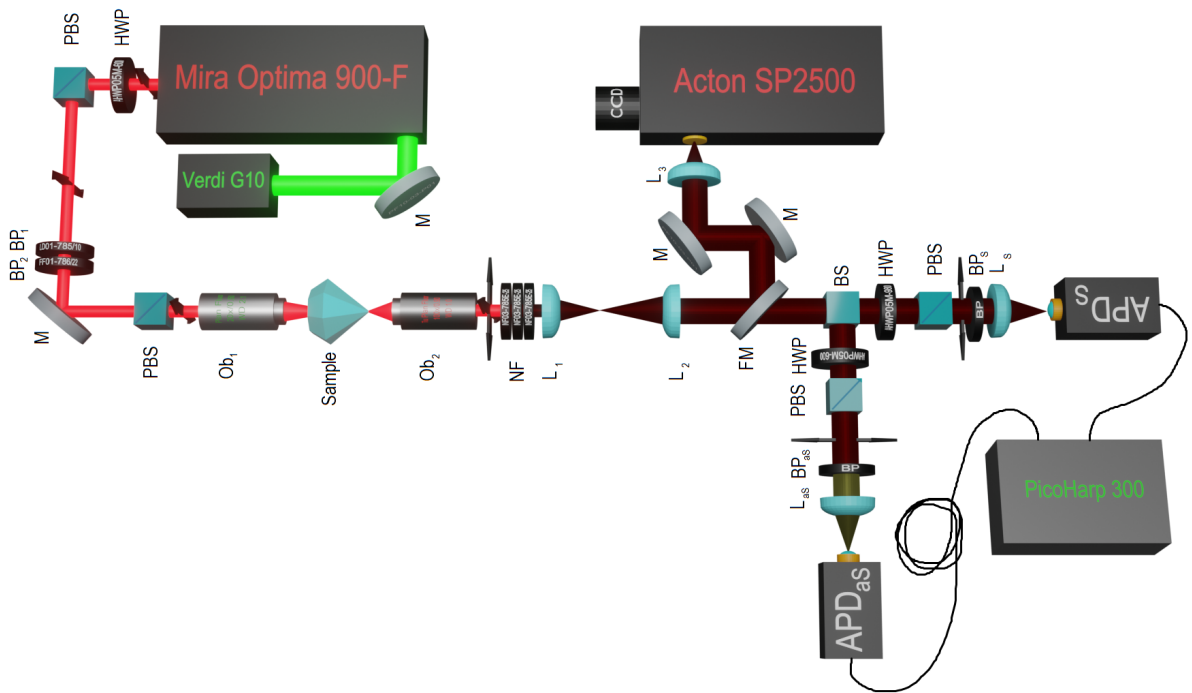


Figura 31 – Setup experimental do experimento de correlação temporal utilizando filtros para selecionar a região espectral desejada.

observado na figura 38, o sinal relacionado às polarizações cruzadas (VH e HV) são atribuídos à ruído. Dessa forma, serão feitas medidas somente com as polarizações VV e HH para as duas orientações cristalográficas do diamante, 0° e 45° .

A montagem experimental, ilustrada na figura 32, demonstra que o PBS em ambos ramos (Stokes e anti-Stokes) está configurado para refletir o sinal para os APD's. Essa mudança provocada por limitações de espaço físico na mesa óptica faz com que a polarização do sinal que chega nos APD's seja vertical. No entanto, a única alteração no sistema é o fato de que, agora, a placa de meia onda posicionada a 0° (45°) irá selecionar a polarização vertical (horizontal) para incidir nos APD's.

No ramo anti-Stokes é utilizado dois filtros passa banda (FF01-650/150 e LP02-633RE, ambos da SemRock) para selecionar uma região espectral hachurada na figura 33, resultando em um feixe que será direcionado ao APD através de uma lente convergente (AC254-030-B) da Thorlabs.

A seleção do comprimento de onda que irá incidir no APD-S é feita através do monocromador Cornerstone 260 Extended Range Configuration da Newport. Esse monocromador é um equipamento que possui um número f ($f/\#$) igual à $f/3.9$, isso quer dizer que a escolha da lente convergente que irá focalizar o sinal no monocromador deve possuir uma distância focal que siga a equação (3.3).

$$f/\# = \frac{f}{D}, \quad (3.3)$$

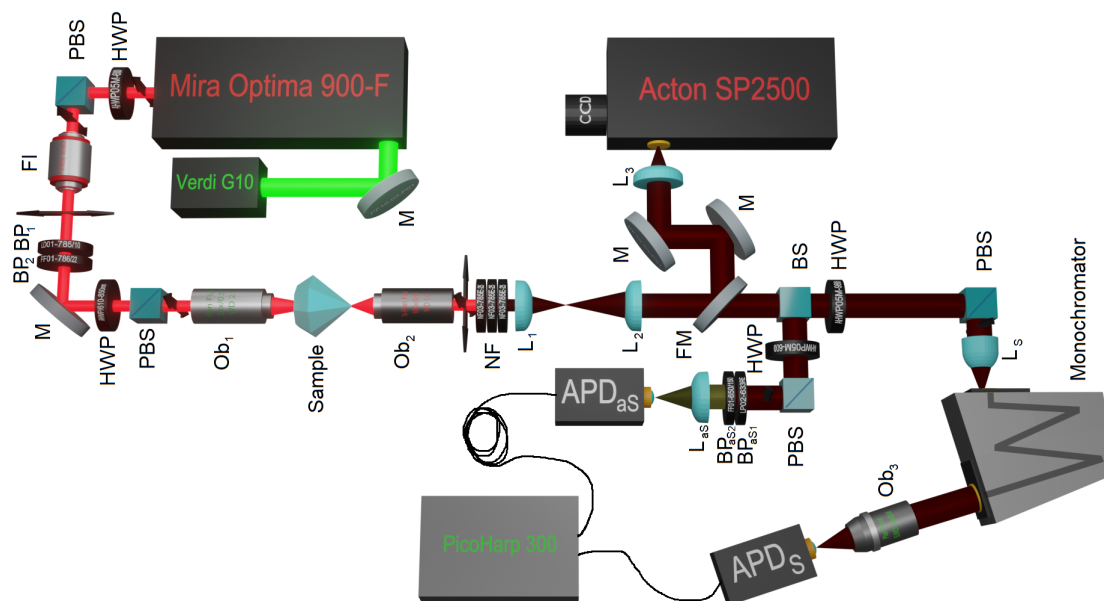


Figura 32 – Setup experimental do experimento de correlação temporal utilizando filtros no ramo anti-Stokes e um monocromador no ramo Stokes para selecionar a região espectral desejada.

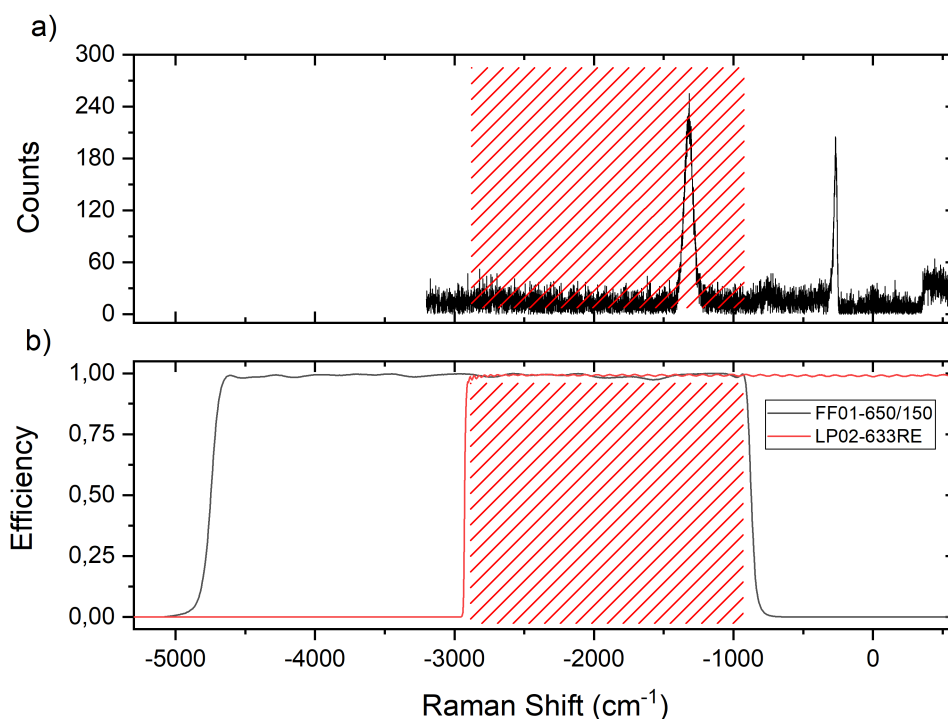


Figura 33 – a) Espectro Raman do diamante da figura 22-a) evidenciando a região anti-Stokes. b) Eficiência dos filtros FF01-650/150 e LP02-633RE para a região espectral analisada. Valores retirados do site do fabricante: <https://www.idex-hs.com/semrock> (Acessado em 08/11/2023).

em que f é a distância focal e D o diâmetro do feixe.

O monocromador possui uma pirâmide de aceitabilidade proporcionada pelo número f . A posição e dimensão dessa pirâmide são definidos pela ótica interna do monocromador e o equivalente óptico é gerado na grade de difração (como demonstrado na figura 34-b)). Caso a lente escolhida para focalizar o sinal no monocromador possuir uma distância focal incompatível com o número f do equipamento há uma difusão da luz incidida na grade de difração acarretando em uma baixa eficiência no processo de difração. Em contrapartida, caso a distância focal dessa lente for compatível com número f , a grade de difração ficará totalmente preenchida pelo sinal, aumentando a eficiência da difração do sinal. Portanto,

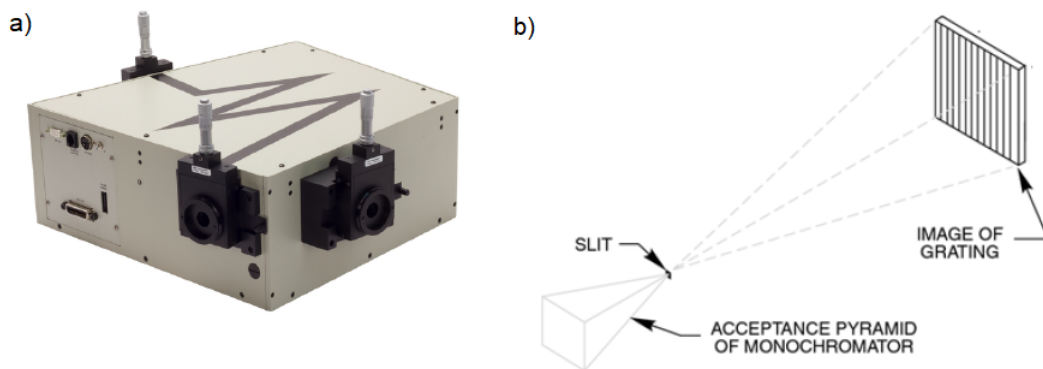


Figura 34 – a) Imagem do monocromador utilizado no experimento. b) Ilustração da pirâmide de aceitabilidade e projeção na grade de difração. Ambas imagens foram adaptadas de [73].

como o diâmetro do feixe era de, aproximadamente, (3.3 ± 0.5) mm, a lente cuja distância focal foi mais perto da distância ótima proposta pela relação (3.3) foi a lente convergente ACL25416U da Thorlabs.

Após o sinal ser focalizado no monocromador, ele é direcionado por um espelho à grade de difração 74167 da Oriel, do tipo Ruled com 600 sulcos por milímetro proporcionando uma dispersão recíproca de 6.4 nm/mm (a eficiência dessa grade de difração está demonstrada na seção 3.4). Para que seja selecionado um comprimento de onda específico é utilizado um motor de passo (cujo passo mínimo é de 0.1 nm), controlado por um controle conectado ao monocromador, que irá rotacionar a grade de difração. O sinal resultante é direcionado, também por espelhos, para uma slit que controla o tamanho da fenda de saída.

Esse instrumento possui uma resolução teórica determinada pela abertura da slit de saída. Para aberturas abaixo de $50 \mu\text{m}$, aberrações ópticas começam desempenhar papel no feixe que sai do monocromador afetando a determinação da resolução. Assim, de forma a determinar uma resolução teórica para o sinal de saída, é multiplicado o valor da abertura da slit pela dispersão recíproca da grade de difração. Como no caso foi utilizado uma abertura de saída de $(50 \pm 0.1) \mu\text{m}$, a resolução teórica é de (0.320 ± 0.006) nm ou

$(8.4 \pm 0.7) \text{ cm}^{-1}$ na região do pico Stokes e laser de excitação de 781 nm de comprimento de onda.

Em razão do APD-aS está com a região espectral definida pelos filtros supracitados, a seleção da estreita faixa de comprimento de onda que será efetuada a correlação entre os fótons SaS é obtida pelo overlap da região definida pelo monocromador com as dos filtros.

O sinal resultante do monocromador é menos intenso que o incidente devido a eventuais perdas através da difração e elementos ópticos internos. Por isso, focalização do feixe que sai do monocromador para o APD-S é feita através da objetiva Plan Flour ELWD da Nikon de 20x de aumento, 0.45 de abertura numérica, 8.2-6.9 mm de distância de trabalho, acarretando em um melhor aproveitamento do sinal.

3.4 Tratamento de Eficiência

Uma medida óptica esta sujeita a perdas na intensidade do sinal devido à instrumentação científica utilizada. Dessa forma, deve-se efetuar a correção dos valores medidos para se obter resultados mais próximos do que seria obtido caso os elementos ópticos utilizados tivessem cem por cento de eficiência.

Todo elemento óptico possui uma porcentagem de reflexão e de transmissão do sinal incidente. Como a correção será feita para os elementos ópticos após a segunda objetiva (mais detalhes podem ser vistos na figura 32) e o tipo de espalhamento estudado é forward scattering (espalhamento para frente), serão utilizados somente valores relacionados à transmitância.

A primeira análise será dividida entre a eficiência dos elementos ópticos dos ramos Stokes e anti-Stokes e depois uma comparação entre o produto da eficiência de cada ramo com a dos elementos ópticos gerais, aqueles que estão antes do BS 50/50 separar o feixe em dois ramos. Por fim, será comentado sobre a eficiência geral, isto é, o valor que será utilizado para corrigir os dados. É importante frisar que todos os valores de eficiência, aqui tratados, foram obtidos com o fabricante e estão em uma escala decimal arbitrária de 0 a 1.

A eficiência dos elementos ópticos do ramo anti-Stokes estão apresentados na figura 35-a). Ademais, há uma evidenciação dos valores entre 0.9 e 1.0 na figura 35-b), visto que na figura 35-a) a distinção dos elementos ópticos acima da eficiência de 0.9 não é bem clara. Dessa forma, ao analisar as figuras supracitadas, é possível aferir que no ramo anti-Stokes os elementos possuem uma boa eficiência (acima de 0.9), a não ser o APD que possui uma eficiência abaixo de 0.7 para a faixa de comprimento de onda utilizada nesse ramo.

Já a eficiência relacionada ao ramo Stokes está apresentada na figura 35-c), na qual é possível observar que a objetiva utilizada apresenta uma queda na eficiência para

comprimentos de onda mais altos. O monocromador apresenta um aumento na eficiência, porém sem ultrapassar o valor de 0.85 para altos comprimentos de onda. Por fim, o APD utilizado possui uma queda considerável na eficiência para os comprimentos de onda analisados, chegando próximo de 0.4.

Na figura 35-d) é demonstrado os valores de eficiência para os elementos ópticos localizados entre a objetiva de coleta e o BS 50/50, os quais são denominados como general (“gerais”) na figura 35-d). Como são utilizados três filtros iguais do tipo notch, por isso o valor da eficiência desse filtro foi multiplicada três vezes. É possível analisar, também, que há os valores relacionados ao produto das eficiências dos elementos ópticos do ramo Stokes e anti-Stokes, sendo que para esse último ramo foi efetuado um espelhamento nos valores para que os valores ficassem na escala positiva do eixo x .

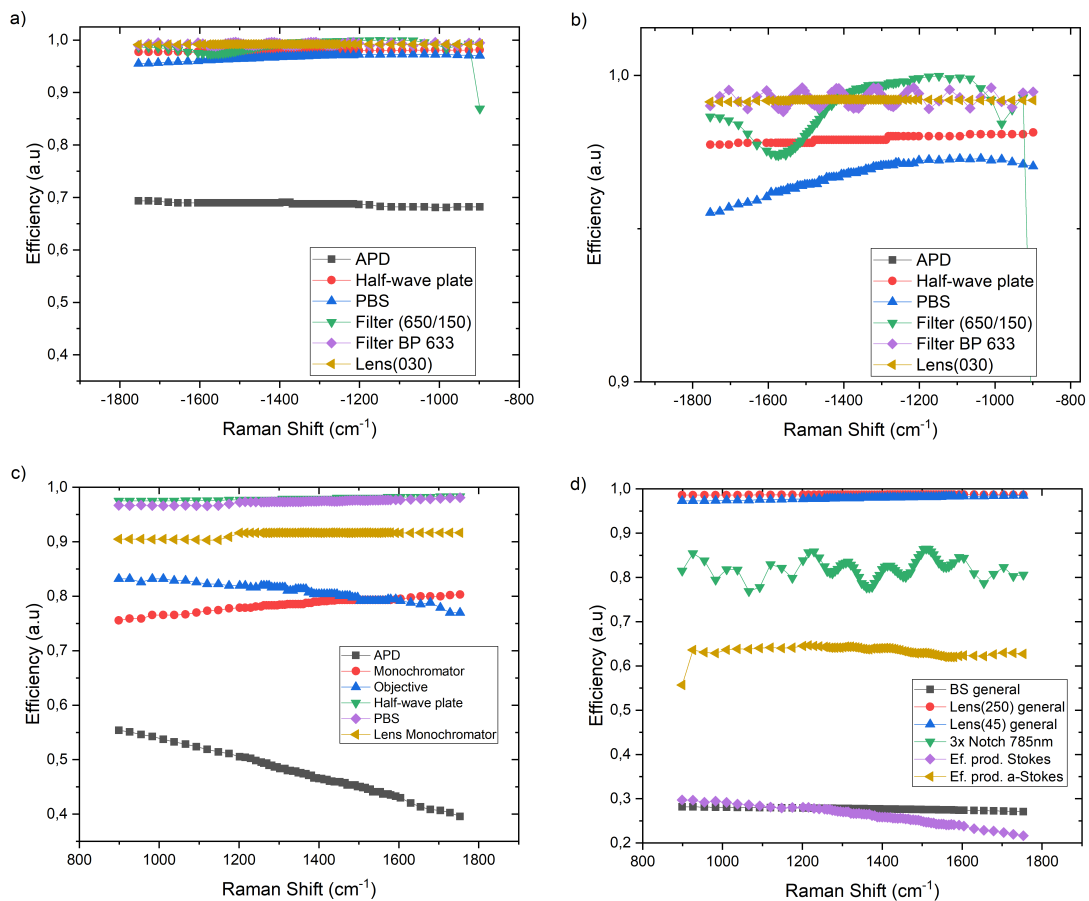


Figura 35 – a) Eficiência dos elementos ópticos do ramo anti-Stokes. b) Evidenciação da eficiência (região entre 0.9 e 1.0) dos elementos ópticos da ramo anti-Stokes. c) Eficiência dos elementos ópticos do ramo Stokes. d) Eficiência dos elementos ópticos gerais (antes da ramificação dos caminhos), comparando com o produto da eficiência dos elementos ópticos do ramo Stokes e anti-Stokes.

Portanto, ao multiplicar todos os valores de eficiência ponto a ponto do gráfico da figura 35-d), têm-se o resultado da eficiência total para cada comprimento de onda utilizado

no experimento. Assim, todos os resultados de intensidade apresentados no capítulo 4 estão corrigidos com a eficiência dos elementos ópticos apresentada na figura 36-a.

O fenômeno estudado possui uma relação quadrática com a potência (como discutido em 2.2.3), por isso foi efetuado uma correção com o quadrado da potência utilizada. Como a potência varia pouco ao longo do experimento, foi-se aferida a cada dez medidas, resultando em uma variação de no máximo (8.45 mW) para a configuração $VV(0^\circ)$. O comportamento da potência para as configurações utilizadas no experimento pode ser visualizada na Figura 36-b e c.

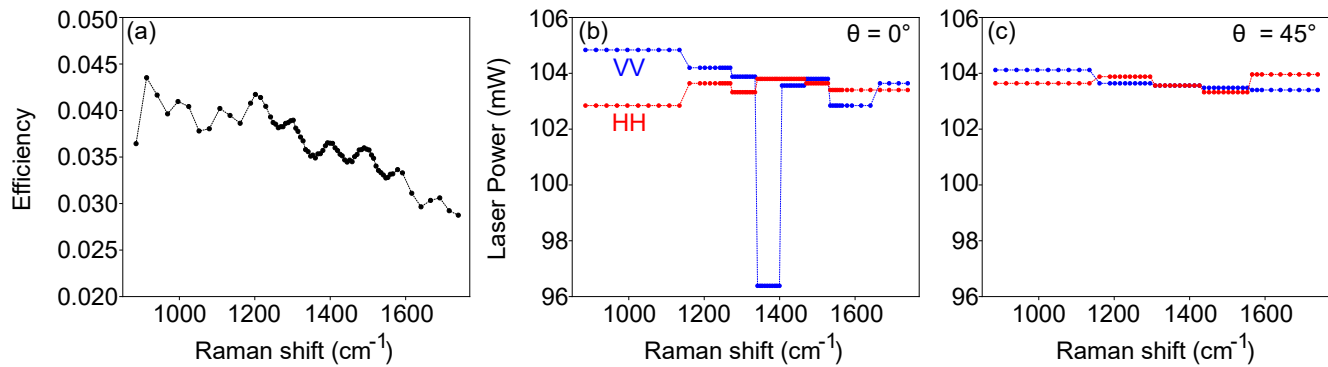


Figura 36 – a) Produto das eficiências dos elementos ópticos utilizados no experimento. Gráfico da relação das potências aferidas a cada dez medidas para a polarização de b) VV e c) HH , para as orientações cristalográficas utilizadas (0° e 45°).

Dessa forma, correção efetuada segue a seguinte equação:

$$\text{Valor real} = \frac{\text{Valor medido}}{\text{Eficiência} \cdot \text{Potência}^2}. \quad (3.4)$$

Assim, ao observar a equação (3.4) é possível concluir que os valores de g^2 não devem ser corrigidos por se tratar de uma divisão, logo a correção apresentada iria se cancelar e não surtiria efeito no valor final de g^2 .

4 Resultados

Os resultados apresentados nesta seção serão divididos em dois grupos: os dados obtidos pela seleção da região espectral via filtros (seção 4.1) e os dados obtidos pelo monocromador para essa mesma seleção (seção 4.2).

4.1 Experimento com filtros

Os dados experimentais apresentados nessa seção são relacionados à seleção da região espectral através de filtros. Ao analisar a figura 37, é importante salientar que todas as barras apresentadas em cada gráfico correspondem a uma medida efetuada na configuração de polarização assinalada, ou seja, cada barra representa um resultado proveniente de um histograma. Nessa figura há doze gráficos, sendo 37-a, d, g e j são da região espectral de 900 cm^{-1} e com o diamante posicionado a 0° (figuras 37-a e g) e 45° (figuras 37-d e j). As figuras 37-b, e, h e k são de 1332 cm^{-1} , região de ressonância, com a amostra orientada a 0° (figuras 37-b e h) e 45° (figuras 37-e e k). Esses dados de 1332 cm^{-1} foram retirados de histogramas gerados em [9] para completar a análise e foram tratados utilizando a integração desses histogramas por binning descrita em 3.3.4. Por último, estão localizadas nas figuras 37-c, f, i e l os dados relacionados ao sinal proveniente da região de 1900 cm^{-1} com o diamante na posição cristalográfica de 0° (figuras 37-c e i) e 45° (figuras 37-f e l).

Os gráficos de a até f da Figura 37 são relacionados às intensidades de contagens de coincidência $I_{SaS}(\tau = 0)$, ou seja, são as contagens sem a subtração da média das contagens acidentais. Pode-se observar que quando o diamante está posicionado tanto a 0° , figuras 37-a),b),c), quanto a 45° , figuras 37-d),e),f), as polarizações cruzadas (VH e HV) possuem um valor de intensidade muito inferior comparado às outras polarizações. Fato que demonstra que não há sinal relacionado às contagens de coincidências, podendo ser atribuído a mínimas falhas na filtragem do sinal. Já para a configuração angular de 0° , observa-se sinal $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ nas polarizações HH e VV em todas as regiões espectrais. Já para a orientação cristalográfica de 45° , o sinal está concentrado na polarização VV.

Em relação às médias das contagens descorrelacionadas de pares de fótons SaS $\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$, gráficos g até l da Figura 37. Observa-se que na região da ressonância do diamante 1332 cm^{-1} a média das contagens acidentais de fótons SaS são mais intensas na polarização HH para 0° , porém para 45° o sinal em VV é mais intenso. Haja visto que devido à posição do cristal, o tensor Raman faz com que a luz incidente em V seja rotacionada para H, como discutido em 2.2.3.4. Portanto, a contribuição em HH do sinal

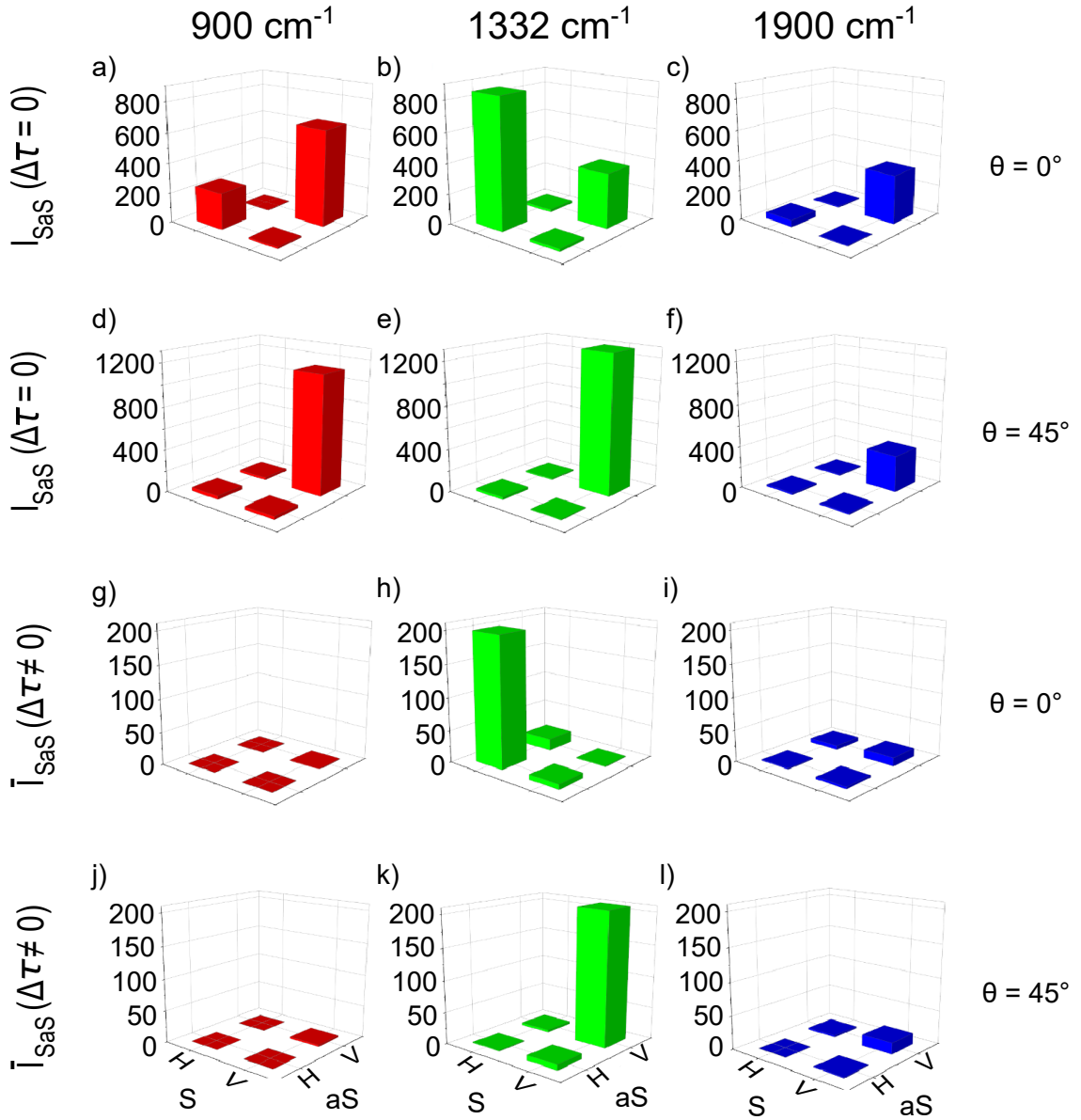


Figura 37 – Contagens de fótons Stokes e anti-Stokes temporalmente correlacionados ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) e descorrelacionados ($\bar{I}_{SaS}(\Delta \neq 0)$) em um segundo para a combinação de polarizações envolvendo V e H. As figuras estão separadas em três colunas, correspondentes às regiões espectrais de 900 cm⁻¹, 1332 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹. As regiões de 900 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹ estão fora da região de ressonância do diamante, enquanto 1332 cm⁻¹ corresponde à região de ressonância do diamante. As Figuras de a até f são relacionadas à $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, para as orientações cristalográficas de 0°, Figuras a-c, e 45°, Figuras d-f. Enquanto que as Figuras g até l representam $\bar{I}_{SaS}(\Delta \neq 0)$ para a orientação cristalográfica de 0°, Figuras g-i, e 45°, Figuras j-l. Os dados foram corrigidos pelas eficiência dos elementos ópticos e pela potência utilizada, a qual foi de 52.6 mW para a região virtual e 5 mW para a região real. (Os dados relacionados à região de 1332 cm⁻¹ foram obtidos pelos histogramas de [9]).

com o diamante a 0° e a contribuição VV do sinal com a posição cristalográfica de 45° é atribuída ao espalhamento Raman descorrelacionado. Em outras palavras, na região de ressonância há um aumento da produção de fótons únicos para aquelas configurações que apresentam espalhamento Raman (VV(45°) e HH(0°)), isso faz com que haja um aumento na intensidade de fótons descorrelacionados. Além disso, há uma contribuição não ressonante eletrônica para ambas situações descritas [64], ou seja, em VV(45°) e HH(0°).

Essa relação se deve ao fato de que a 0° o sinal relacionado ao espalhamento Raman está na polarização HH e a 45° esse mesmo sinal está na polarização VV. Devido ao fato de que na região de ressonância há uma maior produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes descorrelacionados, as contagens acidentais de fótons SaS nas polarizações envolvendo o espalhamento Raman devem ser maiores nessa região espectral. Já para as duas regiões de transições virtuais analisadas 900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , o sinal relacionado aos fótons descorrelacionados é baixo, justamente pelo fato de estarem fora da região de ressonância. Além disso, observa-se que as contagens de pares descorrelacionados na região espectral de 1900 cm^{-1} são maiores dos que as contagens na região espectral de 900 cm^{-1} . Essa diferença é explicada visto a maior largura espectral do filtro utilizado para selecionar a região espectral de 1900 cm^{-1} , vide seção 3.3.5.

Ao efetuar a subtração da intensidade de contagens de coincidências ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) pela intensidade de fótons descorrelacionados ($\bar{I}(\Delta\tau \neq 0)$), relatados na Figura 37, obtêm-se os valores de intensidade de fótons SaS correlacionados ($I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$). No caso em que o diamante está posicionado a 0° , ao analisar as três regiões espectrais, há uma componente do sinal na polarização HH e uma componente na polarização VV. O sinal HH possui um aumento na ressonância (1332 cm^{-1}), Figura 38-b). Devido a isso e às propriedades de teoria de grupo já discutidas, esse sinal é atribuído ao espalhamento Raman. Além do espalhamento Raman, há um espalhamento não ressonante eletrônico que interfere construtivamente antes da região de ressonância e destrutivamente após. Essa interferência entre os processos de mistura de quatro ondas, eletrônico e Raman, explica a assimetria nos dados de intensidade observados no sinal HH na região de 900 cm^{-1} (Figura 38-a) comparada à região de 1900 cm^{-1} (Figura 38-c).

Já a componente VV nessa configuração cristalográfica (0°), para as Figuras 38-a,b,c, é relacionada a uma transição não ressonante sem relação com o Raman. O decaimento nos valores apresentados pode ser explicado por uma correção de eficiência para poucos elementos ópticos, uma correção melhor que permite analisar o real comportamento da parte não ressonante do espalhamento será feita na seção 4.2.

A posição do cristal a 45° (Figuras 38-d,e,f) faz com que a contribuição relacionada ao Raman seja mantida com a mesma polarização dos fótons incidentes, isto é VV. Como a contribuição não ressonante não modifica sua polarização ao rotacionar o cristal, o sinal em VV é considerado uma soma desse processo com o Raman. Dessa forma, todo sinal

detectado com o diamante a 45° está em VV.

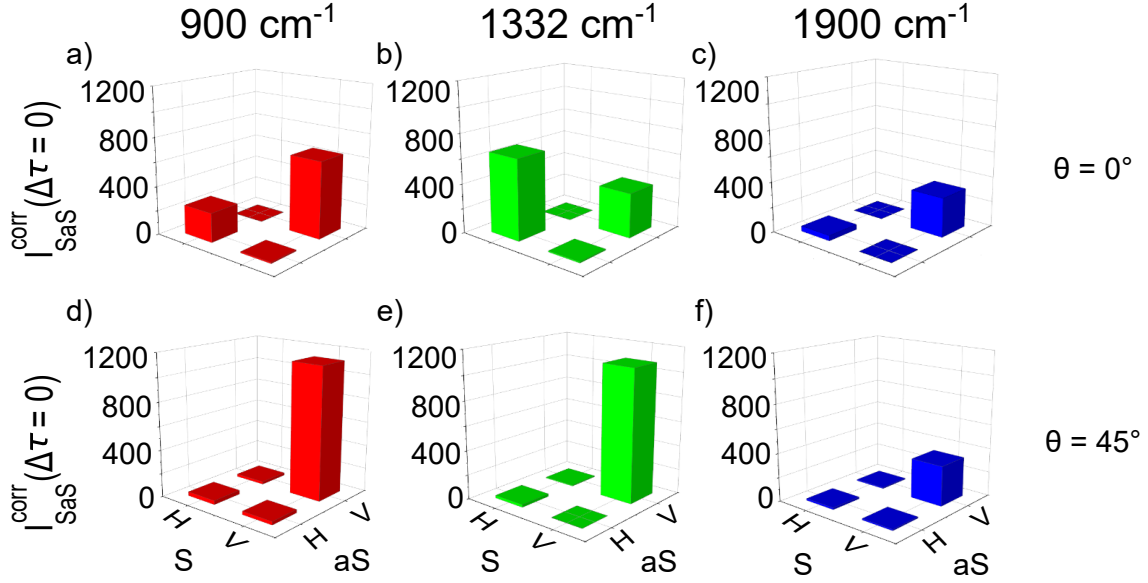


Figura 38 – Contagens de fótons Stokes e anti-Stokes temporalmente correlacionados por um segundo para a combinação de polarizações envolvendo V e H. As Figuras a, b e c são relacionadas à região espectral de 900 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , respectivamente, na orientação cristalográfica de 0°. Enquanto que as figuras c), d) e e) representam as mesmas regiões espectrais das imagens antecessoras, porém com o diamante na posição angular de 45°. Os dados foram corrigidos pelas eficiências dos elementos ópticos e pela potência utilizada, a qual foi de 52.6 mW para a região virtual e 5 mW para a região real. (Os dados relacionados à região de 1332 cm^{-1} foram obtidos pelos histogramas de [9]).

A partir dos resultados encontrados pode-se escrever o vetor de estado para o SaS antes da ressonância incluindo a contabilização eletrônica ($|HH\rangle_e$ e $|VV\rangle_e$) e Raman ($|HH\rangle_R$) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |SaS(900)\rangle &= \alpha_1|HH\rangle_e + \beta|HH\rangle_R + \alpha_2|VV\rangle_e \\ &= (\alpha_1 + \beta)|HH\rangle + \alpha_2|VV\rangle, \end{aligned} \quad (4.1)$$

em que as constantes $\alpha_1, \alpha_2, \beta$ são determinadas a partir dos dados da Figura 38.

O estado após a ressonância possui uma soma destrutiva em relação à polarização HH dos fótons Raman, logo ele deve ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |SaS(1900)\rangle_b &= \eta\alpha_1|HH\rangle_e - \xi\beta|HH\rangle_R + \eta\alpha_2|VV\rangle_e \\ &= (\eta\alpha_1 - \xi\beta)|HH\rangle + \eta\alpha_2|VV\rangle, \end{aligned} \quad (4.2)$$

em que η e ξ são constantes ponderadas em relação à diferença da resposta instrumental para 900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , respectivamente. Em especial, o ξ é determinado em relação ao deslocamento de energia de cada uma dessas duas regiões em relação ao pico Raman

de primeira ordem.

$$\xi = \sqrt{\frac{e^{-\left(\frac{1900}{1332}\right)^2}}{e^{-\left(\frac{900}{1332}\right)^2}}} \approx 0.45. \quad (4.3)$$

Por meio dos valores experimentais, pode-se escrever uma tabela relacionando as constantes supracitadas e as contagens experimentais. Além disso, uma coluna da tabela é escrita utilizando os dados experimentais normalizados por $|\alpha_1 + \beta|^2 + |\alpha_2|^2$.

Ângulo	Pol.(Reg.)	Cte.	Val. Exp.	Val. Norm.
0°	HH(900)	$ \alpha_1 + \beta ^2$	241.3	0.3
0°	VV(900)	$ \alpha_2 ^2$	637.6	0.8
0°	HH(1900)	$ \eta\alpha_1 - \xi\beta ^2$	42.23	0.05
0°	VV(1900)	$ \eta\alpha_2 ^2$	311.7	0.4

Tabela 3 – Tabela de valores das constantes normalizadas utilizadas nos vetores de estado trabalhados.

A partir desses dados obtêm-se os seguintes valores para as constantes:

$$\begin{aligned} \beta &= 0.13 \\ \eta &= 0.70 \\ \alpha_1 &= 0.40 \\ \alpha_2 &= 0.85. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Portanto, define-se o estado para 900 cm⁻¹ normalizado da seguinte maneira:

$$|SaS(900)\rangle = \sqrt{0.72}|VV\rangle + \sqrt{0.28}|HH\rangle. \quad (4.5)$$

Além disso, sabe-se, que a 45°, o sinal está inteiramente na polarização VV. Essa característica faz com que os estados sejam escritos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} |SaS(900)\rangle &= (\alpha_1 + \alpha_2 + \beta)|VV\rangle \\ |SaS(1900)\rangle &= (\eta(\alpha_1 + \alpha_2) - \xi\beta)|VV\rangle. \end{aligned} \quad (4.6)$$

A partir desses estados, pode-se obter uma contagem teórica esperada para VV a 45° nas duas regiões espectrais trabalhadas.

$$\begin{aligned} |\alpha_1 + \alpha_2 + \beta|^2 \times \text{Contagens VV}(0^\circ) &= 1207, \text{ para } 900 \text{ cm}^{-1}; \\ |\eta(\alpha_1 + \alpha_2) - \xi\beta|^2 \times \text{Contagens VV}(0^\circ) &= 207, \text{ para } 1900 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Esses valores teóricos estão de acordo com os respectivos dados experimentais sinalizados na Figura 38.

A partir da intensidade de fótons correlacionados $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, valores relacionados às Figuras 37-a até g, e da média das contagens acidentais $\bar{I}_{SaS}(\Delta \neq 0)$, 37-h até l, utiliza-se a equação (3.2) para obter o valor da função de correlação de segunda ordem. Os

resultados para a região espectral de 900 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} estão representados nos gráficos da Figura 39-a até c para as respectivas regiões utilizando a orientação cristalográfica de 0° . Os gráficos das Figuras 39-d até f apresenta-se os resultados para $g^{(2)}$ dessas três regiões espectrais na ordem supracitada para a posição angular da amostra de 45° .

A análise dos resultados da função de correlação demonstra que os maiores valores atingidos para todas as regiões espectrais são aqueles relacionados à orientação cristalográfica de 0° . Nota-se que há uma assimetria nos valores de correlação para as polarizações HH e VV nas duas orientações cristalográficas estudadas (0° e 45°) em relação às regiões de 900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} . Essa assimetria é mais intensa (da ordem de 10 vezes) para os valores relacionados à configuração HH(0°), ou seja, a configuração relacionada ao espalhamento Raman. Apesar de os valores de intensidade de correlação I_{SaS}^{corr} serem altos para a região de ressonância do diamante, vide Figura 38, os valores de $g^{(2)}(0)$ são baixos devido ao fato de que nessa região espectral há uma grande quantidade de fótons descorrelacionados, o que faz com que a média das contagens de fótons SaS acidentais seja alta, resultando em um menor valor de $g^{(2)}(0)$.

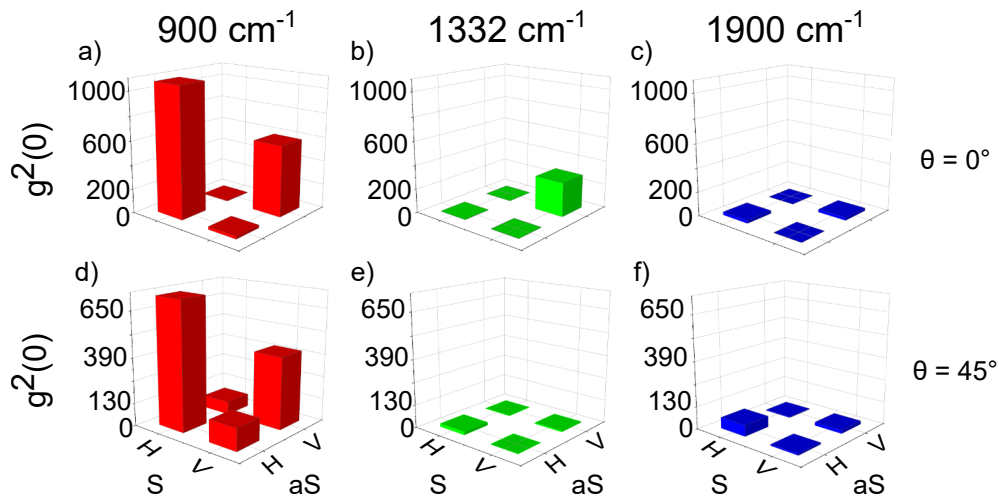


Figura 39 – Valores da função de correlação de segunda ordem para os fótons correlacionados Stokes e anti-Stokes utilizando combinação de polarizações envolvendo V e H. As figuras a), b) e c) são relacionadas à região espectral de 900 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , respectivamente, na orientação cristalográfica de 0° . Já as figuras d), e) e f) representam as mesmas regiões espectrais das imagens anteriores, entretanto com o diamante na posição angular de 45° . (Os dados relacionados à região de 1332 cm^{-1} foram obtidos pelos histogramas de [9]).

Essa primeira análise do fenômeno estudado através desse experimento foi imprescindível para a confirmação de dois tipos de espalhamentos diferentes, um ressonante e outro não ressonante. Fato que proporcionou um melhor entendimento do efeito estudado e servindo como um norte para o experimento principal dessa dissertação que será dis-

cutido na próxima seção. A análise teórica permitiu escrever os estados SaS em termos da polarização relacionada a fenômenos eletrônicos e Raman, fato que não foi possível em [10].

4.2 Experimento com monocromador

Nessa seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos através da montagem ilustrada na Figura 32, a qual utiliza o monocromador para selecionar a região espectral de formação do par correlacionado SaS.

Tendo em vista a análise teórica efetuada na seção 2.2.3.5, o experimento efetuado será descrito a partir de um espalhamento proveniente de uma mistura de quatro ondas eletrônica, não ressonante, e uma mistura de quatro ondas mediada por fônon, ressonante. Tal comportamento é detalhado na equação (2.159). Como o experimento foi efetuado com um filtro fixo no APD-aS e a região espectral foi selecionada por uma estreita faixa de resolução de $\approx 11 \text{ cm}^{-1}$ pelo monocromador. Portanto, a intensidade I_{SaS}^{corr} ficará dependente dessa característica, uma vez que fótons Stokes com um pequeno desvio de frequência dos fótons anti-Stokes podem estar correlacionados, ou seja, os fótons correlacionados não necessariamente terão as mesmas frequências. Dessa forma, afim de englobar esse raciocínio deverá efetuar a seguinte integração numérica:

$$I_{SaS}^{corr/detun}(\omega_S)_{ijkl} = \int_{\omega_S - \Delta\omega/2}^{\omega_S + \Delta\omega/2} \int_{F_{aS}} I_{SaS}^{corr}(\omega_S, \omega_L, \omega'_L, \omega_{aS})_{ijkl} d\omega_{aS} d\omega_S, \quad (4.8)$$

em que $\Delta\omega$ é igual à resolução espectral do monocromador, a qual é aproximadamente 11 cm^{-1} e F_{aS} é a faixa de frequência que do filtro do APD-aS.

Os dados demonstrados aqui foram retirados dos histogramas de coincidência gerados pelo sistema experimental de correlação. Antes de começar a análise dos valores de intensidade de correlação e função de correlação, foi observado um background nos dados do histograma, então afim de mapear esse background foi elaborado um gráfico com os valores relacionados às polarizações VV, Figura 40-a, e HH, Figura 40-b, para ambas orientações cristalográficas estudadas (0° e 45°). Ao analisar esses gráficos, observa-se que na região de ressonância o background aumenta em todas as configurações experimentais estudadas, sendo mais acentuada na configuração VV(45°). Portanto, para evitar que esses valores interfiram nos resultados finais, o background de cada medida apresentada aqui foi removido utilizando um programa em Python, que analisou cada histograma obtido pelo correlacionador PicoHarp 300.

A Figura 41-a,c) demonstra o comportamento das contagens $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$, ou seja, as contagens de correlação sem subtração das contagens acidentais. Na Figura 41-a), observa-se que quando a amostra é posicionada a 0° o comportamento dos dados com

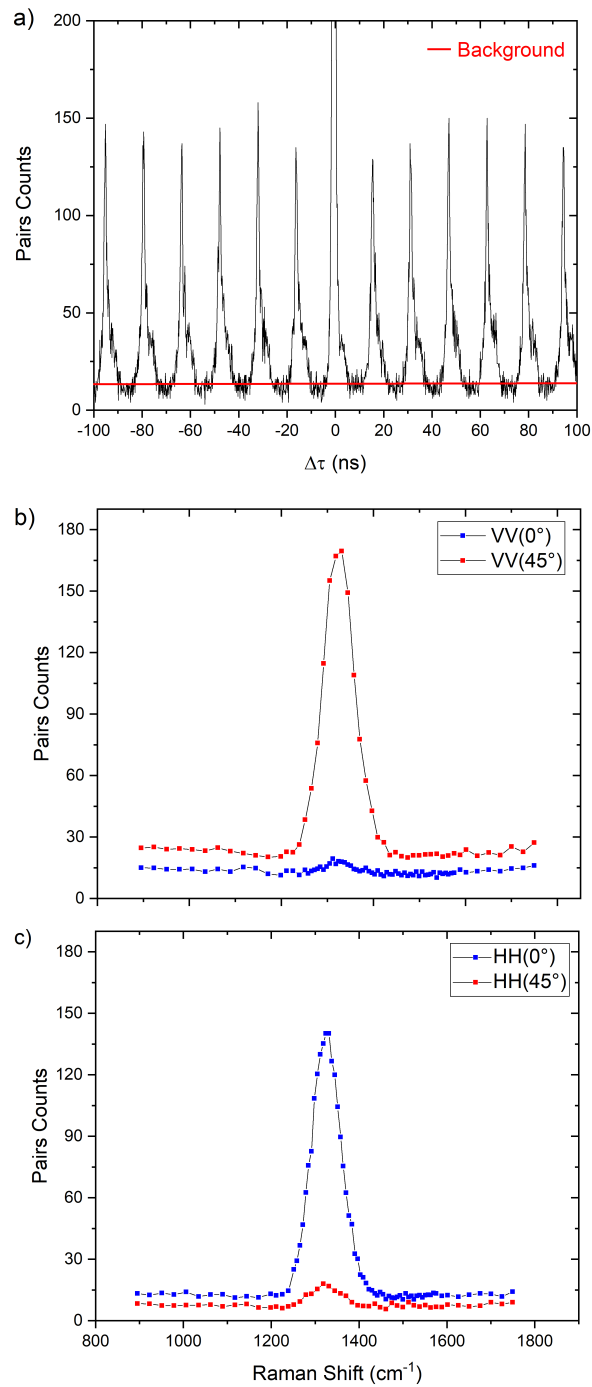


Figura 40 – a) Demonstração do background em um histograma obtido no experimento. Contagens de pares relacionadas ao background do setup experimental utilizando o monocromador, para b) polarização VV para as orientações cristalográficas de 0° e 45° e c) polarização HH para as mesmas posições angulares do diamante.

polarização VV apresenta um padrão linear, enquanto que os fótons da mesma polarização, porém provindos da configuração cristalográfica de 45° , apresentam uma curva ressonante. A situação inverte quando analisa-se a polarização HH, pois o sinal ressonante é atribuído à posição cristalográfica de 0° e o sinal linear à posição de 45° . Na região de ressonância,

ou seja, a 1332 cm^{-1} , o sinal HH(45°) apresenta um aumento e isso pode estar atribuído ao aumento de contagens acidentais na região e não a um fenômeno físico de correlação.

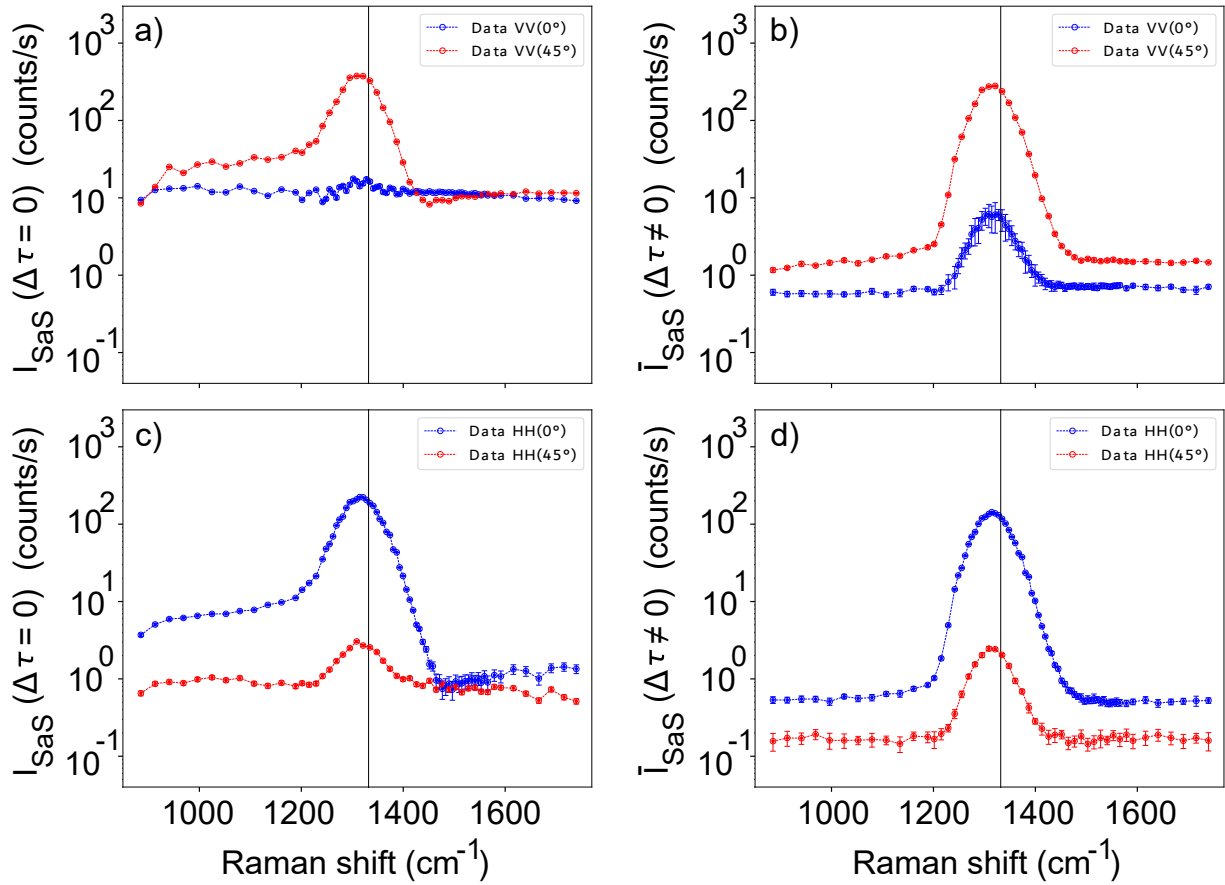


Figura 41 – Gráficos de contagens de correlação ($I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$) em um segundo para as polarizações a) VV e c) HH utilizando as duas orientações cristalográficas (0° e 45°) estudadas. Na figura há o gráfico de contagens acidentais ($\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$) para b) VV e d) HH, também, para as posições angulares do diamante utilizadas. Todos os valores demonstrados foram corrigidos pela eficiência do aparato experimental e pelo quadrado da potência utilizada nas medidas, vide equação (3.4). Os valores de incerteza para contagens de correlação foram calculados em relação à raiz quadrada da medida aferida. Para o valor do erro das contagens acidentais, foi-se efetuada o desvio padrão da média de medidas acidentais.

Para cada uma das configurações de polarização e orientação cristalográfica, retira-se do histograma as contagens acidentais. Visto que as contagens acidentais que ocorrem ao longo da região espectral analisada são relacionadas ao sinal Raman descorrelacionado, o sinal correspondente deve se assemelhar com uma medida típica de Raman por espectrômetro. Logo, o padrão dessas medidas segue o mesmo perfil espectral do laser, ou seja, uma curva Gaussiana de $(68 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$, como pode ser visualizado na Figura 41-b,d). Já a contribuição eletrônica descorrelacionada contribui para que o background da medida seja maior do que as contagens de coincidências, visto que os efeitos eletrônicos são não

ressonantes.

A análise de intensidade SaS está contida na Figura 42, a qual apresenta os resultados de contagens de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados ($I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$) por um segundo para duas orientações cristalográficas e polarizações diferentes. As medidas de correlação seguem a distribuição de Poisson, cujo erro é dado pela raiz quadrada do número de contagens. Entretanto, observa-se que os dados de $I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$ apresentados na Figura 42, possuem um desvio maior do que o erro esperado. Essa flutuação dos dados é decorrente de instabilidades experimentais, como flutuações de alinhamento e potência do laser durante a medida. Portanto, foi adotado como erro de $I_{SaS}^{corr}(\Delta\tau = 0)$ duas vezes o desvio padrão da medida não ressonante. Sendo assim, o erro de I_{SaS}^{corr} nas polarizações HH e VV para 0° é duas vezes o desvio padrão da medida não ressonante, que está relacionada à medida com polarização VV. O mesmo se aplica para as medidas na configuração cristalográfica de 45° .

A configuração experimental de excitação da amostra é a mesma do experimento com filtros, 3.3.5, os fótons ω_L estão sempre na polarização V para orientação cristalográfica de 0° . Essa condição faz com que as únicas componentes de $\chi^{(3)}$ sejam $\chi_{VVVV}^{(3)}$ e $\chi_{HVVH}^{(3)}$. A contribuição Raman nesse tensor é dada pelo produto $\alpha_{ij}\alpha_{kl}$, porém, devido às configurações experimentais citadas em 3.1.2, a única componente não nula desse tensor é α_{HV} . Isso faz com que o termo de $\chi^{(3)}$ relacionado ao Raman seja, somente, o relacionado ao $\chi_{HVVH}^{(3)} \propto \alpha_{HV}\alpha_{VH}$ ¹.

Entretanto, quando a amostra está posicionada na configuração de 45° em relação ao laboratório terá excitações do laser com componentes na polarização V e H. Assim, o tensor de susceptibilidade terá componentes dadas por $\chi_{VVVV}^{(3)}$, $\chi_{HVVH}^{(3)}$, $\chi_{VVHH}^{(3)}$ e $\chi_{VHVH}^{(3)}$, em que há contribuição eletrônica para todas elas. Porém, a contribuição Raman estará somente na componente $\chi_{HVVH}^{(3)}$.

A partir dos resultados da Figura 42-a e c, pode-se fazer uma análise qualitativa do comportamento das curvas a partir da contribuição dos tensores de susceptibilidade eletrônica envolvidos. Portanto, para os dados de VV(0°), pontos em vermelho da Figura 42-a, observa-se uma curva linear, indicando apenas a contribuição não ressonante eletrônica em $\chi^{(3)}$, como descrito pela equação (2.151). Já para os resultados de VV(45°), pontos em azul da Figura 42-a, há um caráter ressonante atribuído ao espalhamento Raman correlacionado, o qual soma-se com uma contribuição não ressonante eletrônica. Essa soma das componentes do tensor de susceptibilidade obedece a relação demonstrada na equação (2.152) e resulta em uma interferência construtiva antes da ressonância e destrutiva após. Isso faz com que haja um caráter assimétrico nos valores de intensidade de pares de fótons SaS antes e após a região de ressonância do diamante para essa configuração experimental.

¹ Devido a simetria do tensor de polarizabilidade $\alpha_{HV} = \alpha_{VH}$.

Para os dados apresentados na Figura 42-c, é possível examinar que o comportamento das curvas modifica-se. A curva relacionada à $HH(0^\circ)$, pontos em vermelho, apresenta um caráter ressonante atribuído à mistura de quatro ondas mediada por um fônon, que se soma, nessa configuração, com uma mistura de quatro ondas puramente eletrônica. Este comportamento é previsto pela teoria discutida na seção 2.2.3.5, na qual a equação (2.153) descreve de forma geral fenômeno analisado. A descrição teórica pela equação (2.153) prevê uma interferência construtiva antes da ressonância e destrutiva após a ressonância, determinando uma assimetria na intensidade de pares de fótons SaS, a qual pode ser observada na Figura 42-c. Em relação aos dados de $HH(45^\circ)$, observa-se que o comportamento é linear devido apenas às contribuições relacionadas a espalhamentos com transições eletrônicas. Este perfil linear da curva experimental é descrito teoricamente pela equação (2.154), a qual possui somente componentes não ressonantes do tensor de susceptibilidade eletrônica de terceira ordem.

Os dados sobre intensidade de formação de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados apresentados aqui estão de acordo com a teoria proposta na seção 2.2.3.5 visto a compatibilidade da previsão do comportamento ressonante e não ressonante pela teoria de grupos incorporada na análise. Além disso, estes dados são compatíveis com os resultados experimentais obtidos via seleção por filtros, vide 4.1. Entretanto, nesta seção a correção por eficiência foi feita com maior qualidade, elucidando o comportamento não ressonante das curvas relacionadas à $VV(0^\circ)$ e $HH(45^\circ)$.

A partir da equação (4.8), foi-se efetuada uma integração numérica e ajuste de dados para as curvas ressonantes, isto é, aquelas correspondentes às configurações de $HH(0^\circ)$ e $VV(45^\circ)$. Para as curvas não ressonantes, aquelas relacionadas à $HH(45^\circ)$ e $VV(0^\circ)$, foi-se efetuado uma média dos valores.

Dessa forma, ao calcular o valor médio dos dados de intensidade relacionados à configuração $VV(0^\circ)$, foi possível observar uma flutuação desses valores, indicada pelo desvio padrão dos dados experimentais, em torno de 13% em relação à média. Esse comportamento pode ser observado na Figura (42)-a, na qual a curva sólida em cor vermelha clara corresponde ao valor médio da intensidade de pares SaS correlacionados em $VV(0^\circ)$ e os pontos experimentais para $VV(0^\circ)$ estão em vermelho escuro. A raiz quadrada da média desses valores será assumida como sendo $A^E(VV(0^\circ))$, ou seja, a amplitude da transição eletrônica relacionada ao espalhamento puramente eletrônico. A partir desse valor foram utilizadas as seguintes constantes para ajuste da curva (4.8).

Um ponto importante a ser mencionado sobre os parâmetros utilizados para ajustar as curvas teóricas é que somente $A^R(VV(45^\circ))$, $Re(A^E(VV(45^\circ)))$ e $Im(A^E(VV(45^\circ)))$ foram constantes obtidas para o ajuste da curva. As demais constantes dependem de parâmetros experimentais, como W e ω_c , que estão relacionados, respectivamente, à largura espectral do laser e ao comprimento de onda central do laser, e ω_ν e γ , que

Parâmetro	Valor
$A^E(VV(0^\circ))$	223
$A^R(VV(45^\circ))$	51452
$Re(A^E(VV(45^\circ)))$	267
$Im(A^E(VV(45^\circ)))$	56
W	42 cm^{-1}
γ	$1/3 \text{ ps}^{-1}$
ω_ν	1332 cm^{-1}
ω_c	12804 cm^{-1}

Tabela 4 – Tabela de parâmetros utilizados para ajuste das curvas experimentais demonstrada na Figura 42-a.

dependem da frequência de vibração do fônon do diamante e do tempo de vida desse fônon, respectivamente. Por fim, a constante $A^E(VV(0^\circ))$ é obtida pela raiz quadrada da média dos dados experimentais relativos à configuração experimental de $VV(0^\circ)$. Dessa forma, a evidência de apenas três constantes de ajuste da curva teórica para os dados experimentais demonstra a robustez da teoria proposta.

O resultado desse ajuste é observado na curva sólida em azul claro na Figura (42)-a e os pontos experimentais para essa configuração estão em azul escuro. Desse ajuste observa-se que a intensidade relacionada à contribuição eletrônica real na seleção de polarização $VV(45^\circ)$ é aproximadamente 1.4 vezes maior do que a intensidade relacionada à contribuição eletrônica em $VV(0^\circ)$, visto que $|Re(A^E(VV(45^\circ)))|^2/|A^E(VV(0^\circ))|^2 \approx 1.44$. Já a comparação relacionada à parte imaginária, a qual é atribuída a absorções eletrônicas, é de aproximadamente 0.06 vezes o valor da intensidade de pares correlacionados SaS em $VV(0^\circ)$. A relação entre o termo real e imaginário de $A^E(VV(45^\circ))$ demonstra que a intensidade de absorção é 6% da intensidade do espalhamento relacionado a transições eletrônicas em $VV(45^\circ)$.

Observa-se que a contribuição da amplitude relacionada à mistura de quatro ondas assistida por fônon é dominante em relação aos processos eletrônicos envolvidos no espalhamento com configuração $VV(45^\circ)$. Isso é evidente ao observar a razão $|A^R(VV(45^\circ))|^2/|A^E(VV(0^\circ))|^2$, a qual demonstra que o módulo quadrado da amplitude Raman é 5.3×10^4 vezes maior do que o módulo quadrado da amplitude do espalhamento puramente eletrônico em ($VV(0^\circ)$). Já para a mesma orientação cristalográfica, percebe-se que esse mesmo parâmetro do espalhamento Raman é em torno de 3.7×10^4 vezes maior do que a parte real da intensidade relacionada a $A^E(VV(45^\circ))$ e 8.5×10^5 vezes maior do que a parte imaginária. Assim, observa-se que apesar de existir uma absorção para tal espalhamento, ele é muito inferior à contribuição ressonante, resultando em pouca influência no valor total de intensidade de pares de fótons SaS correlacionados.

Todos os valores discutidos anteriormente foram obtidos através dos ajustes das

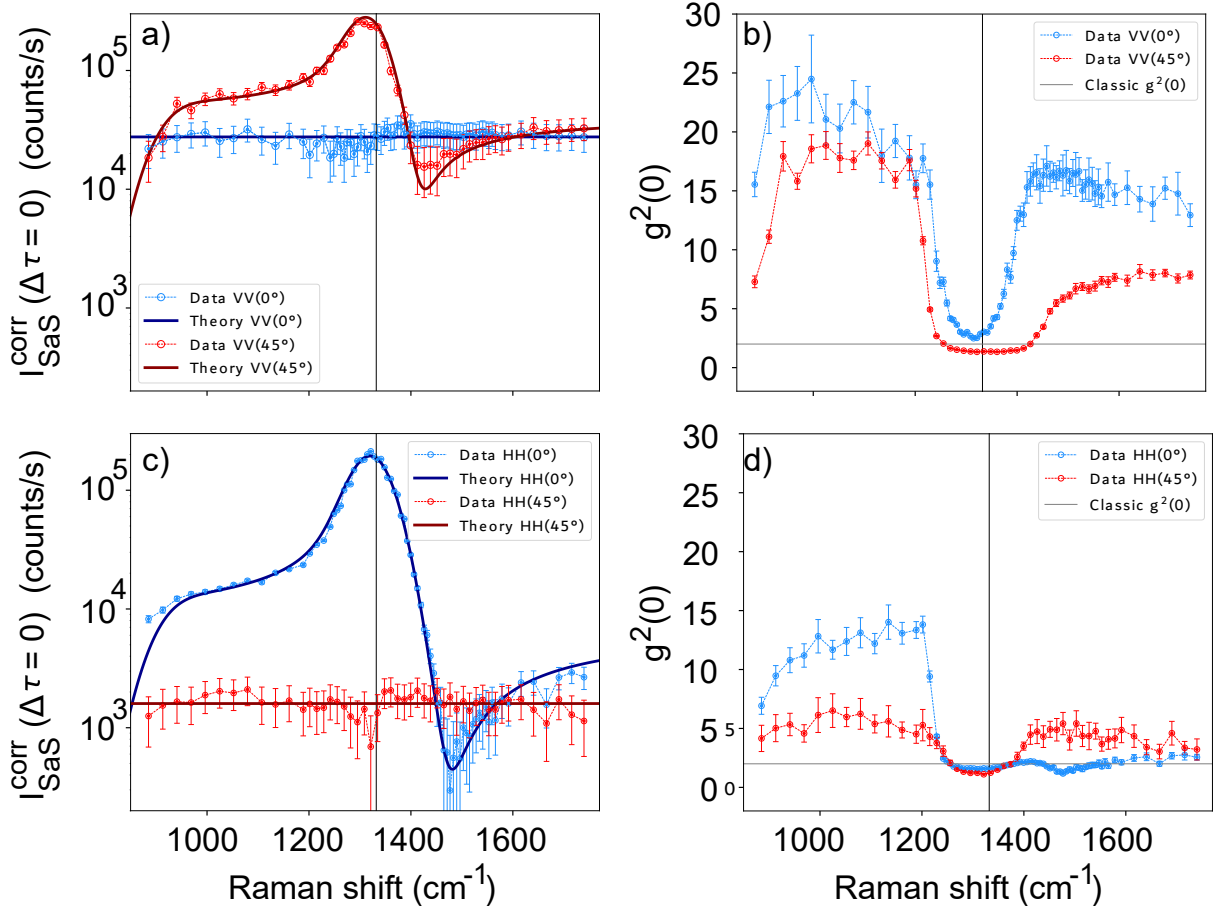


Figura 42 – Os gráficos a) e c) são referentes às contagens de pares correlacionados Stokes e anti-Stokes para as respectivas polarizações VV e HH, nos quais cada um dos gráficos demonstra as duas orientações cristalográficas utilizadas. A função de correlação de segunda ordem $g_{SaS}^{(2)}(0)$ para os dados experimentais obtidos está demonstrada para a polarização VV em b) e para HH em d), em que há duas curvas, cada uma relacionada a orientação angular utilizada. Os dados foram corrigidos da mesma forma do que os da Figura 41 menos os dados de $g_{SaS}^{(2)}(0)$, os quais não se efetua esse tipo de correção (vide seção 3.4).

curvas teóricas e podem ser descritos resumidamente na Tabela 5.

Razão	Valor
$ Re(A^E(VV(45^\circ))) ^2 / A^E(VV(0^\circ)) ^2$	1.4
$ Im(A^E(VV(45^\circ))) ^2 / A^E(VV(0^\circ)) ^2$	0.06
$ Im(A^E(VV(45^\circ))) ^2 / Re(A^E(VV(0^\circ))) ^2$	0.04
$ A^R(VV(45^\circ)) ^2 / A^E(VV(0^\circ)) ^2$	5.3×10^4
$ A^R(VV(45^\circ)) ^2 / Re(A^E(VV(45^\circ))) ^2$	3.7×10^4
$ A^R(VV(45^\circ)) ^2 / Im(A^E(VV(45^\circ))) ^2$	8.5×10^5

Tabela 5 – Tabela de razões para as intensidades de espalhamento obtidas através das constantes de ajustes dadas na Tabela 4.

O mesmo tratamento foi efetuado para os dados relacionados a polarização HH

nas duas orientações cristalográficas estudadas. Para os dados que não apresentam comportamento não ressonante, ou seja, aqueles relacionados à HH(45°), foi-se efetuada a média desses dados e observou-se um desvio padrão de 18% dos valores em relação à média, como observado na Figura (42)-c através da curva sólida vermelha. Além disso, por meio da raiz quadrada do valor dessa média foi-se efetuado o ajuste nos dados de intensidade relacionados à configuração de HH(0°). Os parâmetros de ajuste foram:

Parâmetro	Valor
$A^E(HH(45^\circ))$	54
$A^R(HH(0^\circ))$	51452
$Re(A^E(HH(0^\circ)))$	113
$Im(A^E(HH(0^\circ)))$	9
W	42 cm ⁻¹
γ	1/3 ps ⁻¹
ω_ν	1332 cm ⁻¹
ω_c	12804 cm ⁻¹

Tabela 6 – Tabela de parâmetros utilizados para ajuste das curvas experimentais demonstrada na Figura 42-c.

Através desses parâmetros de ajuste foi possível determinar a curva teórica em cor azul clara da Figura (42)-c. Esse ajuste possibilita o cálculo da razão entre a intensidade da parte real da contribuição eletrônica associada à configuração HH(0°) e da intensidade da contribuição puramente eletrônica para HH(45°), $|Re(A^E(HH(0^\circ)))|^2/|A^E(HH(45^\circ))|^2$. Essa relação demonstra que a parte real da mistura de quatro ondas eletrônica relacionada à configuração HH(0°) é em torno de 4.4 vezes maior do que a contribuição não ressonante em HH(45°). Novamente, a contribuição relacionada à absorção, $Im((A^E(HH(0^\circ))))$, é 0.35 vezes a intensidade relacionada à amplitude $A^E(HH(45^\circ))$.

Em relação ao módulo quadrado da amplitude Raman da condição experimental HH(0°), observa-se que ele é 9.2×10^5 maior do que a parte puramente eletrônica em HH(45°). A comparação entre essa contribuição Raman com o módulo de $A^{(Re)E}(HH(0^\circ))$ é da mesma ordem de magnitude, cujo valor é em torno de $\approx 2.1 \times 10^5$. Vislumbrando essa mesma comparação entre a amplitude Raman com a relacionada à absorção, visualiza-se que proporção de absorção é pequena. embora a absorção seja pequena em comparação com outros fenômenos estudados, ela existe e é importante para ajustar o comportamento da parte após a ressonância da curva (4.8) aos dados experimentais. As razões entre os valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais, que permitiram a comparação entre as intensidades de espalhamento descritas anteriormente, estão exemplificadas na Tabela 7.

Após obter todos os parâmetros de ajuste para as duas polarizações utilizadas e em relação a cada uma das orientações cristalográficas, pôde-se comparar a contribuição

Razão	Valor
$ Re(A^E(HH(0^\circ))) ^2/ A^E(HH(45^\circ)) ^2$	4.4
$ Im(A^E(HH(0^\circ))) ^2/ A^E(HH(45^\circ)) ^2$	0.03
$ Im(A^E(HH(0^\circ))) ^2/ Re(A^E(HH(0^\circ))) ^2$	0.06
$ A^R(HH(0^\circ)) ^2/ A^E(HH(45^\circ)) ^2$	9.2×10^5
$ A^R(HH(0^\circ)) ^2/ Re(A^E(HH(0^\circ))) ^2$	2.1×10^5
$ A^R(HH(0^\circ)) ^2/ Im(A^E(HH(0^\circ))) ^2$	3.2×10^7

Tabela 7 – Tabela de razões para as intensidades de espalhamento obtidas através das constantes de ajustes dadas na Tabela 6.

da amplitude Raman em relação às duas curvas ressonantes e verificar que essa amplitude é a mesma. Isso indica que ao rotacionar o cristal de diamante a contribuição Raman não se altera, apenas troca sua polarização.

Além disso, pode-se comparar a contribuição puramente eletrônica nas duas polarizações estudadas, isto é, $A^E(VV(0^\circ))$ e $A^E(HH(45^\circ))$. A razão entre o módulo dessas duas amplitudes demonstra que a orientação cristalográfica de 0° com a seleção de polarização VV é 17 vezes mais intensa do que a contribuição puramente eletrônica provinda de $HH(45^\circ)$. Já a comparação para as amplitudes na curva ressonante que somam com a parte do espalhamento Raman, ou seja, $A^E(VV(45^\circ))$ e $A^E(HH(0^\circ))$, observa-se que a razão $|A^E(VV(45^\circ))|^2/|A^E(HH(0^\circ))|^2$ demonstra que a intensidade da parte real relacionada à VV(45°) é 5.6 vezes maior do que a intensidade da parte real de HH(0°). Por fim, observa-se que essa mesma razão para a parte imaginária de ambas amplitudes resulta em uma contribuição 37 vezes maior para a configuração VV(45°). Dessa forma, observa-se que apesar da contribuição Raman ser a mesma para ambas polarizações nas orientações cristalográficas estudadas a contribuição eletrônica na polarização VV é sempre maior do que a observada em HH. Essas comparações de valores estão descritas na Tabela 8.

Razão	Valor
$ A^R(HH(0^\circ)) ^2/ A^R(VV(45^\circ)) ^2$	1
$ Re(A^E(VV(45^\circ))) ^2/ Re(A^E(HH(0^\circ))) ^2$	5.6
$ Im(A^E(VV(45^\circ))) ^2/ Im(A^E(HH(0^\circ))) ^2$	37.3
$ A^E(VV(0^\circ)) ^2/ A^E(HH(45^\circ)) ^2$	17.3

Tabela 8 – Comparação entre as intensidades de espalhamento entre as Figuras 42-a e c.

A partir dessa análise do ajuste das curvas experimentais é possível obter a contribuição individual da parte real e imaginária da mistura de quatro ondas eletrônica e Raman que se somam na equação (2.158). Dessa forma, a Figura 43-a demonstra o comportamento de cada uma dessas componentes para a configuração VV(45°). Nessa figura, está explícita a soma, curva em vermelho, das quatro outras curvas relacionadas aos fenômenos de espalhamento estudado. Observa-se que a contribuição eletrônica real e imaginária faz com que a curva resultante seja deslocada para cima, enquanto que a soma

da parte real e imaginária do Raman faz com que surja o padrão de assimetria. A mesma análise pode ser efetuada para a configuração de HH(0°), Figura 43-b, na qual a curva resultante da soma, também em vermelho, é deslocada para cima devido às contribuições eletrônicas e a soma da parte real e imaginária do Raman faz com que o padrão de assimetria surja.

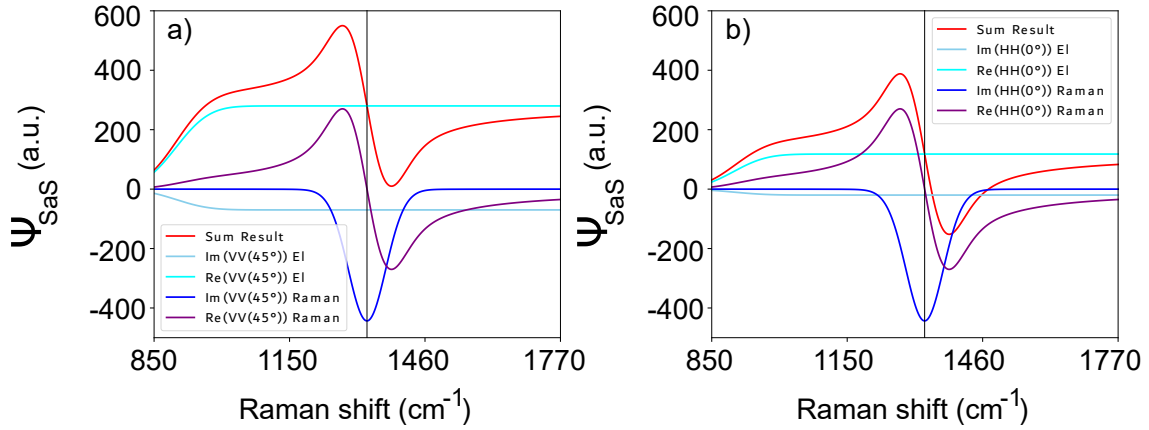


Figura 43 – Gráficos para a configuração experimental de polarização e orientação cristalográfica a) VV(45°) e b) HH(0°), evidenciando o comportamento da parte imaginária relacionada à mistura de quatro ondas eletrônica, curva em ciano; a parte real desse mesmo espalhamento, curva azul claro; a parte imaginária da mistura de quatro ondas assistida por fônon, curva em azul escuro; e a parte real desse espalhamento, curva em roxo. Todas essas curvas foram efetuadas utilizando a equação (2.158) convolvida com a largura do filtro anti-Stokes e a resolução do monocromador com todos os parâmetros de fit comentados anteriormente.

A última análise dos dados experimentais obtidos nesse trabalho será feita a partir dos dados de $g^{(2)}(0)$. Para que se obtenha o valor da função de correlação de segunda ordem foi utilizado as contagens de correlação da Figura 41-a,c) e as contagens acidentais, vide Figura 41-b,d). Assim, através da equação (3.2) obtêm-se o valor $g_{SaS}^{(2)}(0)$ para as diferentes configurações de polarização estudadas. Visto que a função de correlação é obtida por uma razão do número de contagens de fótons correlacionados, pode-se utilizar o erro da medida através da regra da derivada parcial na equação (3.2), utilizando como erro de $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ a raiz quadrada do valor correspondente e para o erro de $\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ o desvio padrão da média.

O comportamento demonstrado na Figura 42 - b) representa a função de correlação para a polarização VV nas duas orientações cristalográficas empregadas. Observe que em ambas configurações experimentais o valor de $g_{SaS}^{(2)}(0) > 2$ fora da ressonância, indicando que o fenômeno estudado não possui análogo clássico. Já a Figura 42-d) demonstra o comportamento da função de correlação para a polarização HH para 0° e 45°. Nessa

polarização os valores são menores do que os apresentados na Figura 42 - b), porém ainda possuem valores maiores que dois.

É importante observar que para os sinais relacionados à mistura de quatro ondas mediada por um fônon, há uma assimetria nos valores de $g_{Sas}^{(2)}(0)$ antes e após o pico, enquanto que para as curvas associadas a fenômenos puramente eletrônicos há um pequeno declínio do valor. Observa-se, também, que o valor da função de correlação possui uma queda para a região de ressonância. Essa queda pode ser facilmente explicada devido ao aumento de contagens acidentais na região espectral analisada, vide Figura 42-b,d). Além disso, observa-se que os valores de $g_{Sas}^{(2)}(0)$ encontrados para a orientação cristalográfica de 0° são superiores aos valores de 45° .

O comportamento assimétrico de $g^{(2)}$ para os dados experimentais relacionados às medidas de VV(45°) e HH(0°) é explicado devido à característica do sinal I_{Sas} ressonante relacionado ao espalhamento Raman nessas configurações. Devido a isso, quando a medida não possui esse tipo de comportamento, no caso das medidas relacionadas à mistura de quatro ondas eletrônica, o comportamento de $g^{(2)}$ é simétrico e contínuo após a região de ressonância do material.

Os dados de $g^{(2)}$ podem ser comparados entre as curvas ressonantes e não ressonantes. No caso da parte ressonante, a curva com polarização vertical e orientação cristalográfica de 45° apresenta um valor da função de correlação de segunda ordem duas vezes maior em comparação com a polarização horizontal a 0° antes da ressonância, e aproximadamente três vezes maior após a ressonância. Em relação à parte não ressonante, a média dos valores antes e após a ressonância com configuração VV(0°) é 4 vezes maior do que a dos dados com polarização e orientação cristalográfica de HH(45°). Foi utilizada a média dos valores antes e após a ressonância para medidas envolvendo a mistura de quatro ondas puramente eletrônicas, devido ao caráter retilíneo desses resultados.

5 Conclusão

O estudo do espalhamento Raman correlacionado tem revelado várias propriedades da interação radiação-matéria em materiais transparentes, principalmente no diamante. O trabalho efetuado nesta dissertação teve como principal objetivo explorar esse tipo de interação, que resulta na assimetria de intensidade na formação de pares Stokes e anti-Stokes correlacionados no diamante.

A combinação da dependência da frequência e da polarização, em conjunto com duas posições cristalográficas da amostra utilizada no experimento, possibilitou o entendimento do fenômeno como uma mistura de quatro ondas com resposta ressonante e não ressonante. A parte ressonante do processo é atribuída a transições assistidas por fônons, relacionada ao processo Raman. Já a parte não ressonante está relacionada ao processo eletrônico, pois o sistema de excitação utilizado não possui energia suficiente para gerar transições eletrônicas ressonantes no diamante. Entretanto, todos os fenômenos possuem uma ligação com o tensor de susceptibilidade do diamante, ou seja, é uma característica do material.

A separação dos processos ressonantes e não ressonantes através da polarização foi documentada na literatura [58, 64]; entretanto, a análise foi feita através da técnica CARS. Apesar de uma similaridade das técnicas SaS e CARS em relação à mistura de quatro ondas, os processos são diferentes. Assim, o resultado experimental desta dissertação demonstra uma característica importante do processo SaS não descrita na literatura.

A partir da análise teórica efetuada nos dados experimentais de intensidade de fótons correlacionados Stokes e anti-Stokes, foi possível observar que a contribuição da amplitude Raman é a mesma para ambas orientações cristalográficas analisadas, porém com polarizações diferentes. Examinou-se, também, a intensidade I_{SaS}^{corr} para as contribuições puramente eletrônica para $VV(0^\circ)$ é 17 vezes maior do que a intensidade relacionada a esse mesmo tipo de espalhamento, porém com configuração experimental de polarização e orientação cristalográfica de $HH(45^\circ)$. Em relação à amplitude eletrônica que soma com a amplitude Raman para $VV(45^\circ)$ e $HH(0^\circ)$, observou-se que a intensidade da parte real de $VV(45^\circ)$ é 5.6 vezes maior do que a intensidade correspondente à configuração $HH(0^\circ)$. Para a parte imaginária, a qual é atribuída a fenômenos de absorção, observou-se que a intensidade eletrônica de $VV(45^\circ)$ é 37 vezes maior do que a intensidade eletrônica imaginária a $HH(0^\circ)$. Essa análise foi crucial para compreender que, apesar de a amplitude Raman ser a mesma para orientações cristalográficas diferentes com seleção de polarização diferente, a amplitude eletrônica é maior para a seleção de polarização VV .

Visto a grande convergência entre os dados experimentais e os dados teóricos, a descrição teoria e os dados experimentais do espalhamento Raman correlacionado

apresentados nesse trabalho indicam uma nova abordagem no estudo do fenômeno. Por meio disso, consegue-se explicar características de dispersão em frequência e polarização do espalhamento SaS sem necessidade de evocar o potencial de interação inspirado pela teoria de BCS da supercondutividade [6, 7]. Ou seja, o modelo proposto nessa dissertação é suficiente para explicar o fenômeno.

Diante do exposto, pode-se vislumbrar a técnica SaS como uma nova ferramenta de caracterização de materiais, devido à sua capacidade investigativa em relação ao tensor de susceptibilidade da amostra de interesse. Além disso, o estudo da função de correlação de segunda ordem demonstrou que o fenômeno não possui um análogo clássico, evidenciando a natureza quântica do processo SaS. Devido ao fato de que, recentemente, foi demonstrada a violação da desigualdade de Bell para o espalhamento SaS [9], a investigação de $g^{(2)}(0)$ feita aqui possibilita uma elucidação do motivo dessa desigualdade ser violada para a orientação cristalográfica de 0° , abrindo vias para a introdução da técnica SaS em protocolos de informação quântica.

Em suma, conclui-se que a investigação efetuada neste trabalho de dissertação possibilitou um melhor entendimento da interação radiação-matéria via processo SaS. Através das diferentes respostas do diamante em relação às diferentes configurações de excitação utilizadas, foi possível estabelecer a ligação entre o fenômeno e as características estruturais do diamante devido ao tensor de susceptibilidade eletrônica. As propriedades físicas exploradas nesta dissertação fazem com que o seu tema seja uma rica combinação de física do estado sólido, óptica quântica e óptica não linear.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Raman, K. KRISHNAN: *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121:501–502, Mar. 1928. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 26.
- [2] Klyshko, D N: *Correlation between the Stokes and anti-Stokes components in inelastic scattering of light*. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(6):755, jun 1977. <https://dx.doi.org/10.1070/QE1977v007n06ABEH012890>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 51.
- [3] 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*. Phys. Rev. Lett., 117:243603, Dec 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.243603>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 51.
- [4] Pena, Arthur Patrocínio: *Correlação Stokes-anti-Stokes no espalhamento Raman de líquidos transparentes*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Mar. 2018. Citado na página 13.
- [5] Aguiar Júnior, Filomeno S. de, Carlos H. Monken e Ado Jorio: *Properties of nonclassical correlated Stokes–anti-Stokes photon pair in decane*. Phys. Rev. B, 109:024304, Jan 2024. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.109.024304>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- [6] 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*. Phys. Rev. Lett., 119:193603, Nov 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.193603>. Citado 6 vezes nas páginas 13, 14, 53, 54, 61 e 104.
- [7] Júnior, Filomeno S. de Aguiar, 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*. Phys. Rev. B, 99:100503, Mar 2019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.100503>. Citado 9 vezes nas páginas 13, 14, 51, 53, 54, 56, 57, 61 e 104.
- [8] Aguiar Júnior, Filomeno S. de, Carlos H. Monken, Marcelo F. Santos, Reinaldo de Melo e Souza, André Saraiva, Belita Koiller e Ado Jorio: *Physical Properties of Photonic Cooper Pairs Generated via Correlated Stokes–anti-Stokes Raman Scattering*. physica status solidi (b), 256(12):1900218, 2019. <https://onlinelibrary.wiley>.

- com/doi/abs/10.1002/pssb.201900218. Citado 5 vezes nas páginas 13, 51, 53, 54 e 61.
- [9] Freitas, Tiago A., Paula Machado, Lucas Valente, Diego Sier, Raul Corrêa, Riichiro Saito, Christophe Galland, Marcelo F. Santos, Carlos H. Monken e Ado Jorio: *Microscopic origin of polarization-entangled Stokes–anti-Stokes photons in diamond*. Phys. Rev. A, 108:L051501, Nov 2023. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.108.L051501>. Citado 7 vezes nas páginas 13, 47, 86, 87, 89, 91 e 104.
- [10] 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. Res., 2:013084, Jan 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.013084>. Citado 8 vezes nas páginas 13, 51, 52, 58, 59, 64, 67 e 92.
- [11] Bragg, W., Bragg W.: *The Structure of the Diamond*. Nature, 91:557, July 1913. Citado na página 15.
- [12] Trzebiatowski, W. *Rocz. Chem*, 17:73–82, 1937. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- [13] Parrish, W.: *Results of the I. U. Cr. precision lattice-parameter project*. Acta. Cryst., 13:838, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- [14] Shikata, Shinich, Takenori Tanno, Tokuyuki Teraji, Hisao Kanda, Takatoshi Yamada e Jun ichi Kushibiki: *Precise measurements of diamond lattice constant using Bond method*. Japanese Journal of Applied Physics, 57(11):111301, oct 2018. <https://dx.doi.org/10.7567/JJAP.57.111301>. Citado na página 15.
- [15] Ungersböck: *Advanced Modeling of Strained CMOS Technology*. Tese de Mestrado, Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Wien, Apr. 2007. Citado na página 16.
- [16] Kittel, C.: *Introduction to solid state physics (8th ed.)*. John Wiley Sons., 2004. Citado na página 17.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio: *Group Theory Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [18] Tinkham, M.: *Group Theory and Quantum Mechanics*. Courier Corporation, 2003. Citado na página 19.
- [19] Shang, C. e H. Hsu: *The spatial symmetric forms of third-order nonlinear susceptibility*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 23(2):177–179, 1987. Citado na página 21.

- [20] Kresse, G., J. Furthmüller e J. Hafner: *Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite*. Europhysics Letters, 32(9):729, dec 1995. <https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005>. Citado na página 22.
- [21] Ward, Alistair, D. Broido, Derek Stewart e Gernot Deinzer: *Ab Initio Theory of the Lattice Thermal Conductivity in Diamond*. Phys. Rev. B, 80, setembro 2009. Citado na página 22.
- [22] Burkel, E.: *Inelastic Scattering of X-Rays with Very High Energy Resolution*. Springer Tracts in Modern Physics, 1991. Citado na página 22.
- [23] Schwoerer-Böhning, M., A. T. Macrander e D. A. Arms: *Phonon Dispersion of Diamond Measured by Inelastic X-Ray Scattering*. Phys. Rev. Lett., 80:5572–5575, Jun 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.5572>. Citado na página 22.
- [24] Aizawa, Takashi, Toshihiro Ando, Mutsukazu Kamo e Yoichiro Sato: *High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces*. Phys. Rev. B, 48:18348–18351, Dec 1993. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.18348>. Citado na página 22.
- [25] Warren, J. L., J. L. Yarnell, G. Dolling e R. A. Cowley: *Lattice Dynamics of Diamond*. Phys. Rev., 158:805–808, Jun 1967. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.158.805>. Citado na página 22.
- [26] Gonze, X., G. M Rignanese e Razvan Caracas: *First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties*. Zeitschrift für Kristallographie, 220:458–472, maio 2005. Citado na página 22.
- [27] Ramaswamy, C.: *Raman Effect in Diamond*. Nature, 125:704, May 1930. Citado na página 22.
- [28] Krishnan, R.: *Raman Spectrum of Diamond*. Nature, 155:171, Feb. 1945. Citado na página 22.
- [29] Robertson, R., Fox J.: *Raman Spectrum of Diamond*. Nature, 126:279, Aug. 1930. Citado na página 22.
- [30] Bhagavantam, S., Bhimasenachar J.: *Elastic Constants of Diamond*. Nature, 154:546, Oct. 1944. Citado na página 22.
- [31] Krishnan, R.S.: *The second order Raman spectrum of diamond*. Proc. Indian Acad. Sci., 24:25, May 1946. Citado na página 23.

- [32] Windl, W., P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, P. Giannozzi e S. Baroni: *Second-order Raman spectra of diamond from ab initio phonon calculations*. Phys. Rev. B, 48:3164–3170, Aug 1993. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.3164>. Citado na página 23.
- [33] Solin, S. A. e A. K. Ramdas: *Raman Spectrum of Diamond*. Phys. Rev. B, 1:1687–1698, Feb 1970. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.1687>. Citado na página 23.
- [34] Kimball, George E.: *The Electronic Structure of Diamond*. The Journal of Chemical Physics, 3(9):560–564, setembro 1935, ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.1749729>. Citado na página 23.
- [35] Chaney, Roy C., Chun C. Lin e Earl E. Lafon: *Application of the Method of Tight Binding to the Calculation of the Energy Band Structures of Diamond, Silicon, and Sodium Crystals*. Phys. Rev. B, 3:459–472, Jan 1971. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.459>. Citado na página 23.
- [36] Carrier, Pierre, Stefan Rohra e Andreas Görling: *General treatment of the singularities in Hartree-Fock and exact-exchange Kohn-Sham methods for solids*. Phys. Rev. B, 75:205126, May 2007. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.205126>. Citado na página 23.
- [37] Calzaferri, Gion e Ruedi Rytz: *The Band Structure of Diamond*. The Journal of Physical Chemistry, 100:11122–11124, 1996. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95800536>. Citado na página 23.
- [38] Roberts, R. A. e W. C. Walker: *Optical Study of the Electronic Structure of Diamond*. Phys. Rev., 161:730–735, Sep 1967. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.161.730>. Citado na página 24.
- [39] Dipalo, Michele: *Nanocrystalline diamond growth and device applications*. Tese de Mestrado, Universität Ulm, Out. 2008. Citado na página 24.
- [40] Herman, Frank, Richard L. Kortum e Charles D. Kuglin: *Energy band structure of diamond, cubic silicon carbide, silicon, and germanium*. International Journal of Quantum Chemistry, 1:533–566, 2009. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:96359987>. Citado na página 24.
- [41] Pomorski, Michal: *Electronic properties of single crystal CVD diamond and its suitability for particle detection in hadron physics experiments*. Tese de Doutorado, Universität in Frankfurt, Jan. 2008. Citado na página 24.
- [42] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, R. Saito G. Dresselhaus: *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 25, 28, 30 e 33.

- [43] Boyd, R. W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 40.
- [44] Shen, Y. R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 43.
- [45] Bloembergen, N.: *NONLINEAR OPTICS*. World Scientific Publishing Company, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 41.
- [46] Ballentine, Leslie E.: *Quantum mechanics: a modern development*. World Scientific Publishing Company, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 29, 30, 42, 47, 48 e 49.
- [47] Sakurai, J. J.: *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley, 1994. Citado na página 30.
- [48] Thomson, M.: *Modern Particle Physics*. Cambridge University Press, 2013. Citado na página 31.
- [49] 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*. Phys. Rev. B, 93:125141, Mar 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.125141>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 53.
- [50] 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 na página 35.
- [51] Aguiar Júnior, Filomeno Soares de: *Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Mar. 2016. Citado na página 36.
- [52] Cunha, Renan Souza: *Nonlinear optics in amyloid plaques and two-dimensional materials*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Nov. 2021. Citado na página 41.
- [53] Prior, Y.: *A complete expression for the third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ - Perturbative and diagrammatic approaches*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 20:37–42, janeiro 1984. Citado na página 43.
- [54] Malard, Leandro M., Lucas Lafeta, Renan S. Cunha, Rafael Nadas, Andreij Gadelha, Luiz Gustavo Cançado e Ado Jorio: *Studying 2D materials with advanced Raman spectroscopy: CARS, SRS and TERS*. Phys. Chem. Chem. Phys., 23:23428–23444, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP03240B>. Citado na página 45.

- [55] Saito, R., Y. Tatsumi, T. Yang, H. Guo, S. Huang, L. Zhou e M. S. Dresselhaus: *Double Resonance Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, páginas 131–162. Springer Singapore, Singapore, 2019, ISBN 978-981-13-1828-3. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1828-3_7. Citado na página 45.
- [56] Hofer, Matthias, Siddarth Shivkumar, Bilal El Waly e Sophie Brasselet: *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Through Thick Biological Tissues by Single-Wavefront Shaping*. *Phys. Rev. Appl.*, 14:024019, Aug 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.14.024019>. Citado na página 45.
- [57] Evans, Conor e X Xie: *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Chemical Imaging for Biology and Medicine*. *Annual review of analytical chemistry* (Palo Alto, Calif.), 1:883–909, julho 2008. Citado na página 45.
- [58] Levenson, M. D., C. Flytzanis e N. Bloembergen: *Interference of Resonant and Nonresonant Three-Wave Mixing in Diamond*. *Phys. Rev. B*, 6:3962–3965, Nov 1972. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.3962>. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 103.
- [59] Kasperczyk, Mark, Ado Jorio, Elke Neu, Patrick Maletinsky e Lukas Novotny: *Stokes and anti-Stokes correlations in diamond*. *Opt. Lett.*, 40(10):2393–2396, May 2015. <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-40-10-2393>. Citado na página 51.
- [60] Aguiar Júnior, Filomeno Soares de: *Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes: o equivalente fotônico dos pares de Cooper*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Nov. 2020. Citado 3 vezes nas páginas 52, 56 e 57.
- [61] 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. <https://doi.org/10.1021/nl502412g>, PMID: 25198466. Citado na página 53.
- [62] Tschannen, Cla Duri, Martin Frimmer, Thiago L. Vasconcelos, Lei Shi, Thomas Pichler e Lukas Novotny: *Tip-Enhanced Stokes–Anti-Stokes Scattering from Carbyne*. *Nano Letters*, 22(8):3260–3265, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00154>, PMID: 35417179. Citado na página 53.
- [63] Freitas, Tiago Abreu: *Tomografia de estados de pares de fótons Stokes e anti-Stokes oriundos do espalhamento inelástico de luz no diamante e violação de desigualdade de Bell*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Nov. 2023. Citado 8 vezes nas páginas 57, 59, 60, 61, 69, 72, 73 e 77.

- [64] Levenson, M. D. e N. Bloembergen: *Dispersion of the nonlinear optical susceptibility tensor in centrosymmetric media*. Phys. Rev. B, 10:4447–4463, Nov 1974. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.10.4447>. Citado 4 vezes nas páginas 63, 64, 88 e 103.
- [65] Corrêa, R.: *Stokes- anti-Stokes scattering with quantized light and matter: Heisenberg operators dynamics*. 2024. Citado na página 64.
- [66] Coherent, Santa Clara, CA USA: *Introducing the Verdi G10 Technology proven in the most noise sensitive applications*. Citado na página 66.
- [67] Coherent, Santa Clara, CA USA: *Operators Manual: The Coherent Mira Optima 900-F Laser*, 2004. Citado na página 66.
- [68] Carvalho, Lucas Valente de: *O espalhamento Raman correlacionado Stokes-anti-Stokes: um estudo da influência da largura temporal do pulso de excitação*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Out. 2022. Citado na página 67.
- [69] Almax: <https://almax-easylab.com/product/type-iiac-diacell-design-p00133/>(Acessado em 20/01/2024). Relatório Técnico. Citado na página 68.
- [70] Excelitas Technologies, Corp: *Avalanche photodiode. A User Guide: Understanding Avalanche photodiode for improving system performance*, 2011. Citado na página 74.
- [71] Excelitas Technologies, Corp: *DATASHEET: Photon Detection. SPCM-AQRH, Single Photon Counting Module*, 2020. Citado na página 74.
- [72] Wahl, Michael: *Technical Note: Time-Correlated Single Photon Counting*. PicoQuant GmbH, Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Germany, 2014. Citado na página 76.
- [73] Oriel Instruments, A Newport Corporation Brand: *Conerstone 260, 1/4m Monochromator Family, User's Manual*. Citado na página 82.

Apêndices

APÊNDICE A – Publicações e prêmios

A.1 Artigos publicados em revistas científicas

- Tiago A. Freitas, Paula Machado, Lucas V. de Carvalho, **Diego Sier**, Raul Corrêa, Riichiro Saito, Christophe Galland, Marcelo F. Santos, Carlos H. Monken, and Ado Jorio. Microscopic origin of polarization-entangled stokes-anti-stokes photons in diamond, *Phys. Rev. A* 108, L051501 (2023);
- **D. Sier**, L. Valente, T. A. Freitas, R. Corrêa, M. F. Santos, C. H. Monken, A. Jorio. Emergent broadband polarization entanglement from electronic and phononic four-wave mixing indistinguishability. (Fase de revisão, mas publicado no Arxiv: <http://arxiv.org/abs/2408.11602>).

A.2 Resumos de trabalho em conferência

- **Diego Sier**, Tiago A. Freitas, Paula Machado, Lucas V. de Carvalho, and Ado Jorio. Asymmetry of correlated Stokes and anti-Stokes photons in the inelastic scattered by a diamond, a polarization study. Poster presented in the 2023 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society (EOSBF-2023), Ouro Preto - MG, Brazil, 2023;
- **Diego Sier**, Lucas V. de Carvalho, Tiago A. Freitas and Ado Jorio. Correlated Stokes and anti-Stokes scattering in diamond: A study of frequency and polarization dependence. Apresentação no VII Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física da UFMG, Belo Horizonte - MG, Brasil, 2024;
- **Diego Sier**, Lucas V. de Carvalho, Tiago A. Freitas, Raul Corrêa, Marcelo F. Santos, Carlos H. Monken, and Ado Jorio. Study of polarization and frequency dependence of correlated Stokes and anti-Stokes scattering in diamond. Poster presented in the 2024 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society (EOSBF-2024), Florianópolis - SC, Brazil, 2024.

A.3 Prêmios

- Melhor pôster da sessão Optics and Photonics no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, Sociedade Brasileira de Física (EOSBF-2024), Florianópolis - SC, Brazil, 2024.