UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

Igor Pereira Vieira

VERSÃO QUÂNTICA DA IGUALDADE DE JARZYNSKI, ESTUDO DE MODELO DE INTERAÇÃO ENTRE RADIAÇÃO E MATÉRIA EM MEIO NÃO LINEAR

Ouro Branco - MG
Março de 2018

Igor Pereira Vieira

VERSÃO QUÂNTICA DA IGUALDADE DE JARZYNSKI, ESTUDO DE MODELO DE INTERAÇÃO ENTRE RADIAÇÃO E MATÉRIA EM MEIO NÃO LINEAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei, em Associação ampla com as Universidades Federais de Alfenas e Lavras, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, na Área de Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Dr. Adélcio Carlos de Oliveira
Coorientador: Dr. Humberto César Fernandes Lemos

Ouro Branco - MG
Departamento de Física e Matemática - UFSJ
Março de 2018

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V657v

Vieira, Igor Pereira.
Versão quântica da igualdade de Jarzynski : Estudo de modelo de interação entre radiação e matéria em meio não linear / Igor Pereira Vieira ; orientador Adélcio Carlos de Oliveira; coorientador Humberto César Fernandes Lemos. -- Ouro Branco, 2018.
68 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.

1. Igualdade de Jarzysnki. 2. Modelo de Jaynes Cummings. 3. Óptica quântica não linear. 4. Limite Clássico. I. Oliveira, Adélcio Carlos de, orient. II. Lemos, Humberto César Fernandes, co-orient. III. Título.

São João del-Rei, 23 de março de 2018

A Dissertação **"Versão quântica da Igualdade de Jarzysnki, estudo de modelo de interação entre radiação e matéria em meio não linear"**, elaborada por **Igor Pereira Vieira** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adélcio Carlos de Oliveira (UFSJ)
Orientador

Prof. Dr. Humberto César Fernandes Lemos (UFSJ)
Coorientador

Prof. Dr. Emmanuel Araújo Pereira – (UFMG)

Prof. Dr. Erico Goulart de Oliveira Costa - (UFSJ)

Agradecimentos

Ao Prof. Adélcio Carlos de Oliveira, pela dedicação, esmero e rigor científico na orientação desta dissertação, por todo o tempo despendido em minha formação, pelas incontáveis discussões e pelos conhecimentos transmitidos desde a graduação.

Ao Prof. Humberto C. F. Lemos, coorientador deste trabalho, por sua disponibilidade e prontidão em suplantar os "entraves" matemáticos que fortuitamente apareceram, pelo suporte em diversas etapas desta produção e pelas aulas primorosas.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Érico Goulart de Oliveira Costa e Prof. Emmanuel Araújo Pereira (UFMG), por se disporem a avaliar este trabalho, pela análise crítica e pelas valiosas sugestões.

Aos professores Sidiney G. Alves, Filipe L. Braga (IFES) e José Eloy Ottoni, pelo constante incentivo à pesquisa.

Aos demais docentes do Defim, em especial: Prof. Maurício Reis, Prof. Denis Gouvêa, Prof. Ricardo Falcão, Prof. Marcelo Martins e Prof. Silvio Luiz.

Aos colegas de curso, particularmente, Marlon Nunes Gonzaga e Adriano Sérgio T. F. Silva, pelo incentivo e por compartilharem seus conhecimentos.

À minha família, pela educação, apoio e exemplo.

À UFSJ e ao PPGF, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

[...]
« – Pourquoi l'azur muet et l'espace insondable ?
Pourquoi les astres d'or fourmillant comme un sable ?
Si l'on montait toujours, que verrait-on là-haut ?
Un Pasteur mène-t-il cet immense troupeau
De mondes cheminant dans l'horreur de l'espace ?
Et tous ces mondes-là, que l'éther vaste embrasse,
Vibrent-ils aux accents d'une éternelle voix ?
– Et l'Homme, peut-il voir ? peut-il dire : Je crois ?
La voix de la pensée est-elle plus qu'un rêve ?
Si l'homme naît si tôt, si la vie est si brève,
D'où vient-il ? » [...]

Soleil et Chair, III - A. Rimbaud

Resumo

Neste trabalho é realizado um estudo teórico acerca da validade da relação de Jarzynski para o caso de um átomo de dois níveis acoplado a um oscilador quártico quase-ressonante. Acreditamos que o sistema investigado é passível de ser reproduzido experimentalmente através da interação de um campo eletromagnético, em um meio não linear do tipo Kerr, com um átomo de Rydberg. A construção teórica é fundamentada no modelo de Jaynes-Cummings na Aproximação de Ondas Girantes (RWA), incluindo-se um termo quártico e outro de caráter dispersivo. A descrição da interação entre radiação e matéria se dá, portanto, de maneira inteiramente quantizada. É introduzido um operador trabalho baseado na modificação do Hamiltoniano, dada a evolução dinâmica do sistema, de modo que a média exponencial do trabalho na relação de Jarzynski é interpretada, essencialmente, como um valor quântico esperado. O resultado obtido diz respeito à condição em que o Hamiltoniano exibe dependência temporal explícita, sem que haja comutação entre si para valores de tempo distintos. Para o caso estudado, a igualdade apenas se mantém válida no regime de altas temperaturas.

Palavras-chave: Igualdade de Jarzynski; Modelo de Jaynes-Cummings; Óptica Não Linear; Limite Clássico

Abstract

In this work, we performed a theoretical study about the validity of the Jarzynski Equality for the case of a two-level atom coupled to a quasi-resonant quartic oscillator. We believe that the investigated system can be reproduced experimentally through the interaction of an electromagnetic field, in a Kerr medium, with a Rydberg atom. The theoretical construction is based on the Jaynes-Cummings model in the Rotating Wave Approximation (RWA), including a quartic term and a dispersive one. The description of the interaction between radiation and matter is thus given in a quantized way. A work operator is introduced based on the modification of the Hamiltonian, given the dynamic evolution of the system, so that the exponential average of the work in the Jarzynski Equality is, essentially, an expected quantum value. The result obtained refers to the condition in which the Hamiltonian exhibits explicit dependence on time without commutation between them in different times. It was verified that the Jarzynski Equality only remains valid in the regime of high temperatures.

Keywords: Jarzynski Equality; Jaynes-Cummings Model; Nonlinear optics; Classical Limit

Sumário

1 Introdução **10**

2 Modelo **13**
2.1 Modelo de Jaynes-Cummings 13
2.1.1 Eletrodinâmica Clássica no Calibre de Coulomb 13
2.1.2 Quantização 19
2.1.3 Interação Radiação-Matéria 21
2.1.4 Átomo de Dois Níveis 23
2.1.5 Aproximação de Onda Girante (RWA) 24
2.1.6 Aparato experimental 25
2.2 Termos Adicionais 28
2.2.1 Limite Dispersivo 28
2.2.2 Meio Kerr 30

3 Igualdade de Jarzynski **33**
3.1 Demonstração 34
3.2 Realizações experimentais 35

4 Limite Clássico **38**
4.1 Modelo Não Linear de Interação Radiação-Matéria 38
4.2 Variação da Energia Livre de Helmholtz, ΔA 39
4.3 Operador Trabalho, $\hat{\mathbb{W}}_{A\to B}$ 40
4.4 Resultados 46

5 Conclusão **52**

A Comutadores **53**

Índice Remissivo **64**

Abreviaturas e Acrônimos

cap.	capítulo
ed.	edição
e.g.	Lat. *exempli gratia*, por exemplo
et al.	Lat. *et alli*, e outros
etc.	Lat. *et coetera*, e assim por diante
i.e.	Lat. *id est*, isto é
pág.	página
q.v.	Lat. *quid vide*, o qual veja
ref.	referência
seç.	seção
viz.	Lat. *videlicet*, a saber
vol.	volume

BCH	Baker-Campbell-Hausdorff
CC	Complexo Conjugado
CH	Conjugado Hermitiano
EDC	Eletrodinâmica Clássica
EDQ	Eletrodinâmica Quântica
Eq.	Equação
Fig.	Figura
IJ	Igualdade de Jarzynski
MJC	Modelo de Jaynes-Cummings
RI	Representação de Interação
RS	Representação de Schrödinger
RWA	Ing. *Rotating Wave Approximation* Aproximação de Onda Girante
SI	Fr. *Système International d'Unités*, Sistema Internacional de Unidades
TLA	Ing. *Two Level Approximation* Aproximação de dois níveis
TPDT	Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Símbolos

$\Box$	Operador d'Alembertiano
$\times$	Multiplicação de escalares (por vezes omitido)
$:=, =:$	Identidade empregando nova notação
$\equiv$	Identidade com reutilização de notação
$\approx$	Aproximadamente
$\mathbb{N}$	Conjunto dos números naturais
$\mathbb{Z}$	Conjunto dos números inteiros
$\mathbb{R}$	Conjunto dos números reais
$\mathbb{C}$	Conjunto dos números complexos
$\in$	pertence a
$\hat{A}$	Operador
$\dot{A}$	Primeira derivada temporal de A
$\boldsymbol{A}$	Vetor
$\lvert A \rvert$	Módulo de A
$\lVert \boldsymbol{A} \rVert$	Norma de $\boldsymbol{A}$
$\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B}$	Produto escalar (interno)
$\boldsymbol{A} \wedge \boldsymbol{B}$	Produto vetorial (externo)
$[\hat{A}, \hat{B}]$	Comutador
$\{\hat{A}, \hat{B}\}$	Anticomutador
$\{A, B\}_P$	Parênteses de Poisson
$\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$	Versor
$\mathbf{0}$	Vetor nulo
$\mathbb{1}$	Operador identidade
$[\mathscr{P}]$	Colchetes de Iverson, onde $\mathscr{P}$ é uma função booleana
∇^2	Laplaciano
$\boldsymbol{\nabla}^2$	Laplaciano vetorial
$\mathrm{Re}\{A\}$	A parte real de A, $A \in \mathbb{C}$
$\mathrm{Im}\{A\}$	A parte complexa de A, $A \in \mathbb{C}$
$\delta(\boldsymbol{r'} - \boldsymbol{r})$	Função delta de Dirac
$\delta_{ij} := [i = j]$	Delta de Kronecker

$\mathcal{O}(\cdot)$	Notação de Bachmann–Landau (*Big-O*)
$\boldsymbol{A} : \boldsymbol{B}$	Produto interno matricial
$\overleftrightarrow{A}$	Tensor
$A_{ijk\ldots n}$	Componente $ijk\ldots n$ do tensor $\overleftrightarrow{A}$ de n-ésima ordem
$\langle \cdot \vert , \vert \cdot \rangle$	Notação de bra-cket
$\langle\ \cdot\ \rangle$	Média sobre repetidas realizações, valor quântico esperado
$\lim_{x \to \alpha} f(x)$	Limite de $f(x)$ quando x tende a α
$\gg, \ll$	Muito maior que, muito menor que
$\hat{\mathcal{T}}$	Operador de ordenamento temporal

Capítulo 1

Introdução

O limite clássico trata do problema que se estende desde os primórdios do surgimento da mecânica quântica, no começo do séc. XX, promovendo extensos debates nos círculos científicos [1, 2, 3, 4], acerca da difusa fronteira entre as teorias clássica e quântica. À semelhança do que ocorre, por exemplo, entre o formalismo newtoniano e a relatividade restrita, cujo limite relativístico, $v \ll c$, promove a reconciliação entre as descrições, busca-se, na mecânica quântica, um limite fisicamente realizável em que seus resultados sejam conectados às previsões clássicas. Salienta-se "fisicamente realizável" uma vez que o conhecido limite $\hbar \to 0$ é empiricamente impraticável[1]: sendo a constante reduzida de Planck de natureza universal, esta de modo algum se equipara, e.g., à velocidade, no caso da relatividade restrita. Além disso, ainda que neste limite admita-se aos pacotes quaisquer energias (da lei de Planck, $E = h\nu$), destrói-se a estrutura cinemática em que se baseia a teoria quântica, visto que os pares canonicamente conjugados não comutam ($[\hat{q}, \hat{p}] = -i\hbar$) [6].

Diversas abordagens alternativas já foram propostas. O teorema de Ehrenfest, especialmente semelhante ao teorema de Liouville da mecânica hamiltoniana, assenta-se no fato de que se

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt} = F(\langle \hat{q}\rangle),$$

com

$$\frac{d\langle \hat{q}\rangle}{dt} = \frac{1}{m}\langle \hat{p}\rangle \qquad \text{e} \qquad F(q) = -\frac{\partial V(\langle \hat{q}\rangle)}{\partial q},$$

o centro do pacote obedece à mecânica clássica[2]. Entretanto, já foi demonstrado que as condições requeridas à validade do teorema de Ehrenfest não são necessárias para caracterizar o limite clássico [7]. Outra tentativa é devida aos físicos G. Wentzel, H. A. Kramers, e L. N. Brillouin, o método WKB [8] apresenta-se como uma técnica para extrair soluções aproximadas da equação de Schrödinger, sendo esta reescrita em termos de uma exponencial e, em seguida,

[1] Fundamentalmente, $\hbar \to 0$ deve ser entendido, nesse caso, como um limite de escala no qual a ação em questão é muito maior que $\hbar$, supondo-se um parâmetro adimensional ϵ, função das quantidades físicas relevantes do sistema, e que permita a emergência da classicalidade sempre que pequeno, aos moldes do que ocorre, por exemplo, na dedução da óptica geométrica a partir da óptica ondulatória. [5]

[2] i.e., se pudermos tomar

$$\left\langle -\frac{\partial V(\hat{q})}{\partial \hat{q}} \right\rangle \approx -\frac{\partial V\left(\langle \hat{q}\rangle\right)}{\partial \hat{q}}$$

.

expandida semi-classicamente, tendo, ao final do procedimento, sua amplitude (ou fase) variada lentamente. Ainda que o método resulte na equação de Hamilton-Jacobi clássica como limite da equação de Schrödinger, para uma certa ação clássica $S(q,t)$, o processo de limite é incompatível com o princípio de superposição da mecânica quântica, dada a impossibilidade de se representar, por exemplo, funções da forma $\psi = e^{S_1}\left(e^{iS/\hbar} + CC\right)$ [9], e falhando também nas regiões de mudança brusca de velocidade. Além destes, destacam-se o potencial quântico de Bohm $Q \to 0$ [2, 10, 11], a formulação de Feynman $\hbar/S \ll 1$, o limite $N \to \infty$, etc.

Grandes avanços vêm ocorrendo na investigação do problema da transição clássico-quântico. Zurek e Paz [12] propuseram que se abandone a idealização do isolamento do subsistema de interesse, considerando um sistema maior, que incorpore o ambiente, dado que os sistemas quânticos estão a todo momento interagindo com o ambiente, sendo constantemente "medidos" por ele. Com base nisso, em desenvolvimentos mais modernos, é comumente imputado à decoerência o caráter elucidativo acerca da emergência da natureza clássica nos sistemas quânticos, tomando-a ora como um fenômeno necessário [13], ora como necessário e suficiente [14, 15, 16]. Wiebe e Ballentine, e.g., em seu estudo *"The Quantum Mechanics of Hyperion"* [17], concluem que a decoerência não é essencial à explicação do comportamento clássico de corpos macroscópicos, em desacordo com a posição defendida por Zurek [12]. Esse tópico é debatido em profundidade por Ballentine [18] e Schlosshauer [19, 20]. Outro ponto exaustivamente investigado diz respeito à resolução experimental [21, 22]. Oliveira [23], em um abordagem similar àquela descrita em [24, 25], mostra que o limite clássico newtoniano da mecânica quântica é alcançado no limite de monitoramento contínuo com o mínimo de intervenção. Destaca-se que, não obstante os vários resultados obtidos nesse campo, não há, no momento, uma metodologia de caráter geral.

Recentemente, especialmente nos últimos 20 anos, várias relações envolvendo a distribuição do trabalho realizado sobre um sistema por forças não conservativas e/ou explicitamente dependentes do tempo têm sido derivadas [26]. Tais relações, como é o caso da igualdade de Jarzysnki [27, 28, 29], dos teoremas de Crooks [30, 31], da flutuação transiente [32, 33], e da flutuação estacionária de Gallavotti-Cohen [34, 35], bem como a relação Hatano-Sasa [36], descrevem o comportamento de sistemas longe do equilíbrio, manifestando-se como uma verdadeira quebra de paradigma relativamente à termodinâmica tradicional. Neste trabalho, estudamos a igualdade de Jarzynski, que permite medir a diferença de energia livre de Helmholtz com base no trabalho realizado sobre o sistema fora do equilíbrio. Com efeito, realizações experimentais foram conduzidas para sistemas moleculares, mantendo-se a igualdade mesmo para processos cujos parâmetros de controle continham margens de erro apreciáveis [37, 38]. Potenciais termodinâmicos, como é o caso da energia livre, são cruciais para aplicações práticas, identificando processos que são *a priori* "trabalháveis", com quais efeitos e sob quais circunstâncias [39]. Embora bem consolidada na termodinâmica clássica, sendo derivada a partir de várias abordagens, e experimentalmente reproduzida com sucesso em diversos sistemas [40, 41], no contexto quântico há, ainda, poucas evidências, sobretudo experimentais, de que a igualdade se mantém válida.

Este trabalho consta de cinco capítulos. O capítulo subsequente destina-se à demonstração do procedimento de obtenção do modelo de Jaynes-Cummings (MJC), bem como dos termos adicionais, dispersivo e não linear, a partir da eletrodinâmica clássica (EDC). Inicialmente, a EDC será reescrita em termos do calibre de Coulomb, e o campo eletromagnético expandido em ondas planas. Esse tratamento inicial objetiva à preparação da teoria clássica para a quantização canônica, realizada em seguida. Posteriormente, o enfoque será dado aos termos correspondentes à interação e ao átomo: nesta etapa serão apresentadas, e brevemente discutidas, as aproximações utilizadas (viz., radiação monomodo, aproximação de dipolo, aproximação

de dois níveis, aproximação de onda girante e regime dispersivo). Discussões aprofundadas acerca das condições de validade das aproximações estão além do escopo desta dissertação, podendo, entretanto, ser consultadas nas referências que as acompanham ao longo das seções. O modelo de Jaynes-Cummings então deduzido se constituirá em um "laboratório" para o estudo da igualdade de Jarzynski (IJ) no domínio quântico. Naturalmente, muitas etapas de cálculo foram suprimidas (sobretudo aquelas envolvendo manipulações algébricas simples, porém extensas). Desenvolvimentos cuidadosamente comentados podem ser facilmente encontrados na literatura; q.v. refs. [42, 43, 44, 45], as quais serviram de base para este capítulo. Em seguida, no cap. 3, apresenta-se sucintamente a igualdade de Jarzynski, sua relação com a termodinâmica convencional, e a metodologia envolvida em sua efetivação do ponto de vista empírico. Além disso, tão somente com propósito de contextualização, demonstra-se a igualdade no regime clássico, estritamente para o caso em que o sistema encontra-se desacoplado do reservatório térmico à medida que transcorrer o protocolo. No cap. 4 constam os principais resultados deste trabalho: investiga-se o limite clássico de Jarzynski, determinando-o para o modelo inteiramente quantizado obtido no cap. 2, com base em uma perturbação não linear oriunda do termo Kerr, gradualmente "acionada" no tempo, até um valor de saturação pré-especificado pelo protocolo. A relevância destes resultados reside no fato de que, até o momento, muito pouco foi feito a respeito do limite clássico da mecânica quântica no que tange aos teoremas de Jarzynski e Crooks. Observamos que, assim como no caso clássico, a identidade é verificada no regime de altas temperaturas; sendo, contudo, violada no caso quântico ao considerarmos o limite em que $T \to 0$. Finalmente, o último capítulo conclui o trabalho com um compêndio dos principais pontos do estudo, discutindo possíveis rotas de generalização dos resultados e futuras pesquisas.

Capítulo 2

Modelo

2.1 Modelo de Jaynes-Cummings

2.1.1 Eletrodinâmica Clássica no Calibre de Coulomb

Em seu eminente trabalho de 1864, intitulado "*A dynamical theory of the electromagnetic field*" [46], J.C. Maxwell promoveu pela primeira vez a unificação das leis que governam os fenômenos elétricos, magnéticos e ópticos, através de um tratamento matemático conciso, baseado em um pequeno conjunto de equações diferenciais parciais, e empiricamente consistente com uma enorme classe de fenômenos. No SI, as equações de Maxwell-Lorentz (no vácuo) decorrem da lagrangeana [47]

$$L \coloneqq \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \left\{ \frac{1}{2} m_j \dot{\boldsymbol{r}}_j^2 + q_j \left[\dot{\boldsymbol{r}}_j \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t) - \Phi(\boldsymbol{r}_j, t) \right] \right\} + \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3 r \left[\boldsymbol{E}^2(\boldsymbol{r}, t) - c^2 \boldsymbol{B}^2(\boldsymbol{r}, t) \right] \tag{2.1}$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo; c, a velocidade da luz. m_j, q_j e $\boldsymbol{r}_j$ denotam, respectivamente, a massa, a carga e a posição da j-ésima partícula. O campo elétrico $\boldsymbol{E}$ e a densidade de fluxo magnético $\boldsymbol{B}$, por sua vez, relacionam-se aos potenciais vetor $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t)$ e escalar $\Phi(\boldsymbol{r}_j, t)$ a partir de

$$\boldsymbol{E} \coloneqq -\boldsymbol{\nabla}\Phi - \dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_j, t) \tag{2.2a}$$

$$\boldsymbol{B} \coloneqq \boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t). \tag{2.2b}$$

A fim de evidenciar a ação do campo eletromagnético atuante sobre cada partícula componente do sistema, as densidades de carga e corrente foram escritas na forma

$$\rho(\boldsymbol{r}, t) \coloneqq \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \tag{2.3a}$$

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) \coloneqq \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \dot{\boldsymbol{r}}_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j). \tag{2.3b}$$

Distinguem-se, claramente, três termos na lagrangeana padrão:

$$L_P \coloneqq \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} m_j \dot{\boldsymbol{r}}_j^2 \text{ (partículas)} \tag{2.4a}$$

$$L_I \coloneqq \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \left[\dot{\boldsymbol{r}}_j \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t) - \Phi(\boldsymbol{r}_j, t) \right] \text{ (interação)} \tag{2.4b}$$

$$L_R \coloneqq \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3 r \left[\boldsymbol{E}^2(\boldsymbol{r}, t) - c^2 \boldsymbol{B}^2(\boldsymbol{r}, t) \right] \text{ (campo)} \tag{2.4c}$$

Com base nas Eqs. (2.3a) e (2.3b), vemos que a interação entre o campo eletromagnético e as partículas em (2.4b) é de natureza local. Além disso, em (2.4c), a propagação do campo livre se origina do acoplamento de suas variáveis ponto a ponto como efeito das derivadas espaciais dos potenciais, tal como definido em (2.2a) e (2.2b) [42].

Há variados esquemas de quantização possíveis. Neste trabalho será utilizada a metodologia usualmente conhecida como quantização canônica, extensamente coberta pela literatura [42, 48, 44, 45, 43]. Tal abordagem se baseia na identificação dos pares de variáveis canonicamente conjugadas no sistema clássico (e.g., coordenadas de posição e momento generalizadas) e na associação axiomática destes com um par de operadores cujo comutador produza $i\hbar$ ou, de outra forma [49],

$$\{A, B\}_P \to -\frac{i}{\hbar}[\hat{A}, \hat{B}]. \tag{2.5}$$

Para tanto, considerando as variáveis referentes ao conjunto de partículas, identifica-se o par $(\boldsymbol{r}_j, \dot{\boldsymbol{r}}_j)$ e, por conseguinte, o momento canônico

$$\boldsymbol{p}_j \coloneqq \frac{\partial L}{\partial \dot{\boldsymbol{r}}_j} = m\dot{\boldsymbol{r}}_j + q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j), \tag{2.6}$$

de modo que o momento $\boldsymbol{p}_j$ é composto tanto de um termo "cinético" $m\dot{\boldsymbol{r}}_j$ quanto de um "potencial" $q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)$.

Analogamente, sendo as variáveis dinâmicas do campo eletromagnético $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$, $\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t)$ e $\Phi(\boldsymbol{r}, t)$, temos $(\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t), \dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t))$ e $(\Phi(\boldsymbol{r}, t), \dot{\Phi}(\boldsymbol{r}, t))$ como possíveis pares independentes. Todavia, a lagrangeana não exibe dependência em $\dot{\Phi}(\boldsymbol{r}, t)$, o que torna interessante tomar o primeiro par como variáveis independentes, eliminando-se $\Phi(\boldsymbol{r}, t)$ do modelo enquanto variável redundante. O momento canônico de $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{\Pi}_A(\boldsymbol{r}, t)$, pode ser obtido de L via derivação funcional com respeito a $\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t)$:

$$\boldsymbol{\Pi}_A(\boldsymbol{r}, t) \coloneqq \frac{\delta L}{\delta \dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t)} = \varepsilon_0 \left(\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{\nabla}\Phi(\boldsymbol{r}, t)\right) = -\varepsilon_0 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t). \tag{2.7}$$

A partir da transformada de Legendre, temos, após algumas manipulações algébricas, o hamiltoniano do sistema

$$H \coloneqq \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \left\{ \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)\right]^2}{2m_j} + q_j \Phi(\boldsymbol{r}, t) \right\} + \int d^3r \left\{ \boldsymbol{\Pi}_A \cdot \left[\frac{\boldsymbol{\Pi}_A}{2\varepsilon_0} - \boldsymbol{\nabla}\Phi \right] + \frac{\varepsilon_0 c^2}{2} \left[\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)\right]^2 \right\}. \tag{2.8}$$

A eliminação do potencial escalar na Eq. (2.8) será realizada a partir de sua substituição em termos das demais variáveis do modelo, bem como do grau de liberdade do calibre. Primeiramente, seja o hamiltoniano

$$H_{\Phi_1} \coloneqq \int d^3r \boldsymbol{\Pi}_A(\boldsymbol{r}, t) \cdot \boldsymbol{\nabla}\Phi(\boldsymbol{r}, t), \tag{2.9}$$

contendo $\Phi(\boldsymbol{r}, t)$, presente em H. Substituindo (2.7),

$$H_{\Phi_1} = -\int d^3r \varepsilon_0 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \cdot \boldsymbol{\nabla}\Phi(\boldsymbol{r}, t). \tag{2.10}$$

Integrando por partes e, em seguida, aplicando sequencialmente o teorema e a lei de Gauss, produz-se

$$H_{\Phi_1} = \varepsilon_0 \left(\int d^3r \left[\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \right] \Phi(\boldsymbol{r},t) - \oint d\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\Phi(\boldsymbol{r},t) \right) = \int d^3r \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)\Phi(\boldsymbol{r},t)$$
$$= \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \Phi(\boldsymbol{r}_j,t). \tag{2.11}$$

Retornando (2.11) a (2.8), verifica-se o cancelamento deste termo. Assim,

$$H = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right]^2}{2m_j} + \int d^3r \left\{ \frac{\boldsymbol{\Pi}_A^2}{2\varepsilon_0} + \frac{\varepsilon_0 c^2}{2} \left[\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t}) \right]^2 \right\}. \tag{2.12}$$

A expressão obtida para o hamiltoniano carrega ainda uma dependência explícita do potencial escalar no momento canônico $\boldsymbol{\Pi}_A$, conforme mostra a Eq. (2.7). Seja

$$H_{\Phi_2} \coloneqq \frac{1}{2\varepsilon_0} \int d^3r \boldsymbol{\Pi}_A^2 = -\frac{1}{2} \left[\varepsilon_0 \int d^3r \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \cdot \dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r},t) + \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \Phi(\boldsymbol{r}_j,t) \right]. \tag{2.13}$$

Inserindo (2.2a) e integrando por partes,

$$H_{\Phi_2} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_0 \int d^3r \dot{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r},t) + \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \Phi(\boldsymbol{r}_j,t) - \varepsilon_0 \int d^3r \frac{\partial}{\partial t} \left[\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right] \right\}. \tag{2.14}$$

Substituindo (2.14) na expressão do hamiltoniano em (2.12),

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \left\{ \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right]^2}{m_j} + q_j \Phi(\boldsymbol{r}_j,t) \right\} + \tag{2.15}$$
$$+ \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3r \left\{ \dot{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r},t) - \Phi(\boldsymbol{r},t) \frac{\partial}{\partial t} \left[\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right] + c^2 \left[\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t}) \right]^2 \right\}. \tag{2.16}$$

Uma vez que a densidade de fluxo magnético é obtida do rotacional do potencial vetor, é sempre possível realizar a transformação de calibre

$$\boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A} + \boldsymbol{\nabla}\Lambda, \tag{2.17}$$

em que $\Lambda = \Lambda(\boldsymbol{r},t)$ é um campo escalar, a fim de produzir o mesmo fluxo, haja vista que o rotacional de um gradiente é identicamente nulo para qualquer função sobre a qual atue o operador. Similarmente, dado que o campo elétrico resulta do gradiente de um certo potencial Φ, tem-se a possibilidade de inclusão da derivada temporal de Λ neste, produzindo o potencial escalar modificado

$$\Phi \to \Phi - \dot{\Lambda}. \tag{2.18}$$

Fazendo

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.19}$$

culminando em

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} = \nabla^2 \Lambda(\boldsymbol{r}, t), \tag{2.20}$$

temos o calibre de Coulomb.

Aplicando (2.19) ao hamiltoniano (2.16), elimina-se a dependência do potencial escalar no argumento da integral, restando apenas aquele presente no somatório. Para tratar este termo, utilizamo-nos da lei de Gauss, juntamente com o divergente da relação (2.2a), de modo a obter

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) - \nabla^2 \Phi \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\nabla^2 \Phi(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j), \tag{2.21}$$

cuja última igualdade corresponde à equação de Poisson, com solução [50]

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \frac{q_k}{4\pi\varepsilon_0 \|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_k\|}. \tag{2.22}$$

Reescrevendo (2.16) em termos deste resultado, obtemos

$$H = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t)\right]^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k \neq j}^{\mathcal{N}} V_{j,k}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k) + \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3 r \left[\dot{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}, t) + c^2 \boldsymbol{B}^2(\boldsymbol{r}, t)\right]. \tag{2.23}$$

onde

$$V_{j,k}(\boldsymbol{r}) \coloneqq \frac{q_j q_k}{4\pi\varepsilon_0 \|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\|}, \tag{2.24}$$

é o potencial coulombiano.

O fluxo magnético presente no hamiltoniano (2.23) pode ser expresso em termos do potencial vetor a partir da relação

$$\boldsymbol{B}^2(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \cdot [\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \wedge \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)] - \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \cdot \boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \tag{2.25}$$

uma vez que

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \wedge [\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)]\} = [\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)] \cdot [\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)] + \boldsymbol{\nabla} \cdot [\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)] \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t).$$

Deste modo, a substituição da Eq. (2.25) em (2.23) produz

$$H = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t)\right]^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k \neq j}^{\mathcal{N}} V_{j,k}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k) + \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3 r \left[\dot{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}, t) - c^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \cdot \nabla^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)\right]. \tag{2.26}$$

Nesta etapa, faz-se interessante o emprego do teorema de decomposição de Helmholtz para campos vetoriais, a fim de simplificar o procedimento de expansão do campo em termos de ondas planas. Da lei de Ampère-Maxwell, temos

$$\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \mu_0 \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) \tag{2.27}$$

onde μ_0 é a constante magnética (comumente designada por permeabilidade do vácuo). Considerando as Eqs. (2.2a), (2.2b) e (2.19), (2.27) pode ser escrita na forma

$$\Box \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = -\mu_0 \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) + \frac{1}{c^2}\boldsymbol{\nabla}\frac{\partial \Phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}, \tag{2.28}$$

com $c := 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$,

$$\Box := \nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2};^{1} \tag{2.29}$$

usando o fato de que

$$\boldsymbol{\nabla} \wedge [\boldsymbol{\nabla} \wedge \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)] = \boldsymbol{\nabla}\left[\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\right] - \nabla^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = -\nabla^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$$

no calibre de Coulomb.

A transversalidade do potencial vetor na Eq. (2.28) implica na existência de uma densidade de corrente puramente transversal denotada por

$$\boldsymbol{j}_\perp(\boldsymbol{r},t) := \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) - \varepsilon_0 \boldsymbol{\nabla}\frac{\partial \Phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}. \tag{2.30}$$

Assim,

$$\Box \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = -\mu_0 \boldsymbol{j}_\perp(\boldsymbol{r},t). \tag{2.31}$$

Assumindo, inicialmente, a condição de campo livre, i.e., $\rho(\boldsymbol{r},t) = 0$ e $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{0}$, (2.21) resulta em $\Phi(\boldsymbol{r},t) = 0$ e (2.31) converte-se em sua forma homogênea,

$$\Box A_h(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.32}$$

cuja aplicação da transformada de Fourier temporal[2] conduz à equação de Helmholtz:

$$\left(\nabla^2 + \boldsymbol{k}^2\right)\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = 0, \tag{2.33}$$

sendo

$$\|\boldsymbol{k}\| := \frac{\omega_k}{c}, \tag{2.34}$$

onde $\boldsymbol{k}$ é o vetor de onda, e ω a frequência angular do modo. Além disso

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) := \boldsymbol{A}_h(\boldsymbol{r},\omega), \tag{2.35}$$

denominadas funções de modo espaciais.

Dadas as condições de contorno requeridas no procedimento de expansão dos campos em ondas planas, o operador laplaciano na equação de Helmholtz (2.33) é hermitiano. Por conseguinte, suas autofunções compõem uma base ortonormal completa $\{\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$ assegurada via relações de ortogonalidade

$$\int d^3 r \boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}) \tag{2.36}$$

e completeza

$$\int d^3 k \boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}). \tag{2.37}$$

[1] Convencionalmente, $\Box := \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \boldsymbol{\nabla}^2$.

[2] $\boldsymbol{A}_h(\boldsymbol{r},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \boldsymbol{A}_h(\boldsymbol{r},t) e^{i\omega t}$

$\boldsymbol{A}_h(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \boldsymbol{A}_h(\boldsymbol{r},\omega) e^{-i\omega t}$

Usualmente, considera-se que o campo eletromagnético encontra-se confinado em um ressonador cúbico de lado $l = V^{1/3}$ satisfazendo condições de contorno periódicas nas faces do mesmo. Nesta abordagem, os infinitos graus de liberdade do campo são discretizados, provendo uma simplificação dos cálculos sem comprometer a generalidade do resultado[3] (com efeito, podemos tomar $V \to \infty$). Assim,

$$\boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r} + l n_\lambda \hat{\boldsymbol{e}}_\lambda) = \boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r}), \qquad \lambda = x, y, z, \qquad n_\lambda \in \mathbb{Z}, \tag{2.38}$$

para

$$\boldsymbol{k} = \sum_\lambda \frac{2\pi}{V^{\frac{1}{3}}} n_\lambda \hat{\boldsymbol{e}}_\lambda. \tag{2.39}$$

Como consequência direta da discretização de $\boldsymbol{k}$, a relação (2.36) é reescrita em termos do delta de Kronecker, requerendo-se a normalização em função do volume do ressonador. Ademais, sem perda de generalidade, podemos assumir que os modos $\boldsymbol{u_k}$ são dados em termos de funções trigonométricas reais.

Procedendo-se assim com a expansão do potencial vetor em termos de $\{\boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r})\}$,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{Y}_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}}(t) \boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r}) \tag{2.40}$$

com coeficientes

$$\mathrm{Y}_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}}(t) \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \tag{2.41}$$

também reais. $\mathrm{Y}_{\boldsymbol{k}}$ é uma constante de normalização dos modos, e independe da dinâmica do sistema; $C_{\boldsymbol{k}}(t)$, por sua vez, carrega a evolução temporal relativa a cada frequência.

Substituindo (2.40) na Eq. (2.31), e usando a equação de Helmholtz (2.33) para expressar o laplaciano,

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{Y}_{\boldsymbol{k}} \left[\boldsymbol{k}^2 C_{\boldsymbol{k}}(t) + \frac{1}{c^2} \ddot{C}_{\boldsymbol{k}}(t) \right] \boldsymbol{u_k}(\boldsymbol{r}) = \mu_0 \boldsymbol{j}_\perp(\boldsymbol{r}, t). \tag{2.42}$$

Multiplicando por $\boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, integrando sobre o volume, e substituindo a relação de dispersão (2.34), obtém-se a equação

$$\ddot{C}_{\boldsymbol{k}}(t) + \omega_{\boldsymbol{k}}^2 C_{\boldsymbol{k}}(t) = \frac{1}{\varepsilon_0 \mathrm{Y}_{\boldsymbol{k}}} \boldsymbol{j}^\perp_{\boldsymbol{k}}(t), \tag{2.43}$$

com

$$\boldsymbol{j}^\perp_{\boldsymbol{k}}(t) = \int d^3 r \boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{j}_\perp(\boldsymbol{r}, t). \tag{2.44}$$

Substituindo (2.30) em (2.44),

$$\boldsymbol{j}^\perp_{\boldsymbol{k}}(t) = \int d^3 r \boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \cdot \left[\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) - \varepsilon_0 \boldsymbol{\nabla} \frac{\partial \Phi(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} \right].$$

Sendo $\boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ e $\boldsymbol{\nabla}\Phi(\boldsymbol{r}, t)$ elementos transversal e longitudinal do campo, respectivamente, a integral de seu produto interno sobre o volume é nula[4] [51]. Além disso, como $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$ contém $\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)$, conforme a Eq. (2.3b), a integração produz

$$\boldsymbol{j}^\perp_{\boldsymbol{k}}(t) = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} q_j \boldsymbol{u}^*_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_j) \cdot \dot{\boldsymbol{r}}_j. \tag{2.45}$$

[3] q.v. Teorema de Parseval

[4] q.v. Teorema da convolução.

Dada a semelhança da Eq. (2.43) com o modelo do oscilador harmônico forçado, define-se, em completa analogia, o momento canônico do modo

$$\Pi_{\boldsymbol{k}}(t) := \dot{C}_{\boldsymbol{k}}(t), \tag{2.46}$$

de forma que (2.43) pode ser reescrita como

$$\dot{\Pi}_{\boldsymbol{k}}(t) = \frac{1}{\varepsilon_0 \Upsilon_{\boldsymbol{k}}} j^{\perp}_{\boldsymbol{k}}(t) - \omega^2_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}}(t). \tag{2.47}$$

Expandindo o argumento da última integral do hamiltoniano (2.26) em ondas planas, obtém-se, após algumas manipulações algébricas

$$\begin{aligned} H_R &:= \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3r \left[\dot{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r},t) - c^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \cdot \nabla^2 \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \right] && (2.48) \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3r \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \Upsilon_{\boldsymbol{k}} \Upsilon_{\boldsymbol{k}'} \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \left[\Pi_{\boldsymbol{k}}(t) \Pi_{\boldsymbol{k}'}(t) + \omega^2_{\boldsymbol{k}'} C_{\boldsymbol{k}}(t) C_{\boldsymbol{k}'}(t) \right] && (2.49) \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \Upsilon^2_{\boldsymbol{k}} \left[\Pi^2_{\boldsymbol{k}}(t) + \omega^2_{\boldsymbol{k}} C^2_{\boldsymbol{k}}(t) \right]. && (2.50) \end{aligned}$$

Finalmente, fazendo $\Upsilon^2_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_0^{-1}$, o hamiltoniano do campo apresenta-se como

$$H_R = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left[\Pi^2_{\boldsymbol{k}}(t) + \omega^2_{\boldsymbol{k}} C^2_{\boldsymbol{k}}(t) \right], \tag{2.51}$$

o qual remete diretamente aquele obtido para o caso do oscilador harmônico clássico, com o par de variáveis canônicas $(C_{\boldsymbol{k}}, \Pi_{\boldsymbol{k}})$.

O hamiltoniano total do sistema, Eq. (2.26), em termos destes resultados, torna-se

$$H = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\boldsymbol{p}_j - q_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t) \right]^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k \neq j}^{\mathcal{N}} V_{j,k}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k) + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left[\Pi^2_{\boldsymbol{k}}(t) + \omega^2_{\boldsymbol{k}} C^2_{\boldsymbol{k}}(t) \right]. \tag{2.52}$$

Outrossim,

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sum_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}}(t) \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{2.53}$$

2.1.2 Quantização

De (2.52), é possível constatar que as equações de Hamilton são satisfeitas tanto do ponto de vista das partículas

$$\dot{\boldsymbol{r}}_j(t) = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_j}, \tag{2.54a}$$

$$\dot{\boldsymbol{p}}_j(t) = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{r}_j}, \tag{2.54b}$$

quanto do campo

$$\dot{C}_{\boldsymbol{k}}(t) = \frac{\partial H}{\partial \Pi_{\boldsymbol{k}}}, \tag{2.55a}$$

$$\dot{\Pi}_{\boldsymbol{k}}(t) = -\frac{\partial H}{\partial C_{\boldsymbol{k}}}, \tag{2.55b}$$

recuperando-se as equações de Maxwell e a força de Lorentz.

A quantização canônica pode ser realizada conforme o esquema de correspondência da Eq. (2.5), resultando em

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\hat{\boldsymbol{p}}_j - q_j \hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_j, t)\right]^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k\neq j}^{\mathcal{N}} V_{j,k}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k) + \frac{1}{2} \sum_{k} \left[\hat{\Pi}_k^2(t) + \omega_k^2 \hat{C}_k^2(t)\right]. \tag{2.56}$$

Ainda, a exemplo dos procedimentos conduzidos na quantização do oscilador harmônico, em função de seus infinitos graus de liberdade, comumente são definidas as amplitudes complexas[5]

$$\hat{a}_k^\dagger := \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{C}_k - i\frac{\hat{\Pi}_k}{\omega_k}\right), \tag{2.57a}$$

$$\hat{a}_k := \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{C}_k + i\frac{\hat{\Pi}_k}{\omega_k}\right), \tag{2.57b}$$

visando a simplificação da descrição, com $\hat{a}_k^\dagger$ e $\hat{a}_k$ satisfazendo as relações de comutação

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}, \qquad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger] = 0.$$

Em álgebra linear e na mecânica quântica, $\hat{a}_k^\dagger$ e $\hat{a}_k$ são chamados operadores de criação e aniquilação, respectivamente.

Escrevendo $\hat{C}_k$ e $\hat{\Pi}_k$ em termos dessas variáveis,

$$\hat{C}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \left(\hat{a}_k + \hat{a}_k^\dagger\right), \tag{2.58a}$$

$$\hat{\Pi}_k = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \left(\hat{a}_k - \hat{a}_k^\dagger\right). \tag{2.58b}$$

Inserindo-os no hamiltoniano do campo, Eq. (2.51), após algumas simplificações, obtém-se

$$H_R = \sum_k \hbar\omega_k \left(\frac{1}{2} + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k\right), \tag{2.59}$$

usando o fato de que $\hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger = 1 + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$.

O termo

$$\sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2},$$

presente em (2.59), consiste da soma de todos os pontos-zero de energia correspondentes a cada modo de campo. Dado que o campo eletromagnético constitui-se de infinitos modos, este termo naturalmente diverge. Entretanto, lançando mão da teoria de renormalização, e tendo em vista que não há qualquer operador envolvido, é possível subtraí-lo da relação.[6] [44]

Substituindo os resultados na Eq. (2.52), a energia do sistema quantizado é

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\left[\hat{\boldsymbol{p}}_j - q_j \hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_j, t)\right]^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k\neq j}^{\mathcal{N}} V_{j,k}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k) + \sum_k \hbar\omega_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \tag{2.60}$$

[5] Esta etapa é, por vezes, referida na literatura como "segunda quantização", ainda que não introduza nenhum nível de quantização adicional, consistindo apenas de uma transformação linear. Todavia, é de se notar a existência da segunda quantização no contexto da física de partículas, referente à quantização da função de onda, a qual é designada pela mesma nomenclatura.

[6] Salienta-se que a presença deste termo reflete em consequências observáveis, como é o caso do Efeito Casimir.

2.1.3 Interação Radiação-Matéria

A fim de obter o modelo de Jaynes-Cummings, assume-se que em (2.60) há apenas duas partículas interagentes, uma com carga negativa e a outra com carga positiva, ambas com $|q| = e$, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_p - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_p\|} + \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}} \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}} \hat{a}_{\boldsymbol{k}} \tag{2.61}$$

onde

$$\hat{H}_e := \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_e^2}{2m_e} - \frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_e, t) \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_e + \frac{e^2 \hat{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}_e, t)}{2m_e} \tag{2.62}$$

e

$$\hat{H}_p := \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_p^2}{2m_p} + \frac{e}{m_p}\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_p, t) \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_p + \frac{e^2 \hat{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}_p, t)}{2m_p}. \tag{2.63}$$

Escrevendo a posição, a massa e o momento em termos do centro de massa:

$$\hat{\boldsymbol{R}} := \frac{m_e \hat{\boldsymbol{r}}_e + m_p \hat{\boldsymbol{r}}_p}{M} \tag{2.64}$$

com

$$M := m_e + m_p. \tag{2.65}$$

Invertendo a relação (2.64) e usando $\hat{\boldsymbol{r}} = \hat{\boldsymbol{r}}_e - \hat{\boldsymbol{r}}_p$, as posições $\hat{\boldsymbol{r}}_e$ e $\hat{\boldsymbol{r}}_p$ são aproximadamente dadas por

$$\hat{\boldsymbol{r}}_e = \hat{\boldsymbol{R}} + \frac{m_p \hat{\boldsymbol{r}}}{M} \approx \hat{\boldsymbol{R}} + \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right)\hat{\boldsymbol{r}} \tag{2.66}$$

bem como

$$\hat{\boldsymbol{r}}_p = \hat{\boldsymbol{R}} - \frac{m_e \hat{\boldsymbol{r}}}{M} \approx \hat{\boldsymbol{R}} - \frac{m_e}{m_p}\hat{\boldsymbol{r}}, \tag{2.67}$$

ao assumir que $m_p \gg m_e$.

Analogamente, para os momentos do sistema, tem-se

$$\hat{\boldsymbol{P}} := \hat{\boldsymbol{p}}_e + \hat{\boldsymbol{p}}_p \tag{2.68}$$

e

$$\hat{\boldsymbol{p}} := \frac{m_p \hat{\boldsymbol{p}}_e - m_e \hat{\boldsymbol{p}}_e}{M}. \tag{2.69}$$

Este último relacionado ao movimento relativo da massa reduzida μ,

$$\mu := \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}. \tag{2.70}$$

Escrevendo $\hat{\boldsymbol{p}}_e$ e $\hat{\boldsymbol{p}}_p$ em termos dos momentos $\hat{\boldsymbol{p}}$ e $\hat{\boldsymbol{P}}$:

$$\hat{\boldsymbol{p}}_e = \frac{m_e}{M}\hat{\boldsymbol{P}} + \hat{\boldsymbol{p}} \tag{2.71}$$

e

$$\hat{\boldsymbol{p}}_p = \frac{m_p}{M}\hat{\boldsymbol{P}} - \hat{\boldsymbol{p}}. \tag{2.72}$$

Expressando, enfim, o hamiltoniano (2.61) em termos dos resultados obtidos,

$$\begin{aligned}\hat{H} =&\hat{H}_r + \hat{H}_m - e\left[\frac{\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}} + m_p\hat{\boldsymbol{r}}/M, t)}{m_e} + \frac{\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}} - m_e\hat{\boldsymbol{r}}/M, t)}{m_p}\right]\cdot\hat{\boldsymbol{p}} + \\ &+ \frac{(e\hat{\boldsymbol{A}})^2}{2}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{A}}^2(\hat{\boldsymbol{R}} + m_p\hat{\boldsymbol{r}}/M, t)}{m_e} + \frac{\hat{\boldsymbol{A}}^2(\hat{\boldsymbol{R}} - m_e\hat{\boldsymbol{r}}/M, t)}{m_p}\right] + \\ &- \frac{e}{M}\left[\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}} + m_p\hat{\boldsymbol{r}}/M, t) + \hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}} - m_e\hat{\boldsymbol{r}}/M, t)\right],\end{aligned} \tag{2.73}$$

onde

$$\hat{H}_r := \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{k}}\hat{a}_{\boldsymbol{k}} \tag{2.74}$$

e

$$\hat{H}_m := \frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{2M} + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\|\hat{\boldsymbol{r}}\|}. \tag{2.75}$$

Expandindo o potencial vetor em torno de $\hat{\boldsymbol{R}}$ via série de Taylor,

$$\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}} + (m_p/M)\hat{\boldsymbol{r}}) \approx \hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}) + ((m_p/M)\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\hat{\boldsymbol{A}}})\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}) + ... \tag{2.76}$$

Tomando apenas o primeiro termo, é assumido que o potencial vetor não varia apreciavelmente na extensão do átomo, de modo que

$$\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{r}}_p) \approx \hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{r}}_e) \approx \hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}) \tag{2.77}$$

Assim, na aproximação de dipolo, as Eqs. (2.62) e (2.63) tornam-se

$$\hat{H}_e \approx \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_e^2}{2m_e} - \frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}, t)\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_e + \frac{e^2\hat{\boldsymbol{A}}^2(\hat{\boldsymbol{R}}, t)}{2m_e}, \tag{2.78}$$

$$\hat{H}_p \approx \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_p^2}{2m_p} + \frac{e}{m_p}\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}, t)\cdot\hat{\boldsymbol{p}}_p + \frac{e^2\hat{\boldsymbol{A}}^2(\hat{\boldsymbol{R}}, t)}{2m_p} \tag{2.79}$$

e (2.61) reduz-se a

$$\hat{H} \approx \hat{H}_r + \left(\frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{2M} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\|\boldsymbol{r}\|}\right) + \frac{1}{2\mu}\left[\hat{\boldsymbol{p}} + e\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}, t)\right]^2. \tag{2.80}$$

Supondo M grande o suficiente em relação às dimensões do sistema e que, durante a interação, o centro de massa se mantém aproximadamente fixo, obtém-se

$$\hat{H} \approx \hat{H}_r - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\|\boldsymbol{r}\|} + \frac{1}{2\mu}\left[\hat{\boldsymbol{p}} + e\hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{R}}, t)\right]^2. \tag{2.81}$$

É fácil mostrar que, equivalentemente, tanto no contexto clássico quanto quântico, a Eq. (2.81) pode ser escrita como [7]

$$\hat{H} \approx \hat{H}_r + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\|\boldsymbol{r}\|} - e\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\hat{\boldsymbol{E}}(\hat{\boldsymbol{R}}, t) \equiv \hat{H} \tag{2.82}$$

e

$$\hat{H}_m \approx \frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\|\hat{\boldsymbol{r}}\|} =: \hat{H}_a. \tag{2.83}$$

[7] $L' = \frac{\mu\boldsymbol{p}^2}{2} - e\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}, t) - \frac{d}{dt}\left[-e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}, t)\right]$ (Lagrangeana de acoplamento mínimo - caso clássico)

2.1.4 Átomo de Dois Níveis

Nesta seção, os níveis acessíveis de energia do átomo serão restringidos a dois, viz. $|e\rangle$ e $|g\rangle$, com autoenergias $E_e \coloneqq \hbar\omega_e$ e $E_g \coloneqq \hbar\omega_g$, respectivamente, sendo $E_e > E_g$. $|e\rangle$ denota o estado excitado do átomo, enquanto $|g\rangle$ refere-se ao estado fundamental. Um tratamento rigoroso acerca da aproximação de dois níveis (TLA) e de seu regime de validade pode ser encontrado nas refs. [52, 53].

Seja $\hat{\mathcal{O}}$ um operador pertencente ao subespaço atômico. Expandindo-o em termos dos autoestados supracitados,

$$\hat{\mathcal{O}} = \sum_{\sigma,\varsigma=e,g} |\sigma\rangle \langle\sigma| \hat{\mathcal{O}} |\varsigma\rangle \langle\varsigma| , \tag{2.84}$$

de modo que

$$\hat{H}_a = E_e |e\rangle \langle e| + E_g |g\rangle \langle g| \tag{2.85}$$

é o hamiltoniano do átomo na TLA.

$|e\rangle$ e $|g\rangle$ representados na base binária

$$|e\rangle \coloneqq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |g\rangle \coloneqq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{2.86}$$

Representando, assim, $\hat{H}_a$ matricialmente,

$$\hat{H}_a = \begin{pmatrix} \frac{E_e+E_g}{2} + \frac{E_e-E_g}{2} & 0 \\ 0 & \frac{E_e+E_g}{2} - \frac{E_e-E_g}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\left[(E_e+E_g)\mathbb{1} + \hbar\omega_0\hat{\sigma}_z\right], \tag{2.87}$$

onde $\omega_0 \coloneqq \omega_e - \omega_g$, e

$$\hat{\sigma}_z \coloneqq \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.88}$$

é uma das matrizes de Pauli.

Porquanto o termo constante de energia em (2.87) não contribui efetivamente à dinâmica do sistema, podemos suprimi-lo, resultando em

$$\hat{H}_a = \frac{\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z}{2}. \tag{2.89}$$

O operador de dipolo deve ser modificado de tal forma a satisfazer à aproximação de dois níveis realizada na componente do átomo. Naturalmente, segue que

$$e\hat{\boldsymbol{r}} \coloneqq \wp |e\rangle \langle g| + \wp^* |g\rangle \langle e| , \tag{2.90}$$

tendo em vista a paridade da função de onda atômica $\psi_\varsigma(\boldsymbol{r})$ em relação aos estados $|e\rangle$ e $|g\rangle$:

$$e \langle\varsigma| \hat{\boldsymbol{r}} |\varsigma\rangle = e \int d^3r |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \boldsymbol{r} = 0, \qquad \varsigma = \{e, g\} \tag{2.91}$$

para $\wp \coloneqq e \langle e| \hat{\boldsymbol{r}} |g\rangle = (e \langle g| \hat{\boldsymbol{r}} |e\rangle)^*$, i.e., o operador de dipolo tem a função de alterar o estado do átomo, em um mecanismo similar aquele perfeito pelos operadores de criação e aniquilação de fótons no termo de campo, limitado, entretanto, aos dois estados possíveis do átomo.

Empregando, novamente, a representação matricial na base binária (2.86),

$$\hat{\sigma}_- \coloneqq |g\rangle \langle e| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_+ \coloneqq |e\rangle \langle g| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.92}$$

Como resultado

$$e\hat{\boldsymbol{r}} \coloneqq \wp\sigma_+ + \wp^*\sigma_-, \tag{2.93}$$

Dado que

$$\hat{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{R}) = -\sum_k \frac{\hat{\Pi}_k \boldsymbol{u}_k(\boldsymbol{R})}{\sqrt{\varepsilon_0}}, \qquad \boldsymbol{u}_k \in \mathbb{R}, \tag{2.94}$$

no calibre de Coulomb[8], a substituição de (2.58b) produz

$$\hat{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{R}) = i\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0}} \sum_k \sqrt{\omega_k} \left(\hat{a}_k - \hat{a}_k^\dagger\right) \boldsymbol{u}_k(\boldsymbol{R}), \tag{2.95}$$

Como uma etapa adicional de simplificação, supõe-se que a transição atômica esteja associada a certa frequência de luz monocromática, modelada, de modo aproximado, por meio da omissão do somatório nas Eqs. (2.75) e (2.95). Consequentemente

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &\coloneqq -\left(\wp\sigma_+ + \wp^*\sigma_-\right) \cdot \hat{\boldsymbol{E}}(\hat{\boldsymbol{R}}) && (2.96)\\ &= -i\mathcal{E}\left(\wp\sigma_+ + \wp^*\sigma_-\right) \cdot \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}) \left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) && (2.97)\\ &= -i\hbar\gamma_1 \left(\hat{\sigma}_+ e^{i\phi} + \hat{\sigma}_- e^{-i\phi}\right) \left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) && (2.98) \end{aligned}$$

onde[9]

$$\mathcal{E} \coloneqq \sqrt{\frac{\hbar\omega}{\varepsilon_0 V}} \tag{2.99}$$

por vezes referido como campo elétrico de vácuo, e

$$\gamma_1 \coloneqq \frac{|\wp \cdot \boldsymbol{u}|}{\hbar}\mathcal{E}, \tag{2.100}$$

dita frequência de Rabi no vácuo.

Fazendo $\phi = \pi/2$ na Eq. (2.98),[10]

$$\hat{H}_{int} = \hbar\gamma_1 \left(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-\right) \left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right), \tag{2.101}$$

e o hamiltoniano total do sistema

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega_0\sigma_z}{2} + \hbar\gamma_1 \left(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-\right) \left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right). \tag{2.102}$$

2.1.5 Aproximação de Onda Girante (RWA)

Seja

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \tag{2.103}$$

com

$$\hat{H}_0 \coloneqq \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega_0\sigma_z}{2} \tag{2.104}$$

[8] $\hat{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r})$

[9] Nesta etapa, o termo de normalização do ressonador foi abstraído da função de modo.

[10] Implementado fisicamente por meio das zonas de Ramsey.

e

$$\hat{H}_I \coloneqq \hbar\gamma_1 \left(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-\right)\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) \tag{2.105}$$

o hamiltoniano (2.102) na representação de interação. Resolvendo a sua dinâmica, encontramos que

$$\hat{\mathcal{U}}_0^\dagger(t,t_0)\hat{H}_I\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) = \hbar\gamma_1\Big[\hat{a}\hat{\sigma}_- e^{-i(\omega+\omega_0)(t-t_0)} + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+ e^{i(\omega+\omega_0)(t-t_0)} + \tag{2.106}$$

$$+\hat{a}\hat{\sigma}_+ e^{i(\omega_0-\omega)(t-t_0)} + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- e^{-i(\omega_0-\omega)(t-t_0)}\Big], \tag{2.107}$$

com

$$\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) \coloneqq e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}}. \tag{2.108}$$

A Eq. (2.107) consta de dois termos que oscilam rapidamente no tempo ($\hat{a}\hat{\sigma}_-$ e $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+$), enquanto os outros dois ($\hat{a}\hat{\sigma}_+$ e $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-$) variam lentamente. A RWA consiste em desprezar os chamados termos contragirantes do modelo, na condição de que $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0 + \omega$, i.e., implicando em um regime de quase-ressonância. Um argumento conceitual usualmente empregado na literatura refere-se ao fato de que os termos contragirantes violam o princípio de conservação de energia: ora destruindo um fóton e levando o átomo excitado para o estado fundamental, ora criando um fóton e simultaneamente excitando o átomo. Ainda que intuitivamente compreensível, não é, contudo, uma justificativa plausível.

Nesta aproximação, a Eq. (2.102) converte-se diretamente no hamiltoniano de Jaynes-Cummings [54]:

$$\hat{H}_{JC} \coloneqq \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{\hbar\omega_0\sigma_z}{2} + \hbar\gamma_1\left(\hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right). \tag{2.109}$$

2.1.6 Aparato experimental

Dada a variedade de fenômenos associados ao MJC, grandes esforços foram destinados a tornar os experimentos cada vez mais próximos da versão teórica e idealizada do modelo, demandando certo tempo de maturação tecnológica para o avanço neste campo. Particularmente, em 1996, pesquisadores da École Normale Supérieure de Paris lograram êxito ao observar diretamente o fenômeno de decoerência [55], no que ficou conhecido como "Experimento de Paris" - sendo este, possivelmente, o seu resultado prático mais célebre. Um desenho esquemático do arranjo utilizado neste experimento pode ser visto na Fig. 2.1. A seguir, serão apresentados sucintamente alguns dos elementos utilizados na eletrodinâmica quântica de cavidades.

Átomos de Rydberg

Átomos de Rydberg são, em primeira análise, átomos que possuem elevado número quântico principal, geralmente pertencentes ao grupo 1A. Do ponto de vista da mecânica clássica, pode-se dizer que já há continuidade no espectro atômico para $n \geq 9$ [56], sendo este, portanto, um valor grande de n. Tais átomos caracterizam-se, sobretudo, por terem propriedades "exacerbadas", encontrando aplicações nos mais diversos ramos da Física. Por exemplo, seu elevado número quântico principal auxilia na investigação do princípio de correspondência, fornecendo informações relevantes ao estudo do limite clássico; além disso, suas grandes dimensões[11] tornam profícuas as incursões no âmbito da interação entre radiação e matéria,

[11] O raio da órbita de Bohr de um átomo de Rydberg no estado $n = 110$ é de aproximadamente $6,4 \cdot 10^{-7}$m, i.e., consideravelmente próximo ao tamanho macroscópico. [57]

dado que possuem um grande momento de dipolo, revelando-se, portanto, extremamente sensíveis a perturbações de natureza eletromagnética, funcionando, a grosso modo, como grandes "antenas" [58]. Na espectroscopia, são conhecidos por proporcionarem medidas de alta precisão. Em experimentos de colisão, suas seções transversais de choque comumente apresentam grande anisotropia [59].

Nesses átomos, o elétron de valência é particularmente influenciado pela carga positiva do "caroço" iônico [60], e não pela sua estrutura: dado o seu distanciamento em relação ao núcleo e aos demais elétrons, o potencial sentido é, essencialmente, aquele devido ao núcleo de carga Z blindado por $Z-1$ elétrons, comportando-se assim aproximadamente como um átomo de hidrogênio, cuja energia de ligação é

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2},$$

onde $Ry = 13,60569251(69)$ eV [61] é a constante de Rydberg. Para fins de comparação, nos átomos de Rydberg alcalinos, a energia será

$$E_{nl} = -\frac{R'_y}{n-\delta_l} = -\frac{R'_y}{n^{*2}},$$

sendo R'_y a constante de Rydberg considerando a massa reduzida do elétron, $n^* = n - \delta_l$ o número quântico efetivo, e δ_l o defeito quântico.

Os átomos de Rydberg em que os números quânticos orbital, l, e magnético, m, são máximos ($l = |m| = n-1$) são ditos estarem em "estado circular"[12], decaindo apenas para o estado menos excitado mais próximo, via transição na faixa de microondas, o que os torna potencialmente interessante no caso da TLA. Não obstante, distinguem-se por possuírem tempos de vida extremamente elevados: cerca de 30ms para $n = 50$, em contraposição aos cerca de 10^{-8}s de um átomo comum [58].

Normalmente, os átomos de Rydberg são produzidos em um feixe atômico ou célula de vapor. Estados circulares são obtidos por meio de um processo denominado "circularização", não sendo possível obtê-los diretamente por excitação via laser. As técnicas comumente empregadas são as de "campo cruzado" [62], de "passagem adiabática rápida" (ARP) [59], ou variantes destas [63].

Cavidades supercondutoras

Tipicamente, as cavidades utilizadas em experimentos de eletrodinâmica quântica são ressonadores ópticos abertos de Fabry-Perot, constituídas de dois espelhos esféricos de nióbio altamente polidos e dispostos frontalmente, um em relação ao outro, separados por alguns milímetros. O tempo de vida médio nessas cavidades é de 1 a 130 ms para o fóton [64] (muito superior ao tempo de interação átomo-cavidade, da ordem de alguns μs). Para obter estes valores, é comum que o espaço aberto entre os espelhos da cavidade óptica seja circundado com um anel de alumínio, de modo que este retorne os fótons espalhados (em decorrência de imperfeições nas superfícies dos espelhos) novamente ao modo, por meio de sua reflexão, incrementando assim o tempo de vida em aproximadamente uma ordem de magnitude [65].

Os espelhos da cavidade são resfriados a temperaturas inferiores a 1 K, visando à supressão de fótons térmicos, tornando a cavidade supercondutora e aumentando a sua refletividade. Nessas condições, quando em equilíbrio, o modo de cavidade contém cerca de 0,6 fótons térmicos, os quais podem ser removidos no início de cada experimento enviando-se alguns pulsos de átomos, preparados no estado fundamental, a fim de que possam absorvê-los [66].

[12] A terminologia refere-se ao fato de que no limite clássico tais estados descrevem um elétron em uma órbita circular. [59]

Zonas de Ramsey

As zonas de Ramsey são cavidades de microondas de baixo fator de qualidade ($Q \sim 10^3$), dispostas separadamente, onde são injetados campos clássicos [67]. Tais cavidades contem um número médio de fótons da ordem da unidade e são mantidas a temperaturas inferiores a 1 K [68]. O método designado por "interferometria de Ramsey" ou "método das franjas de Ramsey" é extensamente aplicado, por exemplo, à precisa determinação de frequência de relógios atômicos, e consiste tão somente em promover a interação dos átomos com estes campos. Supondo que um certo átomo de dois níveis seja preparado no estado $|\psi\rangle = |e\rangle$, e tanto a velocidade atômica quanto a intensidade do campo sejam ajustadas de modo a promover um pulso de $\pi/2$, tem-se que, ao atravessar a primeira zona de Ramsey, o estado se modifica de acordo com

$$|\psi\rangle = \frac{|e\rangle + |g\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Já na segunda zona de Ramsey, procede que

$$|\psi\rangle = \frac{|g\rangle - |e\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Assim, entre os dois interferômetros, o átomo evolui livremente, estando o estado sujeito à aquisição de uma fase condicionada ao tempo de voo. Genericamente, no instante imediato à entrada na segunda zona de Ramsey, o estado atômico tem a forma

$$|\psi\rangle = \frac{e^{i\theta}\,|e\rangle + |g\rangle}{\sqrt{2}}$$

e, após tê-lo feito,

$$|\psi\rangle = e^{i\theta/2}\left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|e\rangle + i\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|g\rangle\right].$$

Consequentemente, a probabilidade de detecção do átomo após a segunda zona nos estados $|e\rangle$ ou $|g\rangle$ depende da defasagem θ contraída. A inclusão de uma cavidade com campo quântico entre as duas zonas de Ramsey fará com que padrões distintos de interferência sejam produzidos, a depender do "caminho" quântico assumido pelo átomo. [69]

Detectores seletivos

São empregados na medição do estado atômico. Constituem-se de duas placas metálicas onde se aplica um campo elétrico destinado à ionização do átomo. No caso em que apenas dois estados atômicos são possíveis (excitado ou fundamental), são utilizados dois detectores D_1 e D_2. A D_1 é aplicado um campo elétrico que permite a ionização do átomo quando este se encontrar no estado excitado, sendo, entretanto, insuficiente para ionizá-lo caso esteja no estado fundamental. Arranjado em sequência, encontra-se o segundo detector, D_2, em que um campo elétrico mais intenso, capaz de promover a ionização do átomo que se encontre no estado fundamental, é aplicado.

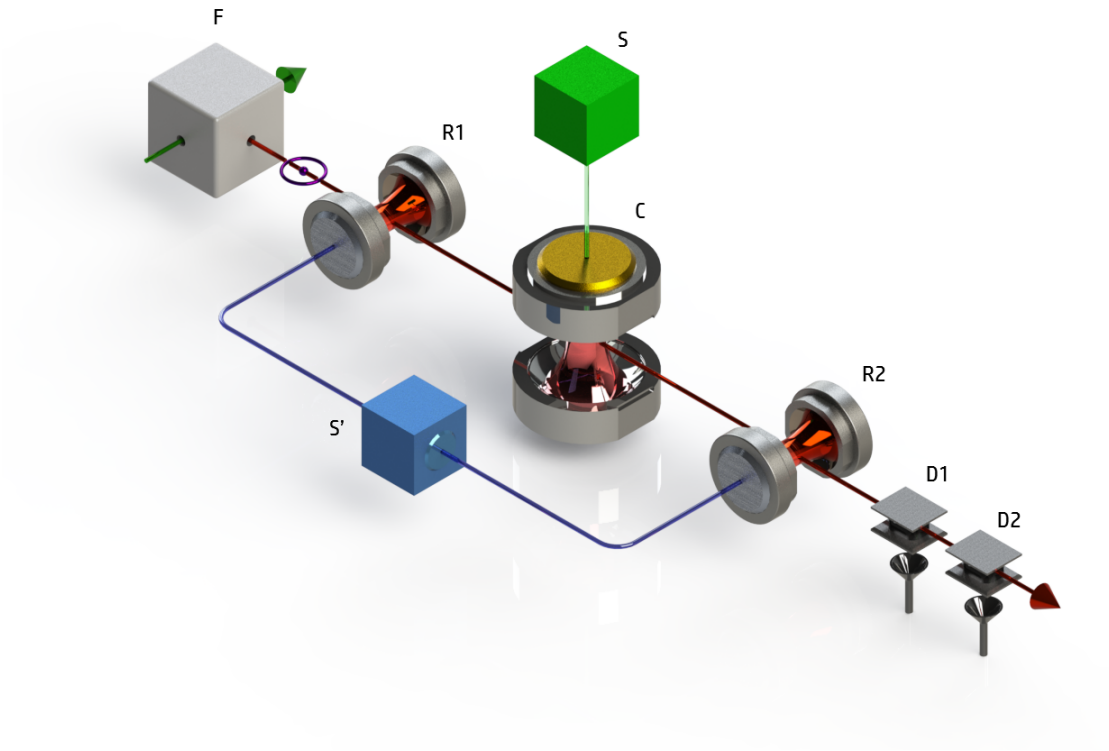

Figura 2.1: Representação esquemática do arranjo utilizado no experimento de Paris. Inicialmente, os átomos saem do forno e são submetidos a um seletor de velocidades e excitação via laser. Em seguida, atravessam, sucessivamente, a primeira zona de Ramsey ($R1$), o ressonador óptico (C) e a segunda zona de Ramsey ($R2$). As fontes S e S' realizam a injeção dos campos nas cavidades. Ao final do processo, os átomos passam pelos detectores iônicos $D1$ e $D2$. Todos os elementos encontram-se fixados a uma placa mantida a uma temperatura de aproximadamente $0,6\ K$, no interior de um criostato.

2.2 Termos Adicionais

2.2.1 Limite Dispersivo

O limite dispersivo é uma variação da dinâmica do modelo de Jaynes-Cummings onde a dessintonia, $\delta := \omega_0 - \omega$, é grande o suficiente para impedir que aconteçam transições atômicas diretas [70]. Neste regime, o efeito da interação entre átomo e campo consiste de deslocar os níveis de energia do hamiltoniano livre (2.104), mantendo constantes os autoestados [68]. Em suma [71],

$$\gamma_1 \ll |\omega_0 - \omega| \ll \omega_0 + \omega, \tag{2.110}$$

em que a primeira desigualdade diz respeito ao limite dispersivo, enquanto a segunda foi usada na obtenção do modelo de Jaynes-Cummings na RWA.

Considere

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \tag{2.111}$$

com H_0 dado pela Eq. (2.104) e

$$V \coloneqq \hbar\gamma_1 \left(\hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right). \tag{2.112}$$

Seguindo [70], valendo-se novamente da representação de interação (RI),

$$\hat{H}_I(t) \coloneqq \hbar\gamma_1 \left(\hat{a}\hat{\sigma}_+ e^{i\delta(t-t_0)} + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- e^{-i\delta(t-t_0)}\right), \tag{2.113}$$

sendo o operador de evolução temporal $\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0)$ definido tal como na Eq. (2.108). O vetor de estado na RI é da forma

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathcal{U}_0^\dagger(t,t_0)\,|\psi_S(t)\rangle\,, \tag{2.114}$$

onde $|\psi_S(t)\rangle$ é o vetor de estado na representação de Schrödinger (RS). A equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita então como

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_I(t)\,|\psi_I(t)\rangle\,, \tag{2.115}$$

cuja solução formal é [72]

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{\mathcal{T}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dt'\hat{H}_I(t')}\,|\psi_I(t_0)\rangle\,, \tag{2.116}$$

onde $\hat{\mathcal{T}}$ é o operador de ordenamento temporal.

Procedendo com a expansão perturbativa, em primeira ordem, temos

$$-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dt'\hat{H}_I(t') = -\frac{\gamma_1}{\delta}\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+\left(e^{i\delta t}-1\right) - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\left(e^{-i\delta t}-1\right)\right], \tag{2.117}$$

fazendo $t_0 = 0$. Da mesma forma, para a segunda ordem,

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2\hbar^2}\hat{\mathcal{T}}\left[\int_0^t dt'\int_0^t dt''\hat{H}_I(t')\hat{H}_I(t'')\right] = &-\frac{\gamma_1^2}{i\delta}\left\{\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\,|g\rangle\langle g|\,(1-e^{-i\delta t}) + \hat{a}\hat{a}^\dagger\,|e\rangle\langle e|\,(1-e^{i\delta t})\right]t + \right.\\ &\left. + \int_0^t dt'\left[(\hat{a}\hat{\sigma}_+)^2\left(e^{i2\delta t'}-e^{i\delta t'}\right) + \left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right)^2\left(e^{-i\delta t'}-e^{-i2\delta t'}\right)\right]\right\}.\end{aligned} \tag{2.118}$$

Verifica-se que cada ordem introduz, a partir da integração, uma potência γ_1/δ, fazendo com que os termos de ordem mais alta se tornem cada vez menos significativos no regime de grande dessintonia. Truncando a série na segunda ordem,

$$\hat{\mathcal{T}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dt'\hat{H}_I(t')} \approx \mathbb{1} - \frac{\gamma_1}{\delta}\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+\left(e^{i\delta t}-1\right) - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\left(e^{-i\delta t}-1\right)\right] - \frac{i\gamma_1^2 t}{\delta}\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] \tag{2.119}$$

Restringindo a condição (2.110) ao caso em que $\langle\hat{a}\hat{\sigma}_+\rangle \approx \sqrt{\hat{a}\hat{a}^\dagger\,|e\rangle\langle e|}$ e

$$\left|\gamma_1\sqrt{\hat{a}\hat{a}^\dagger\,|e\rangle\langle e|}\right| \ll \delta,$$

i.e., a média de excitações do sistema não seja grande,

$$\left\langle\frac{\gamma_1}{\delta}\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+\left(e^{i\delta t}-1\right) - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\left(e^{-i\delta t}-1\right)\right]\right\rangle = 0, \tag{2.120}$$

e o hamiltoniano efetivo na interação dispersiva é da forma

$$\hat{H}_{ef} \coloneqq \frac{\hbar\gamma_1^2}{\delta}\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] = \hbar\gamma_2\left(|e\rangle\langle e| + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z\right), \tag{2.121}$$

onde $\gamma_2 \coloneqq \gamma_1^2/\delta$.

2.2.2 Meio Kerr

A invenção do laser, em 1960, possibilitou grandes avanços na compreensão da estrutura da matéria e dos mais variados fenômenos físicos, estabelecendo um terreno fértil para o surgimento de diversas linhas de pesquisa. Dentre estas, a óptica não linear (ONL), que trata essencialmente do estudo de fenômenos procedentes da modificação de propriedades ópticas de sistemas materiais quando na presença de luz suficientemente intensa para promovê-las. Com efeito, o marco inicial da pesquisa em ONL é assumido como sendo a descoberta da geração do segundo harmônico, por Franken e colaboradores, em 1961 [73].

O termo "efeito Kerr" é usado para designar situações em que o índice de refração, experimentado por um feixe luminoso em propagação, é modificado pelo próprio campo elétrico. Distinguem-se dois contextos: quando um campo elétrico estático é utilizado na alteração do índice ao longo do modulador, este é denominado efeito Kerr DC; em contrapartida, se o feixe óptico propagando-se a certa frequência e intensidade modifica o índice de refração, quer em seu próprio comprimento de onda, quer em outro, designa-se por efeito Kerr óptico[13] (ou AC) [74]. De modo aproximado, tais situações são descritas a partir da expansão do vetor de polarização em uma série de potências do campo elétrico, onde $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$, $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$, ..., $\overleftrightarrow{\chi}^{(n)}$ correspondem ao grau de não linearidade da resposta do meio material ao campo aplicado [75]. Assim, considere a polarização

$$\boldsymbol{P} \coloneqq \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(1)} : \boldsymbol{E} + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} : \boldsymbol{EE} + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} : \boldsymbol{EEE} + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(4)} : \boldsymbol{EEEE} + \ldots, \tag{2.122}$$

onde explicita-se a natureza tensorial da susceptibilidade de um meio anisotrópico, comumente observada em vários tipos de cristais[14]. A i-ésima componente da polarização pode ser escrita como

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3} \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \ldots \tag{2.123}$$

com o índice fixo $i = 1, 2, 3$.

A depender do processo não linear de interesse, a expressão de (2.122) poderá ser consideravelmente simplificada. Ainda que os processos associados à susceptibilidade de segunda ordem sejam os mais intensos, estes encontram-se restritos a uma classe muito específica de materiais: os que exibem simetria de inversão [75]. Na ausência dessa simetria, $\chi^{(2n)} = 0$. Desse modo, em materiais que exibem efeito Kerr não negligenciável, $\chi^{(3)}$ é o termo de maior relevância.

Supondo um campo externo incidente

$$\boldsymbol{E} \equiv \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t), \tag{2.124}$$

a polarização em um meio isotrópico é, aproximadamente,

$$\boldsymbol{P} \approx \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)} |\boldsymbol{E}_0|^2\right) \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t) =: \left(\chi_L + \chi_{NL}\right) \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t), \tag{2.125}$$

Distinguindo-se, assim, a susceptibilidade total em duas contribuições. Os termos com $n > 3$ e $\chi^{(2)}$ foram desprezados, este último em razão da simetria de inversão do efeito Kerr. [77]

[13] Mais especificamente, se a modificação do índice de refração se dá no próprio comprimento de onda do feixe em propagação, este fenômeno é conhecido como "automodulação de fase" (SPM). Por outro lado, a modificação do índice em outro comprimento de onda é também chamada "modulação de fase cruzada" (XPM).

[14] Como hipótese simplificadora, é assumido que $\chi \approx \chi(\boldsymbol{E})$. A fraca dependência do campo na susceptibilidade é válida sobretudo em meios aproximadamente diáfanos. [76]

fornece uma "receita" para a determinação do prefator da polarização induzida em fenômenos não lineares típicos, de acordo com a ordem da susceptibilidade e das possibilidades de permutações distintas entre as frequências envolvidas[15].

Dado que

$$n \equiv \sqrt{1+\chi} \approx n_0 \left[1 + \frac{1}{n_0^2}\left(\frac{3\chi^{(3)}}{4}\right)\right], \tag{2.126}$$

é o índice de refração, e

$$n_0 \coloneqq \sqrt{1+\chi^{(1)}}, \tag{2.127}$$

o índice de refração linear, expandindo em termos da série de Taylor na condição de que

$$\chi^{(3)}|\boldsymbol{E}_0|^2 \ll n_0, \tag{2.128}$$

o índice passa, então, a depender da intensidade I:

$$n = n_0 + n_2 I, \tag{2.129}$$

Ao incidir uma luz ordinária sobre um material transparente, por exemplo, a intensidade do campo de radiação é muito inferior àquela apresentada pelo campo interatômico, de modo que a incidência luminosa opera uma fraca perturbação sobre as cargas do meio, as quais respondem aproximadamente como osciladores harmônicos. Neste cenário, a polarização induzida, P, responde linearmente ao campo elétrico aplicado. Contudo, ao se incidir um potente feixe luminoso (como são os lasers) neste mesmo material, a intensidade do campo de radiação faz-se comparável à do campo interatômico, de modo tal que as cargas do meio respondem anarmonicamente, resultando na indução de uma polarização não linear em função da amplitude do campo e, por conseguinte, mudanças no padrão de propagação das ondas no meio. Conforme descrito em [78], o oscilador quártico

$$H_q \coloneqq \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\boldsymbol{r}^2 + \tilde{\lambda}\frac{m}{k}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\boldsymbol{r}^2\right)^2, \tag{2.130}$$

é uma boa aproximação para o campo eletromagnético em um meio Kerr [79], onde, no hamiltoniano clássico (2.130): ω é a frequência natural do oscilador; $\boldsymbol{r}$, a posição da partícula; $\boldsymbol{p}$, o momento; e $\tilde{\lambda}$, o parâmetro de não linearidade. Em um procedimento análogo ao realizado na seç. 2.1, podemos obter a versão quantizada da Eq. (2.130) para um único modo de campo:

$$\hat{H}_q \coloneqq \hbar\tilde{\omega}\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\lambda(\hat{a}^\dagger)^2\hat{a}^2 \tag{2.131}$$

$$= \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\lambda(\hat{a}^\dagger\hat{a})^2, \tag{2.132}$$

onde utilizou-se de $\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = 1$, com $\omega \equiv \tilde{\omega} - \lambda\hbar$. O parâmetro de anarmonicidade λ é real e proporcional à susceptibilidade não linear de terceira ordem do campo elétrico, de modo que o índice de refração do meio é dependente da intensidade de incidência do feixe de luz [80].

Há alguns anos, as aplicações práticas do efeito Kerr eletro-óptico em dispositivos fotônicos como moduladores ópto-elétricos [81, 73], lentes de travamento de modos (autofocalização)

[15] Sucintamente, seja o prefator $K(-\omega_\sigma;\omega_1,...,\omega_n) \equiv 2^{\varpi+\varrho-\varsigma}\Theta$, $-\omega_\sigma \equiv \sum_{i=1}^n \omega_i$, onde
Θ é o número de permutações distintas das n frequências do sistema;
ς é a ordem da não linearidade;
ϱ é o número de frequências angulares ω_k nulas;
$\varpi = 1$ se $\omega_\sigma \neq 0$, e nulo, cc.
Para o efeito Kerr óptico, $K(-\omega;\omega,-\omega,\omega) = 3/4$

[82] e lasers de pulso ultracurtos [83] era restringida, sobretudo, em razão dos índices de refração não lineares demasiadamente pequenos apresentados pelos materiais. Todavia, com os avanços tecnológicos da última década, tem-se realizado os chamados "efeitos eletro-ópticos gigantes" [84, 85, 86]. Em um dos primeiros trabalhos nesta linha, Mohaprata *et al.* [87] demonstraram, empregando estados escuros polarizáveis, a ocorrência de elevada não linearidade Kerr em meios de estado escuro. Posteriormente, Zhang *et al.* [88] mostraram que poucas camadas de grafeno, quando submetidas a forte iluminação laser, exibem um aumento em sua transmitância, bem como um deslocamento de fase não linear, em um experimento onde se observou um enorme índice de refração não linear neste material[16] ($n \approx 10^{-7}\ cm^2/W$), sugerindo sua potencial aplicabilidade na fotônica não linear. Métodos mais recentes, destinados a promover a amplificação de pulsos laser ultracurtos por meio do fenômeno de "instabilidade Kerr" [89], conseguem não linearidades 100 vezes mais fortes usando grafeno ou vidros de calcogênios [90].

[16] Água: $n \approx 4.1 \cdot 10^{-16}\ cm^2/W$
Cristais de Germânio: $n \approx 9.9 \cdot 10^{-14}\ cm^2/W$
Nanopartícula de CS 3-68 (vidro): $n \approx 2.3 \cdot 10^{-10}\ cm^2/W$

Capítulo 3

Igualdade de Jarzynski

Conforme enunciado por Crooks [30], há, atualmente, poucas relações conhecidas no campo da dinâmica estatística que são válidas na descrição de sistemas operando arbitrariamente fora da condição de equilíbrio. Dentre elas, a igualdade de Jarzynski (IJ) [28] apresenta-se como uma das mais recentes descobertas, no âmbito de formulações genéricas em física estatística, e permite relacionar a diferença de energia livre de Helmholtz entre duas configurações de equilíbrio de um dado sistema às medidas da quantidade de trabalho fora do equilíbrio de um ensemble despendida na alteração do estado, assumindo-se um tempo finito para tal realização. A IJ é matematicamente expressa por

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta A}, \tag{3.1}$$

onde $\beta \coloneqq 1/(k_B T)$ é o beta termodinâmico, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do banho térmico ao qual o sistema se encontra acoplado, e $\langle \ \cdot \ \rangle$ denota a média sobre um ensemble estatístico de realizações de um mesmo processo termodinâmico. A transformação que conduz o sistema de seu estado inicial ao final deve ser do tipo isotérmica, de modo que a variação da energia livre de Helmholtz encontre-se diretamente relacionada ao trabalho total realizado sobre o sistema.

Com efeito, dada a eq. (3.1), é possível obter a segunda lei da termodinâmica partindo do teorema da desigualdade de Jensen para funções convexas [91].

Teorema. *Seja $\varphi : (a, b) \to \mathbb{R}$ uma função duas vezes diferenciável que verifique $\ddot{\varphi} \geq 0$ em todo o intervalo. Se $x_1, x_2, ...x_n \in (a, b)$ e $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_n$ são números reais positivos tais que $\sum_{i=1}^{n} \phi_i = 1$, então*

$$\varphi \left(\sum_{i=1}^{n} \phi_i x_i \right) \leq \sum_{i=1}^{n} \phi_i \varphi(x_i) \tag{3.2}$$

Assim,

$$e^{-\beta \langle W \rangle} \leq \langle e^{-\beta W} \rangle. \tag{3.3}$$

Substituindo (3.1) em (3.3), produz-se

$$\langle W \rangle \geq \Delta A, \tag{3.4}$$

que é, propriamente, a segunda lei expressa em termos da energia livre, com sua natureza estatística evidenciada. Todavia, o emprego da eq. (3.4) como um método para a determinação da energia livre do sistema em função do trabalho por ele realizado é um tanto limitado: ou

lida-se com processos reversíveis, conservando, assim, a igualdade (neste caso, para um dado sistema, apenas um processo conectando seus estados inicial e final atenderia à condição); ou obtém-se, tão somente, um limite superior para o valor de ΔA. A eq. (3.1), por sua vez, prevê a utilização da parcela irreversível do trabalho para o cálculo da energia livre, de modo a tornar viável realizações que extrapolem as, até então, restritivas condições de equilíbrio pertinentes aos estados, originando, pois, uma "física estatística de processos" [92].

Nesse contexto, a IJ se mostra uma ferramenta valiosa do ponto de vista teórico, particularmente útil na compreensão da dinâmica microscópica e de propriedades de flutuação correlatas a sistemas físicos fora do equilíbrio que possam ser descritos em termos da mecânica clássica [31, 93, 94, 95], além de refletir em virtuais aplicações nos domínios experimental [40, 96, 97] e computacional [98, 99].

3.1 Demonstração

Classicamente, a validade da IJ já foi provada pelo próprio Jarzynski [27, 28]. Neste caso, é assumido que o hamiltoniano do sistema dependa explicitamente de um certo parâmetro de controle $\lambda(t)$. Em $t = t_0$, $\lambda(t_0) = \lambda_A$ é constante, enquanto decorre o seu contato com o reservatório térmico (termalização), a temperatura T. No intervalo $]\, t_0, t_f\, [$, procede-se com o desacoplamento entre o sistema e o reservatório, sendo o valor de controle, então, modificado de acordo com certo protocolo[1] $\lambda(t)$. Em $t = t_f$, espera-se que o trabalho tenha sido totalmente executado e, consequentemente, $\lambda(t_f) = \lambda_B$.

Seja $\vec{\varsigma} \coloneqq (\vec{q}, \vec{p})$ um ponto no espaço de fase clássico do sistema e $H(\vec{\varsigma}, \lambda)$ o hamiltoniano. O estado inicial, em equilíbrio, pode ser preparado fixando $\lambda(t_0) = \lambda_A$ e T, por meio do reservatório. A densidade inicial do espaço de fase $\rho(\vec{\varsigma}, t)$ é fornecida de acordo com a distribuição térmica

$$\rho(\vec{\varsigma}, t_0) \coloneqq \frac{e^{-\beta H(\vec{\varsigma}, \lambda_A)}}{Z(t_0)}, \tag{3.5}$$

onde

$$Z(t_0) \coloneqq \int d\vec{\varsigma} e^{-\beta H(\vec{\varsigma}, \lambda_A)} \tag{3.6}$$

é a função de partição em $t = t_0$.

O determinismo na evolução temporal do sistema implica na impossibilidade do cruzamento de trajetórias no espaço de fase, de modo que é possível definir de modo unívoco uma função de trabalho acumulado tal que

$$W_{A\to B}(\vec{\varsigma}, t) \coloneqq H(\vec{\varsigma}, \lambda(t)) - H(\vec{\varsigma}, \lambda_A), \tag{3.7}$$

valendo, no curso do protocolo, a dinâmica Liouvilliana:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left\{\rho, H(\vec{\varsigma}, \lambda(t))\right\}_P. \tag{3.8}$$

(3.7) é, claramente, a variação da energia interna; todavia, estando o sistema termicamente isolado, este termo pode ser identificado como o trabalho realizado, via primeira lei da termodinâmica. Assim, a média no ensemble $\langle e^{-\beta W_{A\to B}} \rangle$ é obtida a partir de

$$\langle e^{-\beta W_{A\to B}} \rangle = \int d\vec{\varsigma} \rho(\vec{\varsigma}, t_f) e^{-\beta H(\vec{\varsigma}, \lambda_B)} \tag{3.9}$$

[1] Do qual a igualdade independe, requerendo-se apenas que sempre se utilize do mesmo protocolo para todo o ensemble.

Do teorema de Liouville, a função densidade de probabilidade no espaço de fase é constante ao longo de qualquer trajetória (analogamente ao fluxo de um fluido incompressível), por conseguinte, $\rho(\vec{\zeta}, t) = \rho(\vec{\zeta}, t_0)$ e

$$\rho(\vec{\zeta}, t)e^{-\beta W_{A\to B}(\vec{\zeta},t)} = \frac{e^{-\beta H(\vec{\zeta},\lambda(t))}}{Z(t_0)}. \tag{3.10}$$

Substituindo o resultado (3.10) na Eq. (3.9),

$$\langle e^{-\beta W_{A\to B}} \rangle = \int d\vec{\zeta}\rho(\vec{\zeta}, t_f)e^{-\beta H(\vec{\zeta},\lambda_B)} = \frac{Z(t_f)}{Z(t_0)}. \tag{3.11}$$

Seguindo [100], sugere-se, por argumentos heurísticos, que a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica corresponda a

$$A = A(T, V, N) \to -\frac{1}{\beta}\ln Z(T, V, N), \tag{3.12}$$

onde A é a energia livre de Helmholtz, T, a temperatura, V, o volume, N, o número de partículas, e $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, a função de partição para os j estados microscópicos do sistema. Mais precisamente, a conexão pode ser definida por meio do limite

$$-\beta a(T, v) = \lim_{V,N\to\infty;\frac{V}{N}} \frac{1}{N}\ln Z(T, V, N). \tag{3.13}$$

Desta forma, a diferença de energia livre, ΔA, será fornecida por

$$\Delta A \coloneqq -\frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{Z(t_f;\lambda_B)}{Z(t_0;\lambda_A)}\right). \tag{3.14}$$

De modo que a Eq. (3.11) pode ser reescrita na forma

$$\langle e^{-\beta W_{A\to B}} \rangle = e^{-\beta\Delta A}. \tag{3.15}$$

A extensão deste resultado para a mecânica quântica é direto, q.v. [101, 50, 102].

3.2 Realizações experimentais

Os primeiros métodos experimentais destinados à verificação das previsões teóricas acerca dos teoremas de flutuação surgiram por volta de 20 anos atrás, quando foram desenvolvidas novas ferramentas e técnicas de manipulação de microssistemas que permitiram o acesso às suas flutuações de energia longe da condição de equilíbrio. Os resultados obtidos, tanto no âmbito teórico quanto experimental, têm culminado em contribuições significativas na compreensão de fenômenos no campo da termodinâmica de não equilíbrio [103].

Dentre os principais trabalhos experimentais nesta área encontra-se o estudo conduzido por Ciliberto e Laroche sobre a convecção de Rayleigh-Bénard [104], onde, em 1998, verificou-se o, até então teórico, teorema de Gallavotti-Cohen. Mais tarde, Wang e colaboradores confirmaram o teorema de flutuação transiente de Evans *et al.* [32], que, à época, contava com algumas demonstrações computacionais [105, 106, 107]. Neste trabalho, mediu-se a influência de moléculas de água sobre o movimento de diminutas esferas de latex aprisionadas em armadilhas

ópticas. Eles concluíram que ao longo de períodos de tempo inferiores a dois segundos, variações na movimentação térmica errática das moléculas de água ocasionalmente promoviam pequenos impulsos sobre as esferas de latex individualmente computadas, do que resultavam curtos - ainda que significativos, dadas as dimensões do sistema - aumentos na energia cinética das mesmas, numa aparente violação da segunda lei da termodinâmica [108] para pequenas escalas de tempo, onde o "consumo" de entropia suplantava a sua produção. Carberry e colaboradores conduziram dois experimentos de validação dos teoremas de flutuação de Evans e de Crooks, ambos empregando partículas coloidais localizadas em armadilhas ópticas suspensas em fluidos: no primeiro deles [109], um fluido viscoso; no segundo [110], um fluido viscoelástico.

Os biofísicos G. Hummer e A. Szabo propuseram uma metodologia de reconstrução rigorosa das superfícies de energia livre a partir de repetidas medidas de tracionamento realizadas em moléculas individuais [37] utilizando técnicas de microscopia de força atômica (AFM) [111, 112, 113], pinças ópticas [114, 115], ou esferas magnéticas [116], com base na IJ. Tal procedimento foi executado em laboratório por Liphardt *at al.* [40] pouco tempo depois. Um esquemático do arranjo utilizado é mostrado na Fig. 3.1. No experimento em questão, foi efetuado o desdobramento mecânico de moléculas individuais de RNA P5abc, as quais se mostraram particularmente interessantes à proposta, dado que ambos os regimes de interesse são experimentalmente acessíveis: o P5abc desdobra-se reversivelmente quando esticado lentamente (2-5 pN/s) e irreversivelmente, quando mais rapidamente (34-52 pN/s). No regime lento, a diferença no trabalho médio computado entre as trajetórias direta e reversa mostrou que as mesmas eram praticamente coincidentes. Por outro, executando o procedimento no regime mais rápido, a força média demandada no desdobramento aumentou, enquanto a de dobramento diminuiu, refletindo assim um comportamento histerético do ciclo dobramento-desdobramento e, por conseguinte, uma dissipação de trabalho. Aplicando a IJ, o grupo conseguiu reconstruir o perfil de energia livre a partir de repetidas medições obteve o valor da energia livre a partir da condição fora de equilíbrio. Além disso, verificaram algumas limitações inerentemente práticas da igualdade (de modo geral, por exemplo, quanto maior o trabalho dissipado, maior deve ser o número de repetições do experimento a fim de obter a convergência para o valor esperado da diferença de energia livre).

Em regime quântico, os resultados experimentais em teoremas de flutuação ainda são incipientes. An [97] atenta para o fato de que durante décadas as medições do trabalho e de sua distribuição em sistemas quânticos tem se mantido apenas como experimento mental, o que, em parte, justifica os testes diretos da IJ, e.g., não terem obtido resultados expressivos. Grande parte dos trabalhos nesse campo são baseados em medidas projetivas do estado. Algumas aplicações propõe o uso das relação de não equilíbrio do trabalho na detecção de emaranhamento [117] e na otimização combinatória utilizando mecanismos de termalização quântica [118].

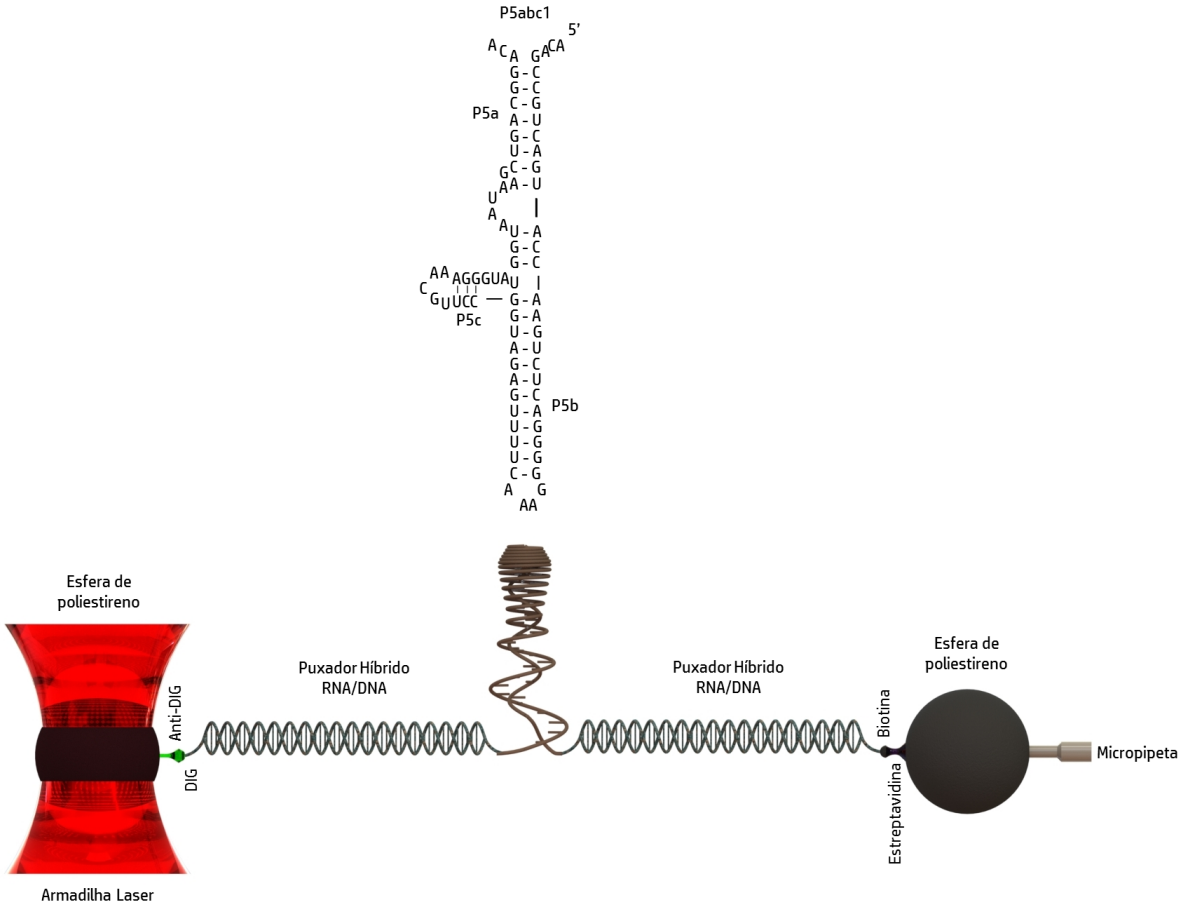

Figura 3.1: Esquema do arranjo experimental utilizado por Liphardt. Uma molécula individual de RNA é presa a duas micro-esferas de poliestireno (da ordem de 2 a 3 μm) por meio de estruturas híbridas de DNA/RNA, as quais operam como tracionadores. As extremidades dessas estruturas são quimicamente modificadas (adicionando-se biotina e digoxigenina) de modo a se conectarem fortemente às esferas (revestidas de estreptavidina e anti-digoxigenina): uma delas opticamente armadilhada e mantida fixa em um laser, a partir do qual se extraem informações relativas à força exercida; a outra, acoplada a um atuador piezoelétrico por meio da ponta de uma micropipeta. Os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de 298 a 301 K.

Capítulo 4

Limite Clássico

A verificação das condições de validade da igualdade de Jarzynski para o sistema será dividida em duas etapas: uma referente ao cálculo da energia livre de Helmholtz, outra destinada à determinação da média exponencial do trabalho necessário para a alteração da configuração, empregando-se uma abordagem por operador de trabalho [119].

4.1 Modelo Não Linear de Interação Radiação-Matéria

Seja o hamiltoniano

$$\hat{H} \equiv \hbar\omega\hat{a}^{\dagger}\hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z + \hbar\gamma_1(\hat{a}^{\dagger}\hat{\sigma}_- + \hat{a}\hat{\sigma}_+) + \hbar^2\gamma_2\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\hat{\sigma}_z + \hbar^2\lambda(\hat{a}^{\dagger}\hat{a})^2, \tag{4.1}$$

onde γ_1 (parâmetro de acoplamento átomo-campo), γ_2 (termo de ponderação da interação "elástica" entre átomo-campo) e λ (termo de ponderação da não linearidade) são constantes reais. Tendo em vista que o hamiltoniano $\hat{H}$ preserva o número total de excitações (equivalentemente, tem-se a sua comutação com o operador número), é possível determinar seus demais estados e observáveis a partir da equação de autovalores e autovetores,

$$\hat{H}\left|E_n^{\pm}\right\rangle = E_n^{\pm}\left|E_n^{\pm}\right\rangle, \tag{4.2}$$

com

$$\begin{aligned}\hat{H} = {} & |g,0\rangle\, h_{00}^{gg}\,\langle g,0| + \\ & + |e,0\rangle\, h_{00}^{ee}\,\langle e,0| + |e0\rangle\, h_{01}^{eg}\,\langle g,1| + |g,1\rangle\, h_{10}^{ge}\,\langle e,0| + |g,1\rangle\, h_{11}^{gg}\,\langle g,1| + \\ & + |e,1\rangle\, h_{11}^{ee}\,\langle e,1| + |e1\rangle\, h_{12}^{eg}\,\langle g,2| + |g,2\rangle\, h_{21}^{ge}\,\langle e,1| + |g,2\rangle\, h_{22}^{gg}\,\langle g,2| + \\ & + |e,2\rangle\, h_{22}^{ee}\,\langle e,2| + |e2\rangle\, h_{23}^{eg}\,\langle g,3| + |g,3\rangle\, h_{32}^{ge}\,\langle e,2| + |g,3\rangle\, h_{33}^{gg}\,\langle g,3| + \\ & + |e,3\rangle\, h_{33}^{ee}\,\langle e,3| + |e3\rangle\, h_{34}^{eg}\,\langle g,4| + |g,4\rangle\, h_{43}^{ge}\,\langle e,3| + |g,4\rangle\, h_{44}^{gg}\,\langle g,4| + \\ & + ...,\end{aligned} \tag{4.3}$$

onde $h_{\alpha\beta}^{\sigma\varsigma} := \langle\sigma,\alpha|\,\hat{H}\,|\varsigma,\beta\rangle$, com $\alpha,\beta = \{n\}_0^{\infty}, n \in \mathbb{N}$, e $\sigma,\varsigma = \{e,g\}$, denota um elemento matricial. A expressão acima pode ser condensada como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\,|g,0\rangle\,\langle g,0| + \sum_n \hat{h}_n, \tag{4.4}$$

para

$$\hat{h}_n := \begin{pmatrix} h_n^{ee} & h_n^{eg} \\ h_n^{ge} & h_n^{gg} \end{pmatrix}, \tag{4.5}$$

onde, dada a univocidade na correspondência entre os pares $e \to n$ e $g \to n+1$ (à exceção do elemento h_{00}^{gg}, escrito separadamente), optou-se pela notação simplificada:

$$h_n^{ee} := h_{n,n}^{e,e} = (\hbar\omega + \gamma_2\hbar^2)n + \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + \hbar^2\lambda n^2, \tag{4.6}$$

$$h_n^{gg} := h_{n+1,n+1}^{g,g} = (\hbar\omega - \gamma_2\hbar^2)(n+1) - \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + \hbar^2\lambda(n+1)^2, \tag{4.7}$$

$$h_n^{eg} := h_{n,n+1}^{e,g} = h_{n+1,n}^{g,e} = \gamma_1\hbar\sqrt{n+1}, \tag{4.8}$$

As autoenergias são da forma

$$E_n^{\pm} := \frac{h_n^{ee} + h_n^{gg} \pm \sqrt{\left(h_n^{gg} - h_n^{ee}\right)^2 + \left(4h_n^{eg}\right)^2}}{2}, \tag{4.9}$$

com autoestados *vestidos*

$$\left|E_n^+\right\rangle := \cos\theta_n \left|e, n\right\rangle + \sin\theta_n \left|g, n+1\right\rangle \tag{4.10}$$

$$\left|E_n^-\right\rangle := -\sin\theta_n \left|e, n\right\rangle + \cos\theta_n \left|g, n+1\right\rangle, \tag{4.11}$$

e

$$\theta_n := \frac{1}{2}\arctan\left[\frac{2\gamma_1\sqrt{n+1}}{\delta + \hbar\left(\gamma_2 - \lambda\right)(2n+1)}\right]. \tag{4.12}$$

4.2 Variação da Energia Livre de Helmholtz, ΔA

Seja $\hat{H}(t_0; \lambda_A)$ o hamiltoniano apresentado em (4.1) no estado inicial de equilíbrio, com o parâmetro correlato à não linearidade $\lambda(t = t_0) = \lambda_A$, e $\hat{H}(t_f; \lambda_B)$, o mesmo hamiltoniano, em seu estado de final, com $\lambda(t = t_f) = \lambda_B$, $\{\lambda \in \mathbb{R} | \lambda \neq 0\}$. Em mecânica quântica, a função de partição é definida como o traço sobre o espaço de estados:

$$Z \equiv \mathrm{tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}}\right\}. \tag{4.13}$$

Na base dos autoestados de energia de $\hat{H}$,

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta E_0^{gg}} + \sum_n \left(e^{-\beta E_n^+} + e^{-\beta E_n^-}\right) \\ &= e^{-\beta E_0^{gg}} + 2\sum_n e^{-\beta\frac{h_n^{ee}+h_n^{gg}}{2}} \cosh\left(\frac{\beta\sqrt{(h_n^{ee} - h_n^{gg})^2 + 4\left(h_n^{eg}\right)^2}}{2}\right). \end{aligned} \tag{4.14}$$

Denotando pelo subscrito (λ_A) e (λ_B) os estados de equilíbrio inicial e final do hamiltoniano, a energia livre de Helmholtz para o sistema é

$$\Delta A = -\frac{1}{\beta}\ln\left\{\frac{e^{-\beta E_0^{gg}} + 2\sum_n e^{-\beta\frac{h^{ee}_{n(\lambda_B)}+h^{gg}_{n(\lambda_B)}}{2}}\cosh\left(\frac{\beta\zeta_{n(\lambda_B)}}{2}\right)}{e^{-\beta E_0^{gg}} + 2\sum_n e^{-\beta\frac{h^{ee}_{n(\lambda_A)}+h^{gg}_{n(\lambda_A)}}{2}}\cosh\left(\frac{\beta\zeta_{n(\lambda_A)}}{2}\right)}\right\}. \tag{4.15}$$

onde

$$\zeta_{n(\lambda_{A(B)})} = \sqrt{\left[h^{ee}_{n(\lambda_{A(B)})} - h^{gg}_{n(\lambda_{A(B)})}\right]^2 + 4\left(h^{eg}_n\right)^2} \tag{4.16}$$

o termo do lado direito da IJ tem a forma

$$e^{-\beta\Delta A} = \frac{e^{-\beta E_0^{gg}} + 2\sum_n e^{-\beta\frac{h^{ee}_{n(\lambda_B)}+h^{gg}_{n(\lambda_B)}}{2}}\cosh\left(\frac{\beta\zeta_{n(\lambda_B)}}{2}\right)}{e^{-\beta E_0^{gg}} + 2\sum_n e^{-\beta\frac{h^{ee}_{n(\lambda_A)}+h^{gg}_{n(\lambda_A)}}{2}}\cosh\left(\frac{\beta\zeta_{n(\lambda_A)}}{2}\right)} \tag{4.17}$$

4.3 Operador Trabalho, $\hat{\mathbb{W}}_{A\to B}$

Para o cálculo da média exponencial do trabalho será definido, inicialmente, um operador hermitiano na representação de Heisenberg da forma

$$\hat{\mathbb{W}}_{A\to B} \coloneqq \hat{\mathcal{U}}^\dagger(t,t_0)\hat{H}(t)\hat{\mathcal{U}}(t,t_0) - \hat{H}(t_0), \tag{4.18}$$

onde $\hat{\mathcal{U}}(t,t_0)$ é o operador de evolução temporal e $\hat{\mathcal{U}}^\dagger(t,t_0)$, o seu conjugado hermitiano. Conforme argumentado em [119], a definição (4.18) é razoável, uma vez que a energia de um sistema, na mecânica quântica, encontra-se diretamente relacionada ao hamiltoniano.

Para tanto, o termo do lado esquerdo da IJ nesta representação é obtido fazendo

$$\langle e^{-\beta\hat{\mathbb{W}}_{A\to B}}\rangle = \mathrm{tr}\left\{e^{-\beta\left(\hat{\mathcal{U}}^\dagger(t_f,t_0)\hat{H}(t)\hat{\mathcal{U}}(t_f,t_0)-\hat{H}(t_0)\right)}\hat{\rho}(t_0)\right\}, \tag{4.19}$$

onde $\hat{\rho}(t_0)$ corresponde ao operador de estados do sistema em $t = t_0$.

As representações de Schrödinger e de Heisenberg são casos particulares de uma representação mais geral, a representação de Dirac (ou de interação), que se mostra adequada à solução de (4.19). Neste sentido, o Hamiltoniano do sistema, eq. (4.1), será reescrito como a soma de duas componentes: uma completamente independente do tempo, outra com dependência temporal explícita. Assim,

$$\hat{H}(t) \equiv \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}(t), \tag{4.20}$$

sendo

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \coloneqq \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z + \gamma_1\hbar(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- + \hat{a}\hat{\sigma}_+) + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z \tag{4.21}$$

$$\hat{V}(t) \equiv \hbar^2\lambda(t)(\hat{a}^\dagger\hat{a})^2 \tag{4.22}$$

Resolvendo a equação de Schrödinger para o operador de evolução temporal no caso de $\hat{\mathcal{H}}_0$, obtém-se

$$\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) \equiv e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar} \tag{4.23}$$

Além disso,

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0) \equiv \hat{\mathcal{U}}_0^\dagger(t,t_0)\hat{\mathcal{U}}(t,t_0). \tag{4.24}$$

Se $\hat{V}(t) = 0$, $\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) = \hat{\mathcal{U}}(t,t_0)$ e, por conseguinte, $\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0) = \hat{\mathbb{1}}$, de modo que é obtida a representação de Heisenberg. Por outro lado, tomando $\hat{\mathcal{H}}_0 = 0$, $\hat{\mathcal{H}}_I(t) = \hat{H}(t)$, culminando em $\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) = \hat{\mathbb{1}}$ e $\hat{\mathcal{U}}(t,t_0) = \hat{\mathcal{U}}(t,t_0)$, que é, propriamente, a representação de Schrödinger [120].

Será estudado o caso geral, em que $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] \neq 0$. Para tanto, a solução formal da evolução temporal do sistema conduz à chamada série de Dyson[1]:

$$\hat{\mathcal{U}}(t,t_0) = \hat{\mathbb{1}} + \sum_{m=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^m \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\cdots\hat{H}(t_n) \tag{4.25}$$

$\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0)$ é solução da equação

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0) = \hat{\mathcal{H}}_I(t)\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0). \tag{4.26}$$

ou, na forma integral,

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \hat{\mathcal{H}}_I(t')\hat{\mathcal{U}}_I(t')dt' \tag{4.27}$$

com o hamiltoniano de interação denotado por

$$\hat{\mathcal{H}}_I(t) \equiv \hat{\mathcal{U}}_0^\dagger(t,t_0)\hat{V}(t)\hat{\mathcal{U}}_0. \tag{4.28}$$

A Eq. (4.27), nesta forma, é uma série tal como apresentada em (4.25), consistindo de uma expansão infinita do operador de evolução temporal em séries de potências de $\hat{\mathcal{H}}_I$. É o ponto de partida para a construção de soluções aproximadas do operador $\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0)$ via teoria de perturbação dependente do tempo (TPDT). $\hat{\mathcal{H}}_I(t)$ pode ser avaliado por meio da relação de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH):

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_I(t) &= e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar}\hat{V}(t)e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar} \\ &= \hat{V}(t) + \frac{i(t-t_0)}{\hbar}\left[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{V}(t)\right] + \left[\frac{i(t-t_0)}{\hbar}\right]^2 \frac{\left[\hat{\mathcal{H}}_0, \left[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{V}(t)\right]\right]}{2!} + \cdots\end{aligned} \tag{4.29}$$

com

$$V(t) = \hbar^2\lambda(t)(\hat{a}^\dagger\hat{a})^2, \tag{4.30}$$

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{V}(t)\right] = \gamma_1\lambda(t)\hbar^3\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}, \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}\left[\hat{\mathcal{H}}_0, \left[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{V}(t)\right]\right] = \gamma_1\lambda(t)\hbar^4 &\left\{(\omega_0-\omega)\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\} + \right. \\ &-\gamma_1\left\{2\left[\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- + \left(\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2 + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right)\hat{\sigma}_z\right] + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right\} + \\ &\left.+\gamma_2\hbar\left\{\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] + 2\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2, \hat{a}\hat{\sigma}_+ - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right\}\right\},\end{aligned} \tag{4.32}$$

[1] Após F. J. Dyson ter desenvolvido uma expansão perturbativa desta forma no contexto da teoria quântica de campos [121].

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{\mathcal{H}}_0,\left[\hat{\mathcal{H}}_0,\left[\hat{\mathcal{H}}_0,\hat{V}(t)\right]\right]\right] = {} & \gamma_1\lambda(t)\hbar^5\left\{(\omega_0-\omega)^2\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+\right.\\
& -2\gamma_1\left[2\left(\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2+\mathbb{1}\right)\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_--\hat{a}\hat{\sigma}_+\right)+\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_--\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right)\right]+\\
& +2\gamma_2\hbar\left(\omega_0-\omega\right)\left(\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right]+2\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2,\hat{a}\right\}\right)\hat{\sigma}_++\\
& +2\gamma_1\gamma_2\hbar\left[\left(\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2-\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2\right)\hat{\sigma}_z+\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger-\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\right.\\
& -\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\right\}\hat{a}+\hat{a}^\dagger\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right\}\right)\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+-\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right\}\hat{a}^\dagger+\hat{a}\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\right\}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\\
& \left.-2\left(\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+\right)^2\left(\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z\right)\right]+\\
& +\gamma_2\hbar^2\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+4\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\left(\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right)+\right.\\
& \left.\left.+4\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2,\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right)\right\}.
\end{aligned}
\tag{4.33}
$$

Os resultados parciais das relações de comutação podem ser consultados no Apêndice A. Organizando os termos,

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_I(t) \approx {} & \hbar^2\lambda(t)(\hat{a}^\dagger\hat{a})^2+i(t-t_0)\gamma_1\lambda(t)\hbar^2\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+\\
& +\frac{[i(t-t_0)]^2\gamma_1\lambda(t)\hbar^2}{2}\left\{(\omega_0-\omega)\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+\right.\\
& -\gamma_1\left\{2\left[\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\left(\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2+\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right)\hat{\sigma}_z\right]+\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right\}+\\
& \left.+\gamma_2\hbar\left\{\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right]+2\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2,\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right\}\right\}+\\
& +\frac{[i(t-t_0)]^3\gamma_1\lambda(t)\hbar^2}{6}\left\{(\omega_0-\omega)^2\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+\right.\\
& -2\gamma_1\left[2\left(\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2+\mathbb{1}\right)\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_--\hat{a}\hat{\sigma}_+\right)+\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_--\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right)\right]+\\
& +2\gamma_2\hbar\left(\omega_0-\omega\right)\left(\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right]+2\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2,\hat{a}\right\}\right)\hat{\sigma}_++\\
& +2\gamma_1\gamma_2\hbar\left[\left(\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2-\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2\right)\hat{\sigma}_z+\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger-\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\right.\\
& -\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\right\}\hat{a}+\hat{a}^\dagger\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right\}\right)\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+-\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\right\}\hat{a}^\dagger+\hat{a}\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\right\}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\\
& \left.-2\left(\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+\right)^2\left(\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-+\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z\right)\right]+\\
& +\gamma_2\hbar^2\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}+4\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\left(\hat{a}\hat{\sigma}_+-\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right)+\right.\\
& \left.\left.+4\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2,\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_++\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right)\right\}+\cdots
\end{aligned}
\tag{4.34}
$$

Fazendo

$$(\omega_0-\omega)\mapsto(\omega_0-\omega)\,\phi$$

$$\gamma_1 \mapsto \gamma_1\phi$$
$$\gamma_2 \mapsto \gamma_2\phi,$$

onde ϕ é um parâmetro "contador" de ordens na perturbação, temos

$$\hat{\mathcal{H}}_I(t) = \hbar^2\lambda(t)\left\{\hat{\kappa}_1 + i\phi(t-t_0)\hat{\kappa}_2 - \phi^2\left[(t-t_0)^2\hat{\kappa}_3 + i\,(t-t_0)^3\,\hat{\kappa}_4\right]\right\} + \mathcal{O}\left(\hbar^2\phi^3\right), \tag{4.35}$$

com

$$\hat{\kappa}_1 := (\hat{a}^\dagger\hat{a})^2, \tag{4.36}$$

$$\hat{\kappa}_2 := \gamma_1\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}, \tag{4.37}$$

$$\hat{\kappa}_3 := \frac{\gamma_1}{2}\left\{(\omega_0-\omega)\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\} - \gamma_1\left\{2\left[\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- + \left(\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a}^2 + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right)\hat{\sigma}_z\right] + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right\} + \gamma_2\hbar\left\{\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] + 2\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2, \hat{a}\hat{\sigma}_+ - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right\}\right\} \tag{4.38}$$

e

$$\hat{\kappa}_4 := \frac{\gamma_1}{6}\left\{-2\gamma_1\left[2\left(\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2 + \mathbb{1}\right)\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- - \hat{a}\hat{\sigma}_+\right) + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_- - \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right)\right] + \right. \tag{4.39}$$
$$\left. + \gamma_2\hbar^2\left(\left\{\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\} + 4\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\left(\hat{a}\hat{\sigma}_+ - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right) + 4\left\{\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right\}\right)\right\}.$$

Fixando os operadores $\hat{\kappa}$ na base $\{|e,n\rangle, |g,n+1\rangle\}_{n\in\mathbb{N}}$, a exemplo do que foi feito em (4.5)[2],

$$\hat{\kappa}_{jn} := \begin{pmatrix} k_{jn}^{ee} & k_{jn}^{eg} \\ k_{jn}^{ge} & k_{jn}^{gg} \end{pmatrix}, \tag{4.40}$$

$\hat{\kappa_1}$:

$$k_{1n}^{ee} := n^2, \tag{4.41a}$$
$$k_{1n}^{gg} := (n+1)^2; \tag{4.41b}$$

$\hat{\kappa}_2$:

$$k_{2n}^{eg} := -k_{2n}^{ge} = (2n+1)\sqrt{n+1} \tag{4.42}$$

$\hat{\kappa}_3$:

$$k_{3n}^{ee} := -\gamma_1^2\left(2n^2 + \frac{3n}{2} + 1\right) \tag{4.43a}$$
$$k_{3n}^{gg} := \gamma_1^2(n+1)(2n+1) \tag{4.43b}$$
$$k_{3n}^{eg} := \gamma_1\sqrt{n+1}\left\{\frac{(\omega_0-\omega)(2n+1)}{2} + \gamma_2\hbar\left[-\frac{1}{2} + n^2 + (n+1)^2\right]\right\} \tag{4.43c}$$
$$k_{3n}^{ge} := \gamma_1\sqrt{n+1}\left\{\frac{(\omega_0-\omega)(2n+1)}{2} - \gamma_2\hbar\left[-\frac{1}{2} + n^2 + (n+1)^2\right]\right\} \tag{4.43d}$$

[2]Os elementos omitidos são nulos.

$\hat{\kappa}_4$:

$$k_{4n}^{eg} \coloneqq \frac{\gamma_1\sqrt{n+1}}{3}\left\{2\gamma_1(n^2+1)+n\gamma_1+\gamma_2\hbar^2\left[\frac{(2n+1)}{2}+2n^2+2n\left[n^2+(n+1)^2\right]\right]\right\} \tag{4.44a}$$

$$k_{4n}^{ge} \coloneqq \frac{\gamma_1\sqrt{n+1}}{3}\left\{-2\gamma_1\left[(n^2+1)^2+1\right]-n\gamma_1+\gamma_2\hbar^2\left[\frac{(2n+1)}{2}-2(n+1)^2+2(n+1)\left[n^2+(n+1)^2\right]\right]\right\} \tag{4.44b}$$

O operador de evolução temporal $\hat{\mathcal{U}}_I(t,t_0)$ em primeira ordem é então obtido de acordo com a Eq. (4.27),

$$\hat{\mathcal{U}}_I^{(1)}(t,t_0) \approx \mathbb{1} - i\hbar\lim_{\phi\to 1}\left[\mathscr{I}_1(t)\hat{\kappa}_1 + i\phi\mathscr{I}_2\hat{\kappa}_2 - \phi^2\left(\mathscr{I}_3\hat{\kappa}_3 + i\mathscr{I}_4\hat{\kappa}_4\right)\right], \tag{4.45}$$

sendo

$$\mathscr{I}_j(t) \coloneqq \frac{(t-t_0)^j}{j}\left[\lambda_A + \frac{(\lambda_B-\lambda_A)\,(jt+t_0)}{(n+1)t_f}\right] \qquad \{j\}_1^4,\ j\in\mathbb{N} \tag{4.46}$$

para

$$\lambda(t) \coloneqq \lambda_A + \frac{t}{t_f}(\lambda_B-\lambda_A). \tag{4.47}$$

Observe que tanto melhor será a aproximação quanto menor a diferença entre os instantes final e inicial $(t-t_0)$.

Na determinação do operador de evolução temporal $\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0)$ será empregada novamente a representação de interação sobre os termos remanescente; desta feita, porém, o procedimento produzirá uma solução analítica exata, dado que o hamiltoniano $\mathcal{H}_0$ não exibe dependência temporal explícita. Ainda, com propósitos de simplificação, será utilizado o Método de Stenholm [122, 123]. Desta forma, escreve-se

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathscr{H}}_1 + \hat{\mathscr{H}}_2, \tag{4.48}$$

com

$$\hat{\mathscr{H}}_1 \coloneqq \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{\sigma}_z\right), \tag{4.49}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_2 \coloneqq \left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]\sigma_z + \gamma_1\hbar\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- + \hat{a}\hat{\sigma}_+\right). \tag{4.50}$$

Na base atômica, (4.50) torna-se

$$\hat{\mathscr{H}}_2 = \begin{pmatrix} \frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a} & \gamma_1\hbar\hat{a} \\ \gamma_1\hbar\hat{a}^\dagger & -\frac{\hbar\delta}{2} - \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a} \end{pmatrix}, \tag{4.51}$$

cujas potências pares produzem

$$\hat{\mathscr{H}}_2^{2\nu} = \begin{pmatrix} \xi_{\hat{n}}^{2\nu} & 0 \\ 0 & \xi_{\hat{n}-1}^{2\nu} \end{pmatrix}, \tag{4.52}$$

com

$$\xi_{\hat{n}} \coloneqq \sqrt{\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]^2 + (\gamma_1\hbar)^2\hat{a}\hat{a}^\dagger} \tag{4.53}$$

$$\xi_{\hat{n}-1} \coloneqq \sqrt{\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]^2 + (\gamma_1\hbar)^2\hat{a}^\dagger\hat{a}} \tag{4.54}$$

$$\hat{\mathcal{U}}_{\hat{\mathscr{H}}_2}(t,t_0) \coloneqq e^{-i\hat{\mathscr{H}}_2(t-t_0)/\hbar}, \tag{4.55}$$

uma vez que $[\hat{\mathscr{H}}_1, \hat{\mathscr{H}}_2] = 0$ e $\hat{\mathscr{H}}_2$ não depende do tempo.

Para as potências ímpares,

$$\hat{\mathscr{H}}_2^{2\nu+1} = \begin{pmatrix} \xi_{\hat{n}}^{2\nu}\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right] & \gamma_1\hbar\xi_{\hat{n}}^{2\nu}\hat{a} \\ \gamma_1\hbar\xi_{\hat{n}-1}^{2\nu}\hat{a}^\dagger & -\xi_{\hat{n}-1}^{2\nu}\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right] \end{pmatrix}. \tag{4.56}$$

Da fórmula de Euler,

$$\hat{\mathcal{U}}_{\hat{\mathscr{H}}_2}(t,t_0) = \cos\left[\frac{\hat{\mathscr{H}}_2(t-t_0)}{\hbar}\right] - i\sin\left[\frac{\hat{\mathscr{H}}_2(t-t_0)}{\hbar}\right] \tag{4.57}$$

em que

$$\begin{aligned}\cos\left[\frac{\hat{\mathscr{H}}_2(t-t_0)}{\hbar}\right] &= \sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{(2\nu)!}\left(\frac{t-t_0}{\hbar}\right)^{2\nu}\hat{\mathscr{H}}_2^{2\nu} \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{(2\nu)!}\left(\frac{t-t_0}{\hbar}\right)^{2\nu}\begin{pmatrix}\xi_{\hat{n}}^{2\nu} & 0\\ 0 & \xi_{\hat{n}-1}^{2\nu}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{4.58}$$

e

$$\sin\left[\frac{\hat{\mathscr{H}}_2(t-t_0)}{\hbar}\right] = \sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{(2\nu+1)!}\left(\frac{t-t_0}{\hbar}\right)^{2\nu+1}\hat{\mathscr{H}}_2^{2\nu+1} \tag{4.59}$$

$$= \frac{1}{\xi_{\hat{n}(\text{ou }\hat{n}-1)}}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{(2\nu+1)!}\left(\frac{t-t_0}{\hbar}\right)^{2\nu+1}\begin{pmatrix}\xi_{\hat{n}}^{2\nu+1}\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right] & \gamma_1\hbar\xi_{\hat{n}}^{2\nu+1}\hat{a}\\ \gamma_1\hbar\xi_{\hat{n}-1}^{2\nu+1}\hat{a}^\dagger & -\xi_{\hat{n}-1}^{2\nu+1}\left[\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]\end{pmatrix},$$

Uma vez que

$$\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) \equiv \hat{\mathcal{U}}_{\hat{\mathscr{H}}_1}(t,t_0)\hat{\mathcal{U}}_{\hat{\mathscr{H}}_2}(t,t_0), \tag{4.60}$$

com

$$\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0) = \begin{pmatrix} u_0^{ee} & u_0^{eg}\\ u_0^{ge} & u_0^{gg}\end{pmatrix}, \tag{4.61}$$

e

$$\begin{aligned}u_0^{ee} \coloneqq & e^{-i\omega(t-t_0)(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2})}\left\{\cos\left[\frac{\sqrt{\xi_{\hat{n}-1}^2 + (\gamma_1\hbar)^2}(t-t_0)}{\hbar}\right] + \right. \\ & \left. -\frac{i}{\sqrt{\xi_{\hat{n}-1}^2 + (\gamma_1\hbar)^2}}\sin\left[\frac{\sqrt{\xi_{\hat{n}-1}^2 + (\gamma_1\hbar)^2}(t-t_0)}{\hbar}\right]\left(\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\right\},\end{aligned} \tag{4.62}$$

$$u_0^{gg} \coloneqq e^{-i\omega(t-t_0)(\hat{a}^\dagger\hat{a}-\frac{1}{2})}\left\{\cos\left[\frac{\xi_{\hat{n}-1}(t-t_0)}{\hbar}\right] - \frac{i}{\xi_{\hat{n}-1}}\sin\left[\frac{\xi_{\hat{n}-1}(t-t_0)}{\hbar}\right]\left(\frac{\hbar\delta}{2} + \gamma_2\hbar^2\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\right\}, \tag{4.63}$$

$$u_0^{eg} := -\frac{i\gamma_1\hbar e^{-i\omega(t-t_0)(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2})}}{\sqrt{\xi_{\hat{n}-1}^2+(\gamma_1\hbar)^2}}\sin\left[\frac{\sqrt{\xi_{\hat{n}-1}^2+(\gamma_1\hbar)^2}(t-t_0)}{\hbar}\right]\hat{a}, \tag{4.64}$$

$$u_0^{ge} := -\frac{i\gamma_1\hbar e^{-i\omega(t-t_0)(\hat{a}^\dagger\hat{a}-\frac{1}{2})}}{\xi_{\hat{n}-1}}\sin\left[\frac{\xi_{\hat{n}-1}(t-t_0)}{\hbar}\right]\hat{a}^\dagger, \tag{4.65}$$

usado o fato de que $\xi_{\hat{n}}^2 = \xi_{\hat{n}-1}^2 + (\gamma_1\hbar)^2$.

Finalmente, o operador de evolução temporal total do sistema, em primeira ordem (via TPDT), pode ser calculado multiplicando-se (4.24) por $\hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0)$ à direita, produzindo

$$\hat{\mathcal{U}}^{(1)}(t,t_0) \approx \hat{\mathcal{U}}_0(t,t_0)\hat{\mathcal{U}}_I^{(1)}(t,t_0) =: \begin{pmatrix} \mathrm{Y}_n^{ee} & \mathrm{Y}_n^{eg} \\ \mathrm{Y}_n^{ge} & \mathrm{Y}_n^{gg} \end{pmatrix}, \tag{4.66}$$

sendo

$$\mathrm{Y}_n^{ee} := [1 - i\hbar\left(\mathscr{I}_1(t)k_{1n}^{ee} + \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{ee}\right)]\langle n|\, u_0^{ee}\,|n\rangle + \tag{4.67}$$

$$- i\hbar\left(i\mathscr{I}_2(t)k_{2n}^{ge} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{ge} - i\mathscr{I}_4(t)k_{4n}^{ge}\right)\langle n|\, u_0^{eg}\,|n+1\rangle \tag{4.68}$$

$$\mathrm{Y}_n^{gg} := \left[1 - i\hbar\left(\mathscr{I}_1(t)k_{1n}^{gg} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{gg}\right)\right]\langle n+1|\, u_0^{gg}\,|n+1\rangle + \tag{4.69}$$

$$- i\hbar\left(i\mathscr{I}_2(t)k_{2n}^{eg} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{eg} - i\mathscr{I}_4(t)k_{4n}^{eg}\right)\langle n+1|\, u_0^{ge}\,|n\rangle \tag{4.70}$$

$$\mathrm{Y}_n^{ge} := [1 - i\hbar\left(\mathscr{I}_1(t)k_{1n}^{ee} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{ee}\right)]\langle n+1|\, u_0^{ge}\,|n\rangle + \tag{4.71}$$

$$- i\hbar\left(i\mathscr{I}_2(t)k_{2n}^{ge} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{ge} - i\mathscr{I}_4(t)k_{4n}^{ge}\right)\langle n+1|\, u_0^{gg}\,|n+1\rangle \tag{4.72}$$

$$\mathrm{Y}_n^{eg} := \left[1 - i\hbar\left(\mathscr{I}_1(t)k_{1n}^{gg} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{gg}\right)\right]\langle n|\, u_0^{eg}\,|n+1\rangle + \tag{4.73}$$

$$- i\hbar\left(i\mathscr{I}_2(t)k_{2n}^{eg} - \mathscr{I}_3(t)k_{3n}^{eg} - i\mathscr{I}_4(t)k_{4n}^{eg}\right)\langle n|\, u_0^{ee}\,|n\rangle\,. \tag{4.74}$$

Substituindo (4.66) em (4.19), juntamente com (4.20) e o operador de estados do sistema em $t = t_0$, obtém-se o lado esquerdo da igualdade.

4.4 Resultados

A fim de comparar as quantidades envolvidas na IJ, define-se a medida

$$\Delta J := 1 - \frac{\langle e^{-\beta\Delta\hat{\mathrm{W}}}\rangle}{e^{-\beta\Delta A}}. \tag{4.75}$$

De modo que $\Delta J \to 0$ implica na validade da igualdade; em contrapartida, $\Delta J \neq 0$ corresponde à violação desta. O protocolo utilizado é da forma apresentada em (4.47). Para este modelo, como mostrado nas Figs. 4.2-4.4, a igualdade de Jarzynski é satisfeita apenas nos limites de alta temperatura (β pequeno), com ΔJ convergindo para 1 à medida que diminuímos a temperatura. Os demais parâmetros, na aproximação adotada, modificam minimamente o perfil das curvas, sendo a temperatura T e a não linearidade λ os parâmetros que, efetivamente,

dominam o comportamento de ΔJ, como pode ser visto na Fig. 4.5.

Naturalmente, como assinalado pelo próprio Jarzynski [124], o interesse no estudo de versões quânticas dos teoremas de flutuação tem crescido de modo expressivo nos últimos anos. Como consequência imediata, esbarra-se em profundas questões de interpretação acerca dos resultados - tanto no campo teórico quanto experimental - intrínsecas a este tratamento. Ainda que a questão envolvendo a definição do trabalho na mecânica quântica não seja um tópico discorrido ao longo desta dissertação, é incauto deixar de mencionar a sua relevância, sobretudo no que diz respeito à termodinâmica. Para alguns estudos que se dedicaram a esta análise, veja por exemplo [119, 102, 101].

Dado que tais resultados são, basicamente, uma extensão de [79], é esperado o abarque de certas conclusões: observe, por exemplo, que o perfil assumido pelas curvas de desvio ΔJ em função da temperatura pode ser fundamentado ao se considerar que na condição em que o termo perturbativo (de natureza quártica) é relativamente pequeno, a dinâmica do sistema, do ponto de vista do campo, assemelha-se a do oscilador harmônico simples. Entretanto, aumentando-se o valor da perturbação, invariavelmente, $e^{-\beta\Delta A}$ e $\langle e^{-\beta\Delta\hat{W}}\rangle$ passam a destoar entre si.

Finalmente, é possível que haja fenômenos ópticos não lineares, associados às susceptibilidades de ordem mais alta, que promovam a aparição de perfis menos triviais para as curvas (tais como janelas de validade da IJ, limites assintóticos, cúspides, etc).

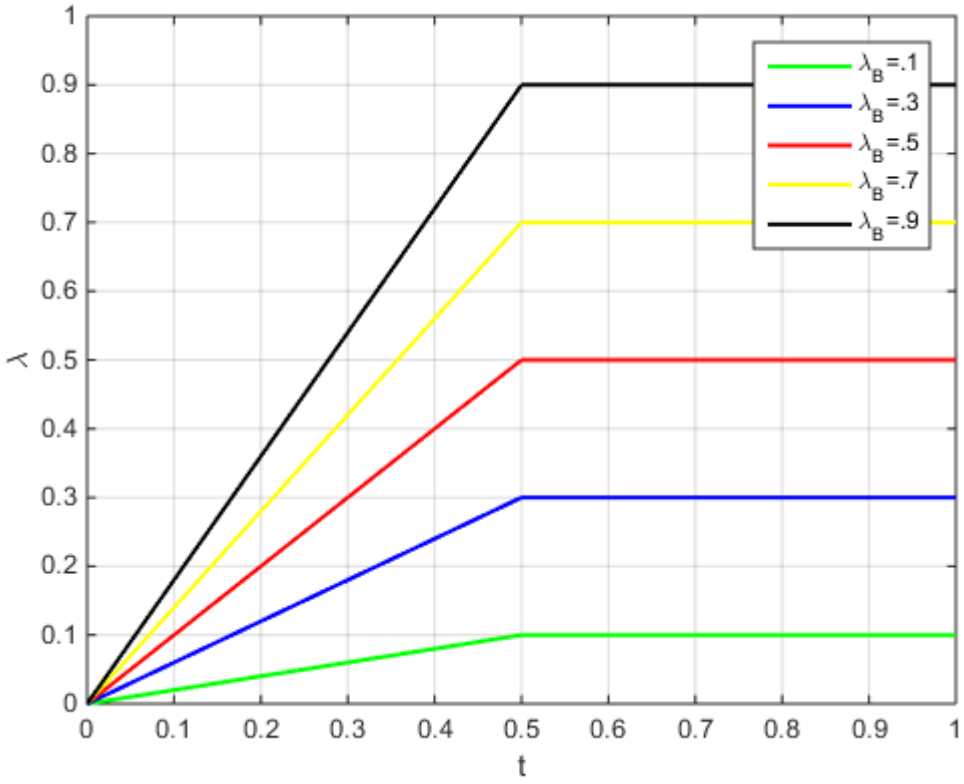

Figura 4.1: Protocolo: $\lambda(t) = \lambda_A + \frac{t}{t_f}(\lambda_B - \lambda_A)$, com $t_0 = 0$, $t_f = 0.5$, $\lambda_A = 0$.

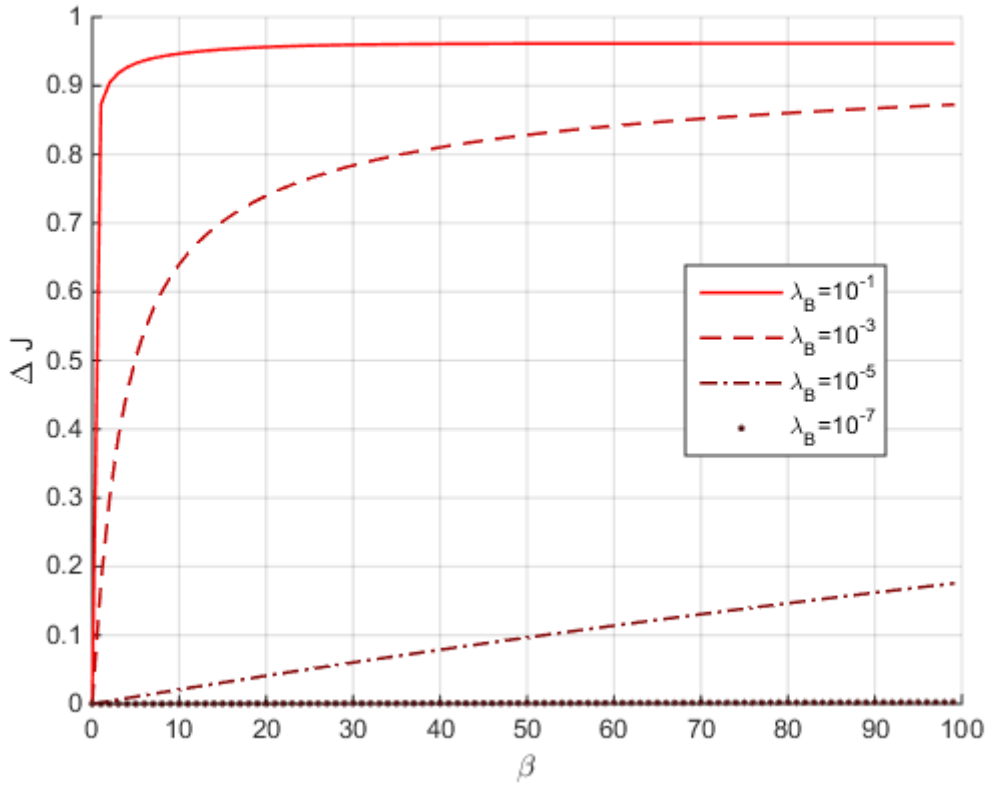

Figura 4.2: Perfil de variação de ΔJ com respeito a β. Campo inicialmente no estado térmico e átomo no estado excitado. $t_0 = 0$, $t_f = 10^{-4}$, $\hbar = 1$, $\omega = 9,5$, $\omega_0 = 10$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = .5$, $\lambda_A = 0$, $n_{\max} = 25$.

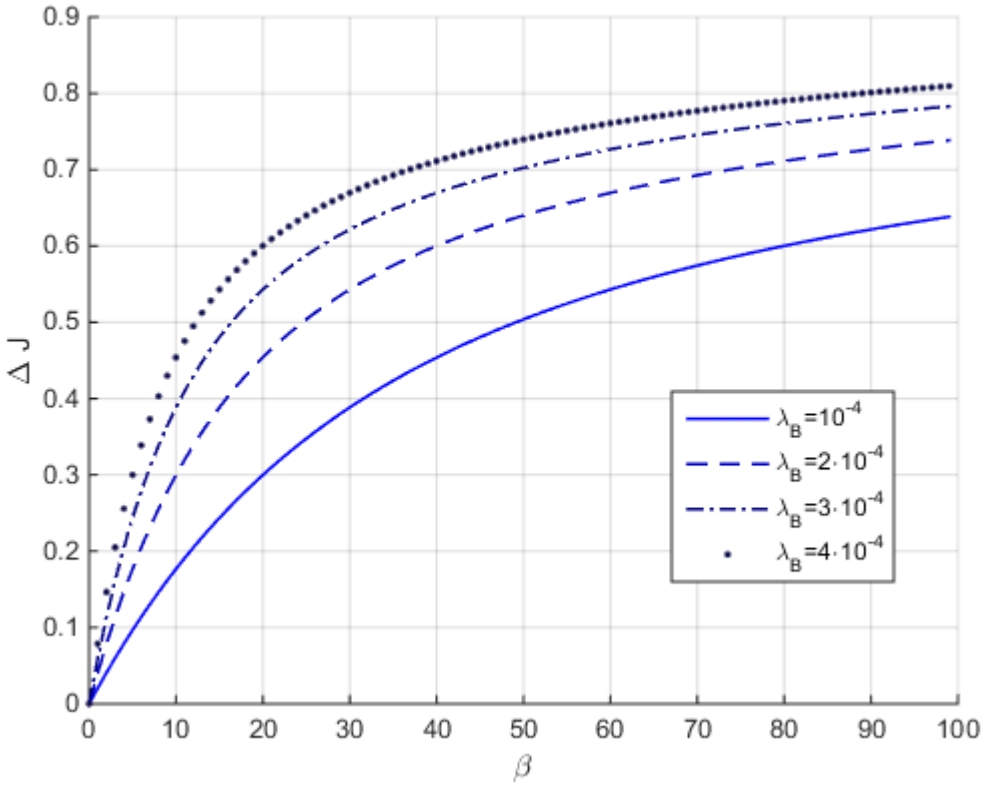

Figura 4.3: Perfil de variação de ΔJ com respeito a β. Campo inicialmente no estado térmico e átomo no estado excitado. $t_0 = 0$, $t_f = 10^{-4}$, $\hbar = 1$, $\omega = 9,5$, $\omega_0 = 10$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = .5$, $\lambda_A = 0$, $n_{\max} = 25$.

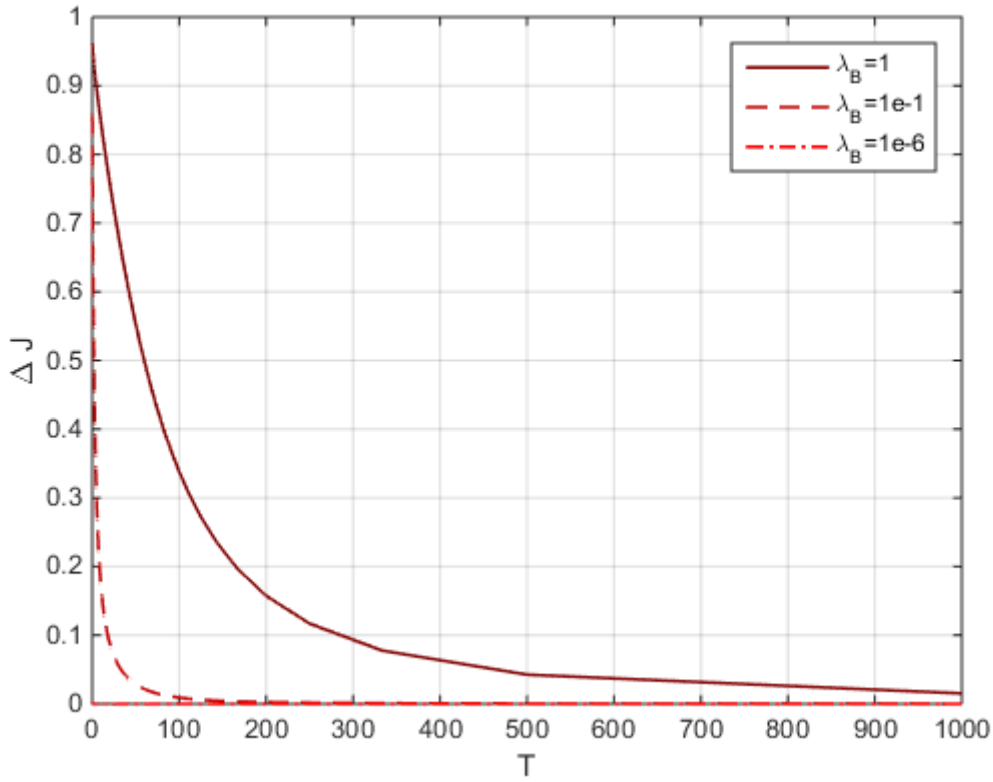

Figura 4.4: Perfil de variação de ΔJ com respeito a T. Campo inicialmente no estado térmico e átomo no estado excitado. $t_0 = 0$, $t_f = 10^{-4}$, $\hbar = 1$, $\omega = 9,5$, $\omega_0 = 10$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = .5$, $\lambda_A = 0$, $n_{\max} = 25$.

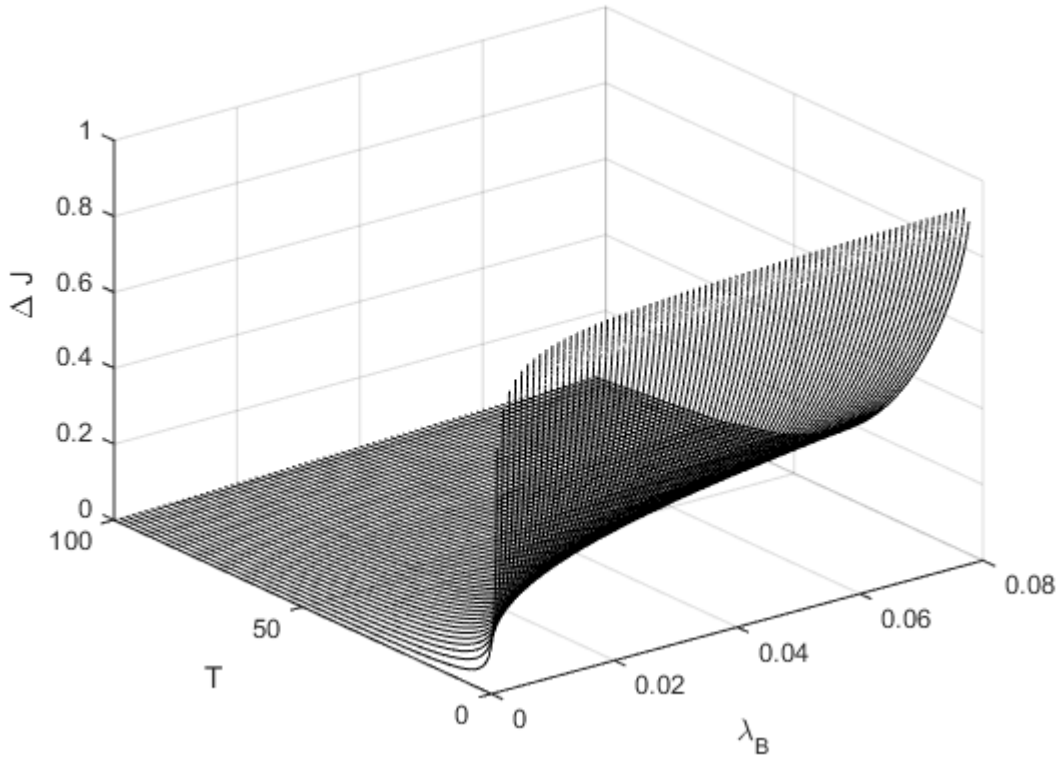

Figura 4.5: Perfil de variação de ΔJ com respeito a T e a λ_B. Campo inicialmente no estado térmico e átomo no estado excitado - esquema de Browne-Plenio. $t_0 = 0$, $t_f = 10^{-4}$, $\hbar = 1$, $\omega = 4,5$, $\omega_0 = 5$, $\gamma_1 = 0,1$, $\gamma_2 = 0,1$, $\lambda_A = 0$, $n_{\max} = 25$.

Capítulo 5

Conclusão

O presente trabalho propôs-se à investigação da validade da igualdade de Jarzynski para o caso de um átomo de dois níveis acoplado a um oscilador não linear. A construção teórica baseou-se no modelo de Jaynes-Cummings, incluindo-se termos provenientes do hamiltoniano efetivo, quando em regime dispersivo, e do hamiltoniano do oscilador quártico. O sistema não se encontra em contato com o banho térmico durante o processo em que se dá alteração de sua configuração, destinando todo o trabalho realizado à variação da energia. O trabalho é descrito por meio de um operador hermitiano fundamentado na diferença entre os hamiltonianos inicial e final do sistema, em conformidade com o trabalho inclusivo empregado por Jarzynski no caso clássico. No modelo estudado, a igualdade de Jarzynski apenas se mantém válida no caso particular do limite de altas temperaturas, em consonância com os dados apresentados em [79].

Uma extensão natural deste trabalho refere-se à possibilidade de generalização do resultado obtido para os demais teoremas de flutuação que têm Jarzynski como caso particular (Teorema de Crooks e relação Hatano-Sasa, e.g.). Uma outra vertente concentra-se na elaboração de uma proposta experimental do estudo, incluindo a descrição dos procedimentos a serem adotados para a inclusão do meio Kerr no interior das cavidades ópticas, bem como a obtenção de relações que permitam o confronto imediato com resultados experimentais, como se dá com visibilidade [125], por exemplo. Finalmente, diferentes definições de trabalho podem ser investigadas.

Apêndice A

Comutadores

A seguir são apresentados os resultados parciais das relações de comutação utilizadas na obtenção da Eq. (4.34)[1]. Para maior clareza, os comutadores encontram-se agrupados em categorias, discriminadas pelo número da equação, que compartilham características comuns.

$$\left[\hat{a},\hat{a}^\dagger\right]=1 \qquad \text{(A.1a)} \qquad [\hat{\sigma}_+,\hat{\sigma}_-]=\hat{\sigma}_z \qquad \text{(A.1b)} \qquad [\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_\pm]=\pm 2\hat{\sigma}_\pm \qquad \text{(A.1c)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger,\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]=\left[\hat{a}^\dagger,\hat{a}\hat{a}^\dagger\right]=-\hat{a}^\dagger \qquad \text{(A.2a)} \qquad \left[\hat{a},\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]=\left[\hat{a},\hat{a}\hat{a}^\dagger\right]=\hat{a} \qquad \text{(A.2b)}$$

$$[\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-,\hat{\sigma}_+]=\hat{\sigma}_+ \qquad \text{(A.3a)} \qquad [\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-,\hat{\sigma}_-]=-\hat{\sigma}_- \qquad \text{(A.3b)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger,\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right]=-(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}) \qquad \text{(A.4a)} \qquad \left[\hat{a},\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right]=\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}+\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} \qquad \text{(A.4b)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\right]=-\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} \qquad \text{(A.5a)} \qquad \left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\right]=\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger \qquad \text{(A.5b)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]=-\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} \qquad \text{(A.5c)} \qquad \left[\hat{a}^\dagger\hat{a},\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\right]=\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} \qquad \text{(A.5d)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-,\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right]=-\left(\hat{a}^\dagger\right)^2(\hat{a})^2\hat{\sigma}_z-2\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \qquad \text{(A.6a)}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+,\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_-\right]=\left(\hat{a}^\dagger\right)^2(\hat{a})^2\hat{\sigma}_z+2\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \qquad \text{(A.6b)}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+,\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right]=\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger\right)^2\hat{\sigma}_z+\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \qquad \text{(A.6c)}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-,\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\right]=-\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_z-\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \qquad \text{(A.6d)}$$

[1] Os cálculos apresentados levam em conta a aproximação de dois níveis para o átomo, assumida no texto, de modo que os operadores da forma $\hat{\sigma}_\pm^2$ conduzirão, naturalmente, à destruição do estado, sendo, portanto, sumariamente anulados.

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] = \left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_-\right] = 0 \tag{A.6e}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = \left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = 0 \tag{A.6f}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = \hat{a}^\dagger\hat{a}\left(2\hat{a}^\dagger\hat{a}+1\right)\hat{a}\hat{\sigma}_+ \tag{A.7a}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] = \hat{a}^\dagger\hat{a}\left(-2\hat{a}^\dagger\hat{a}+1\right)\hat{a}\hat{\sigma}_- \tag{A.7b}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\left(2\hat{a}^\dagger\hat{a}-1\right)\hat{\sigma}_+ \tag{A.7c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_-\right] = -\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\left(2\hat{a}^\dagger\hat{a}+1\right)\hat{\sigma}_- \tag{A.7d}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \left(\hat{a}^\dagger\right)^2\right] = 2\left(\hat{a}^\dagger\right)^2 \tag{A.8a}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^2\right] = -2\hat{a}^2 \tag{A.8b}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\hat{a}^\dagger\right] = \left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \left(\hat{a}^\dagger\right)^2\hat{a}^2\right] = 0 \tag{A.8c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\right] = -\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a} \tag{A.9a}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger\right] = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger \tag{A.9b}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right] = -\hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2 \tag{A.9c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\right] = \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2 \tag{A.9d}$$

$$[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-] = [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+] = 0 \tag{A.10}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- \tag{A.11a}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_- \tag{A.11b}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = -\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+ \tag{A.11c}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = -\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{\sigma}_+ \tag{A.11d}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \left(\hat{a}^\dagger\right)^2\hat{a}^2\hat{\sigma}_z\right] = 2\hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_- \tag{A.12a}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \left(\hat{a}^\dagger\right)^2\hat{a}^2\hat{\sigma}_z\right] = -2\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\hat{\sigma}_+ \tag{A.12b}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_z\right] = -2\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\hat{\sigma}_+ - \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+ \tag{A.12c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_z\right] = 2\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- - \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_- \tag{A.12d}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = \left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\right] = 0 \tag{A.13}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \left(\hat{a}^\dagger\right)^2\hat{a}^2\hat{\sigma}_z\right] = \left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_z\right] = 0 \tag{A.14}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = 2\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{a}\hat{\sigma}_+ + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\hat{\sigma}_+ \tag{A.15a}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] = -2\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- \tag{A.15b}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\right] = 2\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+ + \hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+ \tag{A.15c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\sigma}_z, \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_-\right] = -2\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_- + \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_- \tag{A.15d}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_-\right] = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{\sigma}_z + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- + \hat{a}^\dagger\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+ \tag{A.16a}$$

$$\left[\hat{a}\hat{\sigma}_+, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-\right] = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{\sigma}_z + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- + \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \tag{A.16b}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{a}\hat{\sigma}_+\right] = -\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{\sigma}_z - \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- - \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{a}\hat{\sigma}_-\hat{\sigma}_+ \tag{A.16c}$$

$$\left[\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-, \hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\right] = -\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^3\hat{\sigma}_z - \left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)^2\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- - \hat{a}\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \tag{A.16d}$$

Referências Bibliográficas

[1] A. Einstein, "Elementare überlegungen zur interpretation der grundlagen der quantenmechanik," in *Scientific papers presented to Max Born*, pp. 33–40, 1953.

[2] D. Bohm and B. Hiley, "Unbroken quantum realism, from microscopic to macroscopic levels," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 23, p. 2511, 1985.

[3] M. Born, *Continuity, determinism, and reality*, vol. 30. Det Seleskab, 1955.

[4] A. Bolivar, *Quantum-classical correspondence: dynamical quantization and the classical limit*. Springer Science & Business Media, 2013.

[5] V. Allori, "Decoherence and the classical limit of quantum mechanics," 2002.

[6] A. C. de Oliveira, *Aspectos do Limite Clássico e Expansao Semi-Clássica*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais/ICEx/Departamento de Física, 2004.

[7] L. Ballentine, Y. Yang, and J. Zibin, "Inadequacy of Ehrenfest's theorem to characterize the classical regime," *Physical review A*, vol. 50, no. 4, p. 2854, 1994.

[8] A. Braemer, "Wkb-näherung," 2016.

[9] A. Bolivar, "Limite clássico da mecânica quântica," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 25, no. 2, p. 169, 2003.

[10] D. Bohm, B. J. Hiley, and P. N. Kaloyerou, "An ontological basis for the quantum theory," *Physics Reports*, vol. 144, no. 6, pp. 321–375, 1987.

[11] D. Bohm and B. Hiley, "The undivided universe," 1993.

[12] W. H. Zurek, "Decoherence, chaos, quantum-classical correspondence, and the algorithmic arrow of time," *Physica Scripta*, vol. 1998, no. T76, p. 186, 1998.

[13] E. Joos, H. D. Zeh, C. Kiefer, D. J. Giulini, J. Kupsch, and I.-O. Stamatescu, *Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory*. Springer Science & Business Media, 2013.

[14] W. Zurek and J. Paz, "Decoherence, chaos, the quantum and the classical," *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, vol. 110, no. 5-6, pp. 611–624, 1995.

[15] M. V. Berry, "Chaos and the semiclassical limit of quantum mechanics (is the moon there when somebody looks?)," *Quantum Mechanics: Scientific perspectives on divine action*, vol. 41, 2001.

[16] W. H. Żurek, "Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical rev," *Mod. Phys*, vol. 75, pp. 715–75, 2003.

[17] N. Wiebe and L. Ballentine, "Quantum mechanics of hyperion," *Physical Review A*, vol. 72, no. 2, p. 022109, 2005.

[18] L. Ballentine, "Classicality without decoherence: a reply to Schlosshauer," *Foundations of Physics*, vol. 38, no. 10, pp. 916–922, 2008.

[19] M. Schlosshauer, "Comment on"quantum mechanics of Hyperion"," tech. rep., 2006.

[20] M. Schlosshauer, "Classicality, the ensemble interpretation, and decoherence: Resolving the Hyperion dispute," *Foundations of Physics*, vol. 38, no. 9, pp. 796–803, 2008.

[21] T. Bhattacharya, S. Habib, and K. Jacobs, "The emergence of classical dynamics in a quantum world," *arXiv preprint quant-ph/0407096*, 2004.

[22] J. Kofler and Č. Brukner, "Classical world arising out of quantum physics under the restriction of coarse-grained measurements," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 18, p. 180403, 2007.

[23] A. C. Oliveira, "Classical limit of quantum mechanics induced by continuous measurements," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 393, pp. 655–668, 2014.

[24] S. Ghose and B. C. Sanders, "Continuous measurement and the quantum to classical transition,"

[25] K. Jacobs and D. A. Steck, "A straightforward introduction to continuous quantum measurement," *Contemporary Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 279–303, 2006.

[26] J. Kurchan, "Non-equilibrium work relations," *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2007, no. 07, p. P07005, 2007.

[27] C. Jarzynski, "Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach," *Physical Review E*, vol. 56, no. 5, p. 5018, 1997.

[28] C. Jarzynski, "Nonequilibrium equality for free energy differences," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 14, p. 2690, 1997.

[29] C. Jarzynski and D. K. Wójcik, "Classical and quantum fluctuation theorems for heat exchange," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 23, p. 230602, 2004.

[30] G. E. Crooks, "Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences," *Physical Review E*, vol. 60, no. 3, p. 2721, 1999.

[31] G. E. Crooks, "Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium," *Physical review E*, vol. 61, no. 3, p. 2361, 2000.

[32] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss, "Probability of second law violations in shearing steady states," *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 15, p. 2401, 1993.

[33] D. J. Evans and D. J. Searles, "Equilibrium microstates which generate second law violating steady states," *Physical Review E*, vol. 50, no. 2, p. 1645, 1994.

[34] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, "Dynamical ensembles in stationary states," *Journal of Statistical Physics*, vol. 80, no. 5-6, pp. 931–970, 1995.

[35] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, "Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics," *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 14, p. 2694, 1995.

[36] T. Hatano and S.-i. Sasa, "Steady-state thermodynamics of langevin systems," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 16, p. 3463, 2001.

[37] G. Hummer and A. Szabo, "Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 98, no. 7, pp. 3658–3661, 2001.

[38] F. Ritort, C. Bustamante, and I. Tinoco, "A two-state kinetic model for the unfolding of single molecules by mechanical force," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 21, pp. 13544–13548, 2002.

[39] W. De Roeck and C. Maes, "Quantum version of free-energy–irreversible-work relations," *Physical Review E*, vol. 69, no. 2, p. 026115, 2004.

[40] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante, "Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of jarzynski's equality," *Science*, vol. 296, no. 5574, pp. 1832–1835, 2002.

[41] S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, and M. Sano, "Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized jarzynski equality," *Nature Physics*, vol. 6, no. 12, pp. 988–992, 2010.

[42] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and atoms: introduction to quantum electrodynamics*. Wiley Online Library, 1989.

[43] R. R. Puri, *Mathematical methods of quantum optics*, vol. 79. Springer Science & Business Media, 2001.

[44] W. P. Schleich, *Quantum optics in phase space*. John Wiley & Sons, 2011.

[45] M. Kira and S. W. Koch, *Semiconductor quantum optics*. Cambridge University Press, 2011.

[46] J. C. Maxwell, *A dynamical theory of the electromagnetic field*. The Society, 1864.

[47] L. D. Landau, *The classical theory of fields*, vol. 2. Elsevier, 2013.

[48] W. Greiner and J. Reinhardt, *Field quantization*. Springer Science & Business Media, 2013.

[49] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*. No. 27, Oxford university press, 1981.

[50] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2007.

[51] E. Butkov, *Mathematical Physics*. World student series editions, Addison-Wesley, 1973.

[52] M. Frasca, "A modern review of the two-level approximation," *Annals of Physics*, vol. 306, no. 2, pp. 193–208, 2003.

[53] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical resonance and two-level atoms*. Courier Corporation, 2012.

[54] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, "Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser," *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, no. 1, pp. 89–109, 1963.

[55] M. Brune, E. Hagley, J. Dreyer, X. Maitre, A. Maali, C. Wunderlich, J. Raimond, and S. Haroche, "Observing the progressive decoherence of the "meter" in a quantum measurement," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 24, p. 4887, 1996.

[56] A. C. Oliveira, Z. T. Oliveira Junior, and N. S. Correia, "Quantum noise and its importance to the quantum classical transition problem: energy measurement aspects," *XVI Encontro de Modelagem Computacional, IV Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais, III Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional*, 2013.

[57] Y. N. Gnedin, A. Mihajlov, L. M. Ignjatović, N. Sakan, V. Srećković, M. Y. Zakharov, N. Bezuglov, and A. Klycharev, "Rydberg atoms in astrophysics," *New astronomy reviews*, vol. 53, no. 7-10, pp. 259–265, 2009.

[58] R. Ejnisman and P. Nussenzveig, "Átomos de rydberg: Estudos quânticos com átomos quase-clássicos," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, no. 1, 1997.

[59] R. G. Hulet and D. Kleppner, "Rydberg atoms in"circular"states," *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 16, p. 1430, 1983.

[60] J. A. C. Gallas, "Átomos de rydberg," *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, vol. 3, no. 1, pp. 41–45, 1986.

[61] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, "Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2010," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 84, no. 4, p. 1527, 2012.

[62] J. Hare, M. Gross, and P. Goy, "Circular atoms prepared by a new method of crossed electric and magnetic fields," *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 17, p. 1938, 1988.

[63] P. Nussenzveig, F. Bernardot, M. Brune, J. Hare, J. Raimond, S. Haroche, and W. Gawlik, "Preparation of high-principal-quantum-number "circular"states of rubidium," *Physical Review A*, vol. 48, no. 5, p. 3991, 1993.

[64] S. Kuhr, S. Gleyzes, C. Guerlin, J. Bernu, U. B. Hoff, S. Deléglise, S. Osnaghi, M. Brune, J.-M. Raimond, S. Haroche, *et al.*, "Ultrahigh finesse fabry-pérot superconducting resonator," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 16, p. 164101, 2007.

[65] J.-M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, "Manipulating quantum entanglement with atoms and photons in a cavity," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, no. 3, p. 565, 2001.

[66] G. Nogues, A. Rauschenbeutel, S. Osnaghi, M. Brune, J. Raimond, and S. Haroche, "Seeing a single photon without destroying it," *Nature*, vol. 400, no. 6741, p. 239, 1999.

[67] J. I. Kim, K. F. Romero, A. Horiguti, L. Davidovich, M. C. Nemes, and A. F. R. de Toledo Piza, "Classical behavior with small quantum numbers: The physics of ramsey interferometry of rydberg atoms," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 24, p. 4737, 1999.

[68] J. P. de Faria, *Aspectos do Entrelaçamento em Sistemas Quânticos Abertos*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais/ICEx/Departamento de Fısica, 2001.

[69] M. S. Hussein and S. R. A. Salinas, *100 anos de física quântica*. Editora Livraria da Fisica, 2002.

[70] C. Gerry and P. Knight, "Introductory quantum optics. 2005."

[71] G. M. Reuther, *Decoherence and Time-Resolved Readout in Superconducting Quantum Circuits (Dekohärenz und Zeitaufgelösste Quantenmessung in Supraleitenden Schaltkreisen)*, vol. 16. Logos Verlag Berlin GmbH, 2011.

[72] A. Messiah, "Quantum mechanics. vol. i," 1958.

[73] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.

[74] K. Rottwitt and P. Tidemand-Lichtenberg, *Nonlinear Optics: Principles and Applications*, vol. 3. CRC Press, 2014.

[75] C. Mendonça, L. Misoguti, F. Dall'Agnol, and S. Zilio, "Demonstração de um efeito óptico não linear utlizando a técnica de varredura-z em uma amostra de chá chinês," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 21, no. 2, pp. 272–279, 1999.

[76] G. New, *Introduction to nonlinear optics*. Cambridge University Press, 2011.

[77] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*. Cambridge university press, 1991.

[78] A. Imamoglu, H. Schmidt, G. Woods, and M. Deutsch, "Strongly interacting photons in a nonlinear cavity," *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 8, p. 1467, 1997.

[79] J. O. Rezende, *Limite Clássico da Igualdade de Jarzynski*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São João del-Rei/Defim - Departamento de Física e Matemática, 2016.

[80] L. Mandel and E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995.

[81] A. Yariv, "Quantum electronics, 3rd," *John Wiley & Sons, New York, 1988*, vol. 389, 1989.

[82] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti: sapphire laser," *Optics letters*, vol. 16, no. 1, pp. 42–44, 1991.

[83] T. Brabec and F. Krausz, "Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, no. 2, p. 545, 2000.

[84] W. Ruan, G. Li, J. Zeng, L. S. Kamzina, H. Zeng, K. Zhao, L. Zheng, and A. Ding, "Origin of the giant electro-optic kerr effect in la-doped 75pmn-25pt transparent ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 7, p. 074109, 2011.

[85] Y.-C. Chang, C. Wang, S. Yin, R. C. Hoffman, and A. G. Mott, "Giant electro-optic effect in nanodisordered ktn crystals," *Optics letters*, vol. 38, no. 22, pp. 4574–4577, 2013.

[86] T.-Z. Shen, S.-H. Hong, and J.-K. Song, "Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large kerr coefficient," *Nature materials*, vol. 13, no. 4, p. 394, 2014.

[87] A. K. Mohapatra, M. G. Bason, B. Butscher, K. J. Weatherill, and C. S. Adams, "A giant electro-optic effect using polarizable dark states," *Nature physics*, vol. 4, no. 11, pp. 890–894, 2008.

[88] H. Zhang, S. Virally, Q. Bao, L. K. Ping, S. Massar, N. Godbout, and P. Kockaert, "Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene," *Optics letters*, vol. 37, no. 11, pp. 1856–1858, 2012.

[89] L. Liou, X. Cao, C. McKinstrie, and G. P. Agrawal, "Spatiotemporal instabilities in dispersive nonlinear media," *Physical Review A*, vol. 46, no. 7, p. 4202, 1992.

[90] G. Vampa, T. Hammond, M. Nesrallah, A. Y. Naumov, P. Corkum, and T. Brabec, "Light amplification by seeded kerr instability," *Science*, vol. 359, no. 6376, pp. 673–675, 2018.

[91] J. L. W. V. Jensen, "Sur les fonctions convexes et les inégalités entre les valeurs moyennes," *Acta Mathematica*, vol. 30, no. 1, pp. 175–193, 1906.

[92] H. Híjar and J. M. O. de Zárate, "Jarzynski's equality illustrated by simple examples," *European Journal of Physics*, vol. 31, no. 5, p. 1097, 2010.

[93] U. Seifert, "Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 4, p. 040602, 2005.

[94] A. Imparato and L. Peliti, "Work-probability distribution in systems driven out of equilibrium," *Physical Review E*, vol. 72, no. 4, p. 046114, 2005.

[95] B. Cleuren, C. Van den Broeck, and R. Kawai, "Fluctuation and dissipation of work in a joule experiment," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 5, p. 050601, 2006.

[96] F. Douarche, S. Ciliberto, A. Petrosyan, and I. Rabbiosi, "An experimental test of the jarzynski equality in a mechanical experiment," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 70, no. 5, p. 593, 2005.

[97] S. An, M. Um, D. Lv, Y. Lu, J. Zhang, H. Quan, Z. Yin, J.-N. Zhang, and K. Kim, "Experimental test of quantum jarzynski equality with a trapped ion," in *APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics Meeting Abstracts*, vol. 1, p. 4007, 2014.

[98] D. Hendrix and C. Jarzynski, "A "fast growth" method of computing free energy differences," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 14, pp. 5974–5981, 2001.

[99] F. M. Ytreberg, R. H. Swendsen, and D. M. Zuckerman, "Comparison of free energy methods for molecular systems," *The Journal of chemical physics*, vol. 125, no. 18, p. 184114, 2006.

[100] S. R. Salinas, *Introdução a Física Estatística Vol. 09*. Edusp, 1997.

[101] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, "Quantum thermodynamcis-emergence of thermodynamic behavior within composite quantum systems," *Lecture Notes in Physics 2nd ed.(Springer, 2009)*, 2004.

[102] J. Teifel and G. Mahler, "Model studies on the quantum jarzynski relation," *Physical Review E*, vol. 76, no. 5, p. 051126, 2007.

[103] C. Bustamante, F. Ritort, and J. Liphardt, "The nonequilibrium thermodynamics of small systems," *Phys. Today*, vol. 58, no. cond-mat/0511629, pp. 43–48, 2005.

[104] S. Ciliberto and C. Laroche, "An experimental test of the gallavotti-cohen fluctuation theorem," *Le Journal de Physique IV*, vol. 8, no. PR6, pp. Pr6–215, 1998.

[105] D. J. Searles and D. J. Evans, "Ensemble dependence of the transient fluctuation theorem," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 9, pp. 3503–3509, 2000.

[106] G. Ayton, D. J. Evans, and D. J. Searles, "A local fluctuation theorem," *The Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 5, pp. 2033–2037, 2001.

[107] D. J. Evans, D. J. Searles, and E. Mittag, "Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales," *Phys. Rev. E 65, 051105 (2001)*, 2001.

[108] E. Gerstner, "Second law broken: Small-scale energy fluctuations could limit minaturization," *Nature online news*, 2002.

[109] D. Carberry, J. C. Reid, G. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, and D. J. Evans, "Fluctuations and irreversibility: An experimental demonstration of a second-law-like theorem using a colloidal particle held in an optical trap," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 14, p. 140601, 2004.

[110] D. Carberry, M. Baker, G. Wang, E. M. Sevick, and D. J. Evans, "An optical trap experiment to demonstrate fluctuation theorems in viscoelastic media," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 9, no. 8, p. S204, 2007.

[111] E.-L. Florin, V. T. Moy, and H. E. Gaub, "Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs," *Science*, vol. 264, no. 5157, pp. 415–417, 1994.

[112] L. Tskhovrebova, J. Trinick, J. Sleep, and R. Simmons, "Elasticity and unfolding of single molecules of the giant muscle protein titin," *Nature*, vol. 387, no. 6630, p. 308, 1997.

[113] A. F. Oberhauser, P. E. Marszalek, H. P. Erickson, and J. M. Fernandez, "The molecular elasticity of the extracellular matrix protein tenascin," *Nature*, vol. 393, no. 6681, p. 181, 1998.

[114] S. B. Smith, Y. Cui, and C. Bustamante, "Overstretching b-dna: the elastic response of individual double-stranded and single-stranded dna molecules," *Science*, vol. 271, no. 5250, pp. 795–799, 1996.

[115] T. T. Perkins, D. Smith, S. Chu, *et al.*, "Relaxation of a single dna molecule observed by optical microscopy," *Science*, vol. 264, no. 5160, pp. 822–826, 1994.

[116] T. R. Strick, J.-F. Allemand, D. Bensimon, A. Bensimon, and V. Croquette, "The elasticity of a single supercoiled dna molecule," *Science*, vol. 271, no. 5257, pp. 1835–1837, 1996.

[117] J. Hide and V. Vedral, "Detecting entanglement with jarzynski's equality," *Physical Review A*, vol. 81, no. 6, p. 062303, 2010.

[118] M. Ohzeki, "Quantum annealing with the jarzynski equality," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 5, p. 050401, 2010.

[119] A. Engel and R. Nolte, "Jarzynski equation for a simple quantum system: Comparing two definitions of work," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 79, no. 1, p. 10003, 2007.

[120] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press on Demand, 2002.

[121] J. J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley, 2011.

[122] S. Stenholm, "Quantum theory of electromagnetic fields interacting with atoms and molecules," *Physics Reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–121, 1973.

[123] R. Juárez-Amaro, A. Zuñiga-Segundo, and H. Moya-Cessa, "Several ways to solve the jaynes-cummings model," *Applied Mathematics & Information Sciences*, vol. 9, no. 1, p. 299, 2015.

[124] C. Jarzynski, "Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale," *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 329–351, 2011.

[125] A. B. de Magalhães and A. C. Oliveira, "Characteristic entanglement timescales of a qubit coupled to a quartic oscillator," *Physics Letters A*, vol. 380, no. 4, pp. 554–561, 2016.

Índice Remissivo

Átomo
de dois níveis, 27, 52
de hidrogênio, 26
de Rydberg, 25, 26

Aproximação
de dipolo, 11, 22
de dois níveis, 12, 23
de onda girante, 12

Calibre de Coulomb, 11, 16, 17, 24

Dessintonia, 28, 29

Efeito
Casimir, 20
Kerr, 30, 31
Energia
cinética, 36
de ligação, 26
interna, 34
livre de Helmholtz, 11, 33, 35, 36, 38, 40
Equação
de Hamilton-Jacobi, 11
de Helmholtz, 17, 18
de Poisson, 16
de Schrödinger, 10, 11, 29, 40

Fórmula de Euler, 45
Função
de modo, 24
de onda, 20, 23
de partição, 34, 35, 39
densidade de probabilidade, 35

Igualdade de Jarzysnki, 11, 12, 33, 38, 46, 52

Lei
da termodinâmica, 33, 34, 36
de Ampère-Maxwell, 16
de Gauss, 15, 16
de Planck, 10
Limite Clássico, 10, 12, 25, 26

Método
das franjas de Ramsey, 27
de Stenholm, 44
WKB, 10
Meio Kerr, 31, 52
Modelo de Jaynes-Cummings, 11, 12, 21, 28, 52

Onda plana, 11, 16, 17, 19
Operador
de aniquilação, 20, 23
de criação, 20, 23
de dipolo, 23
de estados, 40, 46
de evolução temporal, 29, 40, 41, 44, 46
de ordenamento temporal, 29
de trabalho, 38
hermitiano, 40, 52
laplaciano, 17
número, 38
Oscilador
harmônico, 20, 31
harmônico clássico, 19
harmônico forçado, 19
harmônico simples, 47
não linear, 52
quártico, 31, 52

Permeabilidade do vácuo, 17
Permissividade do vácuo, 13

Quantização, 14
    canônica, 11, 14

Relação
    de Baker-Campbell-Hausdorff, 41
    de dispersão, 18
    de Hatano-Sasa, 11, 52
Representação
    de Dirac, 40
    de Heisenberg, 40, 41
    de interação, 25, 29, 40
    de Schrödinger, 29, 40, 41
RWA, 25, 28

Série
    de Dyson, 41
    de potências, 30, 41
    de Taylor, 22
Susceptibilidade, 30, 31, 47

Teorema
    da desigualdade de Jensen, 33
    da flutuação transiente, 11
    de Crooks, 11, 36, 52
    de decomposição de Helmholtz, 16
    de Ehrenfest, 10
    de Evans, 35, 36
    de flutuação, 35, 36, 47, 52
    de Gallavotti-Cohen, 35
    de Gauss, 15
    de Liouville, 10, 35
Teoria
    clássica, 10
    de perturbação, 41
    de renormalização, 20
    quântica, 10
    quântica de campos, 41