

# COLISÕES ATÔMICAS MEDIADAS POR FÓTONS

Yuri Alexandrovich Barbosa

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física básica.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano

OK

USP/IFSC/SBI



8-2-001575

São Carlos  
2004

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....Te. 1535..

Barbosa, Yuri Alexandrovish

“Colisões atômicas mediadas por fótons”

Yuri Alexandrovish Barbosa – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2004 - Páginas: 148

Área: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano

1. Colisões Atômicas. 2. Colisões Frias

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE YURI  
ALEXANDROVISH BARBOSA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO  
CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-02-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano(Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. José Antonio Roversi – UNICAMP

Prof. Dr. Gilberto Aparecido Prata Vieira – UFSCar

Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross – IFSC/USP

Prof. Dr. Esmerindo de Sousa Bernardes – IFSC/USP

Ao Divino Mestre  
"Conhecedor de toda a Ciência"

## Sou Grato!

- ☆ Ao Grande Amigo Gabriel, Mestre Gabriel, o Guia que vem me clareando todos os dias;
- ☆ À Claudía, a “frô” que vem me acompanhando nesta jornada, que junto com nossa filha Ana Clara vêm perfumando e alegrando meu caminho;
- ☆ Aos meus queridos Pais, Cláudio e Ivete e a maninha Damaris que vêm me assistindo. Ao irmão Igor e a vovó Magdalena que em mim estão presentes não só na memória como também no coração;
- ☆ Aos inestimáveis amigos, o “Trio Parada Dura”: Clodoaldo, Matheus e Silvio César e a Dupla: Helena Carolina e Maira Cristina;
- ☆ Ao Orientador Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano;
- ☆ Aos amigos de sala, Felipe e Paulo que muito me auxiliaram;
- ☆ À amiga Regiane Ragi que clareou minha vinda a São Carlos;
- ☆ À secretária do grupo, Isabel Rossani, pela dedicação e excelência em seu trabalho;
- ☆ Aos funcionários da Biblioteca, Gráfica, Informática, Limpeza e Portaria, pelos trabalhos prestados;
- ☆ À Amália, Evandro e Marcelo Marchioli pelo auxílio dado neste doutoramento;
- ☆ À Aida, Anderson, Brás Muniz, Colato, Cris, Denise (Gráfica), Fábio Gatti, Guilherme, Flávio Isaac (Ovo), Gilberto (Sr. Miague), Gugs, Lia, Lucas Máximo, Marcel Firmino, Marcel Novaes, Marília, Newton Barbosa, Pásqua, Rosane, Salete, Serginho, Wander e Washington, amizades feitas neste Instituto;
- ☆ Aos professores: Agda Celina, Cléber Mendonça, Esmerindo Bernardes, Francisco Alcaraz, Francisco Guimarães, Iouri Poussep, Marcos Lúcio Góes, Miled, Tomaz Catunda, Vanderlei Bagnato e Zé Edu, aos quais também contribuíram para meu aprendizado;
- ☆ Ao Mestre Miguel, que uma vez, quando comentava sobre a pressão que vinha sentido no trabalho, “tira do chapéu” a ilustre frase: “-É sob pressão que o carvão vira diamante”;
- ☆ À amiga Vitória Marta, que muito me encorajou;
- ☆ A todos que me auxiliaram, ligados ou não a este trabalho;
- ☆ A FAPESP, financiadora do projeto de pesquisa.

Houve períodos em que o cansaço, a insegurança e a dúvida começaram a me dominar. Nestes momentos de fraqueza, quando julgava-me ser um físico mais pela insistência do que pela competência, pensei desistir deste trabalho. Então me lembrava da história que ouvira em um CD chamado "Canções do Divino Mestre", baseado no Bhagavad-gita, um episódio do Mahabharata, o épico sânscrito que narra a história do mundo antigo.

O Bhagavad-gita inicia-se descrevendo uma batalha acontecida aproximadamente há 5.000 anos, em um campo de peregrinação denominado Kuruksetra, localizado atualmente na Índia. Esta batalha enfoca dois interlocutores, Krishna e seu discípulo Árjuna. A seguir, transcrevo algumas das narrativas que me encorajaram:

*"Postados entre os dois exércitos, neste instante Árjuna viu seus pais, seus avós, seus mestres, seus tios, seus irmãos, seus filhos, os seus netos e o seu sogro, seus entes queridos todos bem na frente do seus olhos;*

*-Vendo parentes e amigos, presentes diante de mim;  
Por tal ânimo de luta, sinto meu corpo tremer e minha boca secar;  
O meu corpo está tremendo e meu cabelo arrepiado;  
Minha pele está ardendo, e até o meu arco Gandiva escorrega de minhas mãos.*

*-Não, não posso permanecer neste campo de batalha;  
Minha mente está girando, já nem me lembro de mim;  
E só prevejo infortúnios, ó matador de demônios;*

*-Não consigo ver o bem que decorreria da morte de meus parentes na luta, e não posso caro Krishna desejar vitória, reino ou mesmo felicidade como resultados dela".*

*O Lamento de Árjuna  
Cap. 1, Estrofes 28 a 31.*

*"Vendo Árjuna entristecido, com os olhos rasos d'água, vencido pela dor, o supremo senhor Krishna disse as seguintes palavras:*

*-Como foi que esta impotência tomou conta de você. Ela não condiz com quem conhece o valor da vida e ela não levará aos planetas celestiais, mas a infâmia e a desonra. Ó descendente de Kunti, não permita que a fraqueza domine o seu coração, não é próprio de um guerreiro abandonar a batalha. Erga-se para lutar, ó vencedor de inimigos".*

*A Eternidade da Alma  
Cap. 2, Estrofes 1 a 3.*

## Resumo

Este trabalho visa o estudo de colisões atômicas mediadas por fótons. Devido à presença da luz ressonante consideramos em nosso sistema os processos de excitação e decaimento atômicos. Em particular, o decaimento atômico tem sua importância no estudo das armadilhas magneto-ópticas, pois este decaimento poder ser um dos fatores que limita a permanência dos átomos confinados neste tipo de armadilha. Apresentaremos uma formulação inédita para a resolução numérica das equações de populações e coerências que descrevem o processo colisional para um par atômico de átomos de dois níveis. Nesta formulação, não utilizamos aproximação, com isso foi possível também, neste trabalho, checarmos a validade da teoria semi-clássica, uma vez que esta é elaborada por um método aproximativo. Comparando nossa formulação, ao qual batizamos de formalismo quântico, com o formalismo semi-clássico, verificamos que a validade deste último restringe-se quando atribuímos determinados valores para o *momentum* e largura do pacote de ondas, associado à partícula reduzida. Baseado nas redes-ópticas, apresentaremos também um modelo de experimento que possibilite a preparação de um estado inicial para dois átomos colidentes na presença de um feixe laser de prova. Um outro estudo consiste em verificarmos a existência de um potencial efetivo que possibilite descrever o mesmo resultado, assintoticamente, utilizando os formalismos quântico e o Liouvilliano clássico.

## Abstract

We study atomic collisions mediated by photons. Due to the presence of resonant light, we consider atomic decay and excitation processes. In particular, the atomic decay is important to the study of magneto-optical traps, because this process is one of the factors limiting the time of atomic confinement in these devices. We present a new formulation to solve numerically the equations describing the populations and coherences involved in the collision process of a pair of two-level atoms. This is a numerically exact approach; hence we have been able to check the semi-classical results. We verify that the validity of this approximation is restricted to certain ranges of momentum and wave-packet width, both associated with the reduced particle. Based on current optical-lattice technology, we also present a thought experiment in which it is possible to prepare an initial state of the two colliding atoms in the presence of a probe laser beam. Another study concerns the verification of the existence of an effective potential which gives the correct asymptotic quantum collision output in a classical Liouvillian framework.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Dinâmica do processo colisional de dois átomos na presença de um feixe laser de prova</b>	<b>6</b>
2.1 A Formulação de Weyl-Wigner . . . . .	6
2.2 O Hamiltoniano para dois átomos . . . . .	9
2.3 Interação do laser com os átomos . . . . .	12
2.4 A interação do campo quantizado do vácuo com os átomos . . . . .	13
2.5 O hamiltoniano simplificado . . . . .	14
2.6 As equações de movimento . . . . .	17
<b>3 Tratamento quântico para a dinâmica colisional</b>	<b>19</b>
3.1 A dinâmica de Schrödinger . . . . .	20
3.2 A função de Wigner dependente do tempo para partícula livre . . . . .	23
3.3 A função de onda sujeita a um potencial . . . . .	26
3.4 Resultados comparativos entre as dinâmicas clássica e quântica . . . . .	29
3.4.1 A função de Wigner para um par atômico aprisionado em um potencial de oscilador harmônico . . . . .	30
3.4.2 A função de Wigner espalhada por um potencial repulsivo $1/x^3$ . . . . .	33
<b>4 O Estado Inicial</b>	<b>39</b>

---

4.1	Um potencial efetivo para as evoluções clássica e quântica . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Tratamento quântico para a dinâmica colisional de átomos de dois níveis</b>	<b>55</b>
5.1	A dinâmica quântica para átomos de dois níveis . . . . .	57
5.1.1	O termo de emissão espontânea . . . . .	58
5.1.2	O termo da matriz do potencial . . . . .	60
5.1.3	O termo de derivada cruzada . . . . .	61
5.2	O Programa . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Colisão atômica mediada por fótons</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>Conclusão</b>	<b>84</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>87</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>90</b>
<b>A</b>	<b>O Hamiltoniano de interação entre dois átomos e um feixe laser de prova</b>	<b>90</b>
A.1	As coordenadas do centro de massa e relativas para os átomos e a “molécula” . . . . .	93
A.2	O Hamiltoniano de Interação em termos das coordenadas do centro de massa e relativas atômicas e molecular . . . . .	97
A.3	Simplificação para o Hamiltoniano de Interação . . . . .	100
<b>B</b>	<b>Dedução do hamiltoniano de interação entre o campo quântico de vácuo e o sistema de dois átomos</b>	<b>103</b>
<b>C</b>	<b>As equações de população e coerências.</b>	<b>106</b>
C.1	Comutadores . . . . .	109

---

C.1.1	• <i>Momentum</i> :	
	109	
C.1.2	• Potenciais:	
	111	
D	A presença do <i>detuning</i> nas equações de movimento	117
E	Eliminação dos operadores de campo das equações de população e coerência	120
F	Atividade Óptica	126
G	Obtenção de ondas circularmente polarizadas	127
H	O potencial de confinamento de átomos	129
I	A equação de Schrödinger em uma transformação galileana	130
J	A equação de movimento da matriz de Wigner	133
K	A equação de movimento de $Q(x,y,t)$	136
L	Dedução da expressão (5.28)	138

# Lista de Figuras

1.1	Ilustração de uma armadilha magneto-óptica: (1) representa as bobinas em configuração anti-Helmholtz; (2) representa os pares ortogonais de feixes laser contrapropagantes e (3) a nuvem de átomos aprisionados. . . . .	3
1.2	Mecanismos básicos de perdas em armadilhas magneto-ópticas. As figuras mostram potenciais arbitrários, para os estados fundamental e excitado, do par atômico em função da distância internuclear.	4
2.1	Representação de um sistema atômico. . . . .	9
2.2	Ilustração de dois átomos interagentes formando um par atômico.	11
3.1	Representação gráfica do pacote de ondas no instante inicial: (a) a parte real; (b) a parte imaginária e (c) o módulo da função ao quadrado. . . . .	21
3.2	Representação gráfica da função de Wigner no instante $t = 0$ . . .	22
3.3	Representação gráfica do pacote de ondas nos instantes $t = 0 \tau$ e $t = 1.0 \times 10^6 \tau$ : (a) a parte real; (b) a parte imaginária e (c) o módulo da função ao quadrado. . . . .	25
3.4	Representação gráfica da função de Wigner no instante $t = 0$ e $t = 4.0 \times 10^5 \tau$ . . . . .	26
3.5	Representação gráfica do pacote de ondas para um par atômico colidente de átomos de $^{87}\text{Rb}$ sujeito a um potencial com barreira quadrática. A figura ilustra o acontecimento para três instantes: $t = 0 \tau$ ; $t = 7.0 \times 10^5 \tau$ (momento em que o pacote choca-se com a barreira) e $t = 13.0 \times 10^5 \tau$ . . . . .	28
3.6	Representação da função de Wigner <i>versus</i> $wa_0$ , considerando a seção $x = 1000a_0$ , comparando as dinâmicas clássica e quântica. Estamos considerando para $t = 3 \times 10^5 \tau$ . . . . .	32

- 3.7 Comparação entre as evoluções clássica e quântica para a função de Wigner sob a ação de um potencial repulsivo, para um tempo  $t = 6.5 \times 10^5 \tau$ . Aqui mostramos a seção  $x = 1000 a_0$ . . . . . 33
- 3.8 Evolução temporal da função de Wigner para um tempo  $t = 7.0 \times 10^5 \tau$  e *momentum*  $wa_0 = -0.01$ . Os gráficos (a) e (c) representam a evolução quântica enquanto os gráfico (b) e (d), a evolução clássica. 34
- 3.9 Evolução temporal da função de Wigner para um tempo  $t = 11 \times 10^5 \tau$  e *momentum*  $wa_0 = -0.01$ . Os gráficos (a) e (c) representam a evolução quântica enquanto os gráfico (b) e (d), a evolução clássica. 35
- 3.10 Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para um *momentum* de  $w_0a_0 = -0.001$  e tempo  $t = 35 \times 10^5 \tau$ . . . 36
- 3.11 Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para um *momentum* de  $w_0a_0 = -0.03$  e tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ . . . 37
- 3.12 Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para o tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ , *momentum* de  $w_0a_0 = -0.03$  e largura do pacote de ondas  $\Delta x/a_0 = 300a_0$ . . . . . 38
- 4.1 Representação de uma rede óptica formada por um único laser. . . 40
- 4.2 Figura ilustrando uma rede óptica tridimensional. Caso estivermos utilizando três feixes laser, veremos várias destas redes, sobrepostas umas as outras. . . . . 40
- 4.3 Figura ilustrando uma rede óptica tridimensional para ondas  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ . No caso de utilizarmos três feixes laser, veremos várias destas redes, sobrepostas umas as outras. . . . . 41
- 4.4 Representação de uma rede óptica tridimensional para ondas  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ , aprisionando átomos, formada por três feixes laser. . . . . 42
- 4.5 Sistema de coordenadas do sistema atômico. . . . . 44
- 4.6 Representação gráfica de um potencial de interação de dois átomos, em função da distância interatômica. . . . . 47
- 4.7 Ilustração de um potencial em função da distância interatômica. . . 51
- 6.1 Ilustração pictórica dos potenciais assintótico com barreira quadrática, para o estado fundamental ( $V_g(x)$ ) e repulsivo do tipo  $1/x^3$  para o estado excitado ( $V_e(x)$ ) em função da distância interatômica  $x$ . . . 65

- 6.2 Representação da população de átomos no estado fundamental. Esta gaussiana está com o pico centrado em  $x_0 = 8500a_0$ ; com uma velocidade inicial  $v = -10\text{cm/s}$ , valor este que corresponde a  $w = -0.5769 \times 10^{-3}a_0^{-1}$ , uma vez que  $w = \frac{p}{2\pi\hbar} = \frac{\mu v}{2\pi\hbar}$ , sendo  $\mu$  a massa reduzida do átomo de  $^{87}\text{Rb}$ . Consideramos que a largura  $\Delta x = 1176a_0$  [23]. . . . . 66
- 6.3 Ilustração da evolução temporal da distribuição de probabilidade para o estado fundamental. Os gráficos (a), (b) e (c) foram gerados a partir do formalismo quântico enquanto os gráficos (d), (e) e (f) foram gerados a partir do formalismo semi-clássico. . . . . 67
- 6.4 Ilustração da evolução temporal da distribuição de probabilidade para o estado fundamental. Os gráficos (a) ( $t = 10 \times 10^5\tau$ ), (b) ( $t = 20 \times 10^5\tau$ ) e (c) ( $t = 50 \times 10^5\tau$ ) foram gerados a partir do formalismo quântico enquanto os gráficos (d) ( $t = 10 \times 10^5\tau$ ), (e) ( $t = 20 \times 10^5\tau$ ) e (f) ( $t = 50 \times 10^5\tau$ ) foram gerados a partir do formalismo semi-clássico. . . . . 68
- 6.5 Gráficos representando a distribuição de quase probabilidades para o estado fundamental ((a) ( $t = 5 \times 10^5\tau$ ), (c) ( $t = 10 \times 10^5\tau$ ) e (e) ( $t = 100 \times 10^5\tau$ )) e para a distribuição de quase-probabilidade para o estado excitado ((b) ( $t = 5 \times 10^5\tau$ ), (d) ( $t = 10 \times 10^5\tau$ ) e (f) ( $t = 100 \times 10^5\tau$ )). . . . . 70
- 6.6 Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental para diferentes tempos. Os gráficos (a) ( $t = 100 \times 10^5\tau$ ), (b) ( $t = 200 \times 10^5\tau$ ) originam-se do formalismo quântico enquanto os gráficos (c) ( $t = 100 \times 10^5\tau$ ) e (d) ( $t = 200 \times 10^5\tau$ ), originam-se do formalismo semi-clássico. . . . . 71
- 6.7 Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental. Os gráficos (a), (c) retratam a colisão no tempo  $t = 300 \times 10^5\tau$  e os gráficos (b) e (d) retratam a colisão no tempo  $t = 500 \times 10^5\tau$ . Lembrando que os gráficos da coluna à esquerda são originários do formalismo quântico e os da direita do formalismo semi-clássico. . . . . 73
- 6.8 Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental. Os gráficos (a), (c) retratam a colisão no tempo  $t = 700 \times 10^5\tau$  e os gráficos (b) e (d) retratam a colisão no tempo  $t = 1700 \times 10^5\tau$ . Observamos que estes tempos retratam os átomos após a colisão. . . . . 74
- 6.9 Gráficos da função de Wigner para o estado fundamental, calculados a partir do formalismo quântico e semi-clássico, para o tempo  $t = 1700 \times 10^5\tau$ . . . . . 75

6.10	Gráficos da função de Wigner para o estado excitado, calculados a partir do formalismo quântico e semi-clássico, para o tempo $t = 1700 \times 10^5 \tau$ . . . . .	76
6.11	Gráficos da distribuição de densidade de probabilidade no espaço, para o estado fundamental (gráficos (a) e (b)) e para o estado excitado (gráficos (c) e (d)). . . . .	77
6.12	Gráficos da distribuição de probabilidade no <i>momentum</i> , para o estado fundamental (gráficos (a) e (b)) e para o estado excitado (gráficos (c) e (d)). . . . .	78
6.13	Gráficos referentes ao tempo $t = 100 \times 10^5 \tau$ da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c). . . . .	79
6.14	Gráficos referentes ao tempo $t = 300 \times 10^5 \tau$ da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c). . . . .	80
6.15	Gráficos referentes ao tempo $t = 400 \times 10^5 \tau$ da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c). . . . .	81
6.16	Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo $t = 100 \times 10^5 \tau$ . . . . .	82
6.17	Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo $t = 300 \times 10^5 \tau$ . . . . .	82
6.18	Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo $t = 400 \times 10^5 \tau$ . . . . .	83
A.1	Representação esquemática de dois átomos de hidrogênio e os respectivos vetores posição dos elétrons e prótons. . . . .	91
E.1	Gráfico ilustrando as diferenças de energia. . . . .	121
F.1	Rotação do plano de polarização da luz devido à atividade óptica do meio. . . . .	126
G.1	Representação de dois campos em um sistema de coordenadas. . .	127

# Capítulo 1

## Introdução

Este trabalho tem por objetivo o estudo de colisões atômicas mediadas por fótons. Formulamos e resolvemos numericamente um conjunto de equações diferenciais acopladas que descrevem esta colisão. Aplicando o formalismo de Weyl-Wigner [1, 2], foi possível mapear a distribuição de quase-probabilidade do estado atômico no espaço de fase da posição e *momentum* para distintos tempos da colisão atômica. Utilizamos a expressão “quase-probabilidade” no formalismo de Wigner, uma vez que a distribuição pode apresentar valores negativos, sendo este um caráter quântico.

A base deste trabalho consiste em uma formulação inédita das equações que descrevem o processo colisional para dois átomos de dois níveis, na presença de um feixe laser de prova. Nesta formulação não utilizamos aproximação alguma, formulamos o caso exato para a colisão. Para tal feito, utilizamos o formalismo Weyl-Wigner, como dito anteriormente, e a equação de Schrödinger.

Oriundos de uma linha de pesquisa em colisões atômicas, orientada pelo Prof. Reginaldo de Jesus Napolitano, foram feitos dois trabalhos nesta área, [3, 4], tendo por base a resolução numérica de um conjunto de equações semi-clássicas para descrever este processo colisional. Com esta abordagem semi-clássica foi possível separar os graus de liberdade externos (movimento translacional atômico, descrita pela equação de Liouville [5]) dos graus de liberdade internos (excitação e decaimento atômicos). O movimento translacional do par atômico, descrito por uma trajetória clássica, é a técnica mais popular de descrever a dinâmica colisional molecular [6].

Como será visto no seguimento deste trabalho, a abordagem semi-clássica é proveniente de uma aproximação, e consiste em expandirmos o integrando de uma expressão das equações diferenciais em série de potências de  $\hbar$  (constante de Planck) e truncá-la na ordem zero desta constante [7]. Em contra partida, ao utilizarmos nossa abordagem, imersa em um contexto quântico, e não possuindo aproximação, foi possível checarmos a validade da teoria semi-clássica para a descrição do processo colisional. Como veremos mais adiante, observaremos que a validade da teoria semi-clássica está vinculada ao potencial, ao *momentum* e à



largura da distribuição do pacote de ondas.

Antes de detalharmos mais sobre este trabalho, no que se refere à disposição e constituição de cada capítulo, faremos um adendo sobre a armadilha magneto-óptica, pois inicialmente esta foi a principal motivação de nossa pesquisa, uma vez que as colisões que acontecem no interior desta armadilha podem restringir o tempo de confinamento dos átomos. Conseqüentemente, a dinâmica colisional de átomos frios se tornou um importante objeto de estudos experimentais e teóricos [8].

O Instituto de Física de São Carlos tem tradição na área de resfriamento e aprisionamento de átomos neutros pela utilização de laser. Em particular, o Instituto tem feito experiências com nuvens de átomos alcalinos neutros confinados por um dispositivo chamado armadilha magneto-óptica (MOT - *magneto-optical trap*). Estas armadilhas vêm contribuindo para o conhecimento dos átomos, fornecendo-nos valiosas informações sobre sua natureza atômica e molecular, como por exemplo, a espectroscopia fotoassociativa [9], capaz de nos revelar os estados ligados de uma molécula.

A história das MOTs inicia-se em 1975 com a técnica da redução da velocidade atômica via laser por Theodor Hänsch e Arthur Schawlow [10] para átomos neutros, e por David Wineland e Hans Dehmelt [11] para íons aprisionados; em 1986 D. Pritchard *et al.* [12] apresentaram as primeiras idéias sobre as armadilhas; em 1987 E.L. Raab *et al.* [13] demonstraram a primeira armadilha, utilizando um feixe de átomos desacelerados de sódio através da pressão de radiação, onde eram capturados na armadilha magneto-óptica no final do processo.

Para descrevermos uma armadilha magneto-óptica, consideremos uma região em torno da origem de um sistema de coordenadas em que três pares ortogonais de feixes laser contrapropagantes se cruzam. Consideremos também duas espiras circulares idênticas, posicionadas de forma a ter seus eixos de simetria coincidentes com o eixo  $z$ , simetricamente afastadas do plano  $xy$  e carregando correntes em sentidos opostos (configuração anti-Helmholtz) (ver Fig. 1.1). É possível, com este arranjo e escolhendo adequadamente os parâmetros envolvidos (polarização e frequência dos feixes laser, intensidade da corrente, pressão de gás de fundo no recipiente, etc.), confinar uma nuvem de átomos alcalinos neutros em torno da origem. A nuvem gasosa pode atingir temperaturas de apenas algumas centenas de microkelvins e densidades da ordem de  $10^{10}$  átomos por centímetro cúbico (cerca de um milhão de átomos em uma região cujo diâmetro não excede um milímetro). A pesquisa em resfriamento e aprisionamento de átomos neutros, via laser, renderam a Claude N. Cohen-Tannoudji [14], Steven Chu [15] e William D. Phillips [16] o prêmio Nobel em Física no ano de 1997.

Há basicamente dois processos de perdas que ocorrem em uma MOT; são eles a mudança de estrutura fina e o escape radiativo [17], os quais são ilustrados pela Fig. (1.2). O mecanismo de perda por mudança de estrutura fina consiste em considerarmos três canais de colisão, ao qual chamaremos de fundamental, intermediário e excitado. Neste mecanismo, um par atômico, no estado fundamental

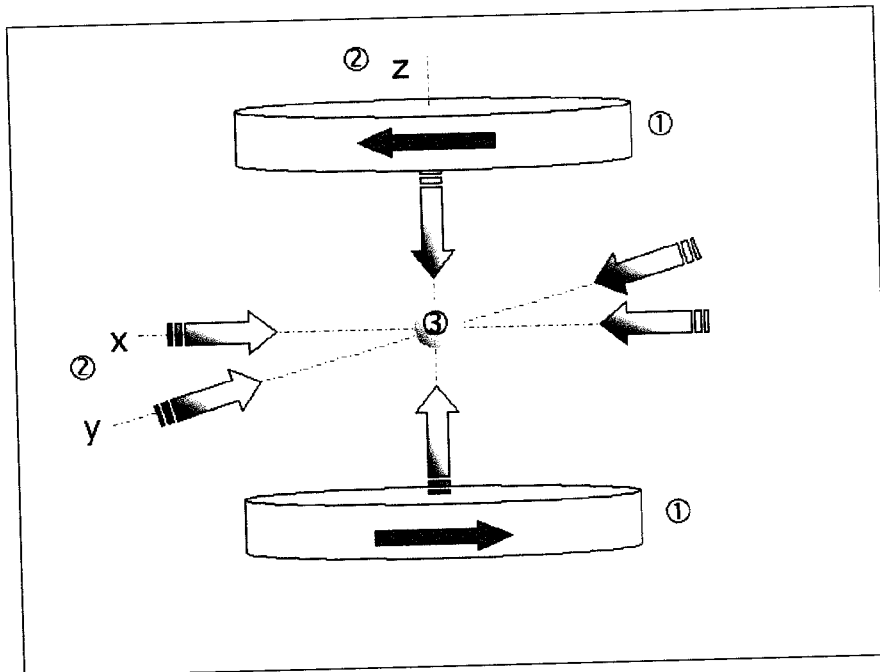


Figura 1.1: Ilustração de uma armadilha magneto-óptica: (1) representa as bobinas em configuração anti-Helmholtz; (2) representa os pares ortogonais de feixes laser contrapropagantes e (3) a nuvem de átomos aprisionados.

(a), que está em processo de colisão, é excitado em um ponto denominado ponto de *Condon* ( $Rc$ ). Devido à aproximação do par colidente, pode acontecer que o spin de um átomo interfira no spin do outro átomo mudando sua orientação, acarretando assim, em uma mudança de estrutura fina. Deste modo, os átomos, ao se afastarem, podem estar sob a ação de um outro potencial (b) (denominado, na ilustração, de intermediário). Mas agora, ao se afastarem, estão com um ganho de energia cinética ( $\Delta E$ ), devido à conservação de energia, podendo escapar da armadilha.

O mecanismo de escape radiativo consiste no fato de que o par atômico (a), quando excitado em  $Rc$ , pode decair, via emissão espontânea (b). Se estes átomos, quando no estado excitado, forem acelerados, ao decaírem, retornam ao estado fundamental (c) com um acréscimo de energia cinética ( $\Delta E$ ), suficiente para escaparem da armadilha.

Para o formalismo que apresentaremos neste trabalho, consideramos a presença de decaimento atômico; processo este similar ao que acontece em uma armadilha quando há o escape radiativo. Consideramos também as colisões como sendo binárias e um modelo de duas curvas de potencial. A justificativa para considerarmos as colisões como sendo binárias, reside no fato de que em uma armadilha pode-se obter facilmente uma densidade típica de  $10^{10}$  átomos por centímetro cúbico da amostra confinada. Assim, estimamos uma distância interatômica média de  $5 \times 10^4 \text{ \AA}$ . O comprimento de onda térmico é definido por

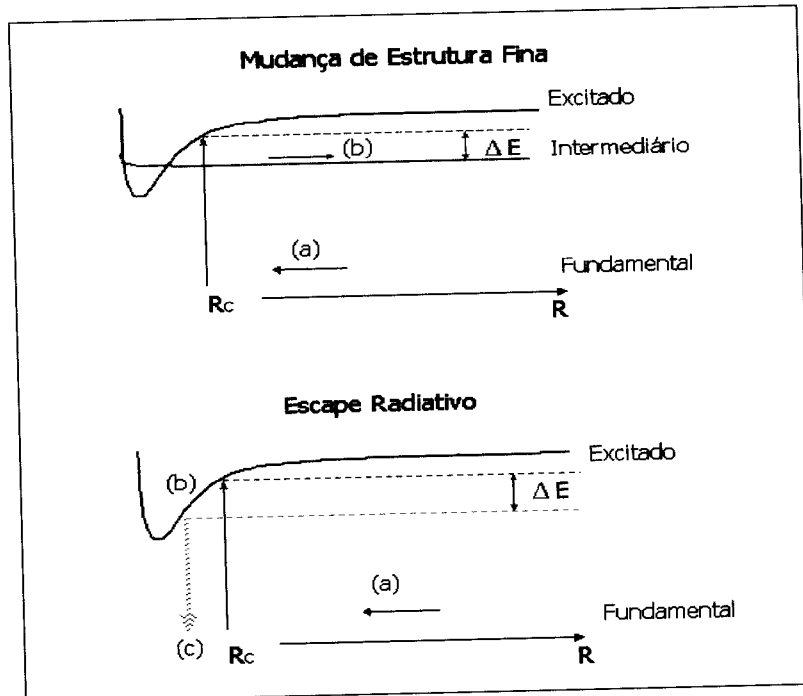


Figura 1.2: Mecanismos básicos de perdas em armadilhas magneto-ópticas. As figuras mostram potenciais arbitrários, para os estados fundamental e excitado, do par atômico em função da distância internuclear.

[18]

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

o qual  $m$  é a massa de cada átomo,  $h = 2\pi\hbar$  e  $T$  é a temperatura da amostra. Este comprimento é da ordem do comprimento de onda térmico de de Broglie para uma partícula de massa  $m$  e energia cinética  $k_B T$ . Para o caso do rubídio confinado em uma armadilha magneto-óptica típica, tomando  $T \approx 90\mu K$  [19], encontramos  $\lambda_T \approx 197\text{\AA}$ . Assim, em média o gás é clássico e obedece a estatística de Maxwell-Boltzmann, pois os átomos estão longe do regime de degenerescência quântica em uma armadilha magneto-óptica típica. Desta forma a grande maioria das colisões são binárias.

Dando início a este trabalho enfatizamos, no Capítulo 2, a descrição do hamiltoniano para dois átomos e um feixe laser. Este feixe laser pode ser introduzido em nosso formalismo, uma vez que há o caso de um experimento real, realizado em uma MOT, em que os feixes aprisionantes são desligados e introduz-se um feixe laser de prova, pois o objetivo deste trabalho é estudarmos uma colisão atômica mediadas por fótons. Com as devidas aproximações que realizamos no hamiltoniano em questão, descrevemos também neste capítulo, com o auxílio do operador de Wigner e da equação de Heisenberg, um conjunto de equações diferenciais acopladas, para as populações e coerências do sistema, embasadas no formalismo semi-clássico.

Motivados em comparar as abordagens semi-clássica e quântica, no Capítulo 3 fizemos um estudo para átomos de rubídio, para um caso particular em que não consideramos a presença de um feixe laser de prova, durante a colisão. Para as abordagens aqui utilizadas, fizemos uma comparação utilizando dois distintos potenciais: um potencial de oscilador harmônico, e o outro para um potencial repulsivo do tipo  $1/x^3$ . Para o potencial de oscilador harmônico os resultados numéricos, para as distribuições de Wigner, foram idênticos em ambas as abordagens. Isto era de se esperar conforme veremos no capítulo em questão. O interessante neste estudo foi o fato de que para o potencial repulsivo, os resultados para as funções de Wigner só foram os mesmos em determinadas circunstâncias. Por exemplo, ao atribuímos um valor de  $\Delta x = 100a_0$  para a largura na distribuição para o pacote de ondas, associada a partícula reduzida, com um *momentum* cujo o valor foi de  $w_0a_0 = -0.03$  (no capítulo em questão explicitaremos sobre o *momentum* de um modo detalhado), os resultados coincidiram, para valores diferentes desta faixa os resultados numéricos divergiram.

Como dissemos, a motivação em nosso trabalho foi estudar os efeitos de perdas em uma armadilha magneto-óptica, mas desconhecendo o estado inicial quântico dos átomos no interior da armadilha, propusemos, no Capítulo 4, com o auxílio de um recente experimento [20], uma maneira de prepararmos uma colisão atômica na presença de um feixe laser de prova. Assim, pudemos descrever nosso estado inicial para a colisão. Na seqüência do mesmo capítulo, demonstramos que ao utilizarmos um potencial efetivo, sendo este assintótico com barreira quadrática, obtemos para tempos posteriores à colisão, o mesmo resultado para a função de Wigner para os formalismos clássico e quântico.

Considerando átomos de dois níveis, descrevemos no Capítulo 5 os procedimentos numéricos para resolvermos as equações de populações e coerências para um par atômico em colisão na presença de um feixe laser de prova, embasadas no formalismo quântico. Para tal feito, utilizamos a equação matricial de Wigner e a equação matricial para a função de onda. Com isto, elaboramos um programa capaz de resolver numericamente tais equações. A vantagem deste programa está em podermos controlar o erro numérico. Utilizando o método do operador partido, para resolvermos as equações numericamente, com precisão de até terceira ordem [21, 22], estimamos o erro acumulado no final da execução do cálculo.

No Capítulo 6, apresentamos os resultados numéricos para o par colidente na presença de um feixe laser de prova. As ilustrações apresentadas estão embasadas em resoluções não só para o formalismos quântico, como também para o formalismo semi-clássico. Para os valores utilizados para o *momentum* e largura do pacote de ondas [23], já era previsto, conforme discutido no Capítulo 3, que os resultados numéricos divergissem, mas os apresentamos a fim de verificarmos estas diferenças. Neste mesmo capítulo também verificamos um interessante efeito conhecido como supressão óptica. Este efeito faz com que os átomos colidentes revertam sua trajetória ao se aproximarem da região em que há um campo óptico, com uma certa intensidade, que acopla o estado fundamental com o estado excitado repulsivo. Na seqüência, temos a conclusão e os apêndices.

## Capítulo 2

# Dinâmica do processo colisional de dois átomos na presença de um feixe laser de prova

Neste capítulo descreveremos as equações de populações e coerências para o processo colisional de dois átomos, na presença de um feixe laser de prova, embasadas no formalismo semi-clássico. Mas para tal feito será necessário conhecermos de antemão o hamiltoniano do sistema átomos e campo. Um importante ferramental que utilizaremos na dedução das equações é o formalismo de Weyl-Wigner. A transformação de Weyl permite relacionar operadores com funções clássicas e a função de Wigner permite mapear uma distribuição no espaço de fase da posição ( $\mathbf{r}$ ) e do *momentum* ( $\mathbf{p}$ ).

Os tópicos apresentados a seguir estão dispostos do seguinte modo: inicialmente abordaremos sobre a formulação de Weyl-Wigner; na sequência apresentaremos o hamiltoniano para dois átomos, livre da presença de campos externos; em seguida apresentaremos o hamiltoniano de um feixe laser de prova e o hamiltoniano de interação do campo quantizado do vácuo com os átomos. Finalizaremos nossa discussão sobre o hamiltoniano com um modelo simplificado do mesmo e concluiremos este capítulo com a dedução das equações de populações e coerências.

### 2.1 A Formulação de Weyl-Wigner

De acordo com o princípio da incerteza, a posição e o *momentum* de uma partícula não podem ser simultaneamente medidos. Conseqüentemente não podemos determinar a probabilidade para a posição ( $\mathbf{r}$ ) e *momentum* ( $\mathbf{p}$ ) da partícula, isto é, não podemos definir uma distribuição de probabilidades verdadeira no espaço de fase  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{p}$  associada ao operador densidade  $\rho(t)$  que descreve as propriedades físicas da partícula [24, 25]. No entanto uma ferramenta matemática

foi desenvolvida por Weyl-Wigner, em que a função de distribuição de Wigner permite relacionar a mecânica quântica com a mecânica clássica no limite em que  $\hbar \rightarrow 0$ . Esta função de distribuição é caracterizada como uma distribuição de quase-probabilidade, uma vez que é permitida que a função assuma valores negativos, o que não acontece em distribuições clássicas de probabilidade.

Para descrevermos o formalismo de Weyl-Wigner utilizaremos, inicialmente, algumas informações. Seja a base dos autovetores  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  e  $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ , satisfazendo as relações de completeza e ortonormalidade que são dadas, respectivamente, por

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \hat{1}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = \hat{1}, \quad (2.1)$$

e

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (2.2)$$

sendo  $\delta(x)$  a função delta de Dirac. Além disso, temos o produto escalar

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.3)$$

que permite conectar os diferentes espaços dos autovetores  $|\mathbf{r}\rangle$  e  $|\mathbf{p}\rangle$  mediante a transformação de Fourier

$$|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle.$$

Assim, iniciaremos a formulação de Weyl-Wigner considerando inicialmente um operador arbitrário  $\hat{A}$ , expressando-o através da identidade

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r' d^3r'' d^3p' d^3p'' |\mathbf{p}''\rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{r}''\rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{A} | \mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}'\rangle \langle \mathbf{p}' | \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r' d^3r'' d^3p' d^3p'' e^{i(\mathbf{r}'\cdot\mathbf{p}' - \mathbf{r}''\cdot\mathbf{p}'')} \langle \mathbf{r}'' | \hat{A} | \mathbf{r}'\rangle |\mathbf{p}''\rangle \langle \mathbf{p}' |, \end{aligned} \quad (2.4)$$

Introduzindo as novas variáveis

$$\begin{aligned} 2\mathbf{r} &= \mathbf{r}' + \mathbf{r}'', & 2\mathbf{p} &= \mathbf{p}' + \mathbf{p}'', \\ \mathbf{s} &= \mathbf{r}'' - \mathbf{r}', & \mathbf{u} &= \mathbf{p}'' - \mathbf{p}', \end{aligned} \quad (2.5)$$

com o módulo do jacobiano igual a um,

$$d^3r' d^3r'' d^3p' d^3p'' = \left| \underbrace{J \begin{bmatrix} \mathbf{r}', \mathbf{r}'' \\ \mathbf{r}, \mathbf{s} \end{bmatrix}}_{-1} \right| \left| \underbrace{J \begin{bmatrix} \mathbf{p}', \mathbf{p}'' \\ \mathbf{p}, \mathbf{u} \end{bmatrix}}_{-1} \right| d^3r d^3p d^3s d^3u,$$

a identidade (2.4), pode ser escrita como

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad (2.6)$$

sendo a função  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  denominada transformada de Weyl do operador  $\hat{A}$  com relação aos operadores posição e *momentum*, no qual é dada por [25, 26]

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3 s e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}} \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \left| \hat{A} \right| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle. \quad (2.7)$$

Por sua vez,  $\hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  representa uma base de operadores no espaço de fase e cuja a expressão tem a seguinte forma:

$$\hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 u e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}} \left| \mathbf{p} + \frac{\mathbf{u}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{p} - \frac{\mathbf{u}}{2} \right|. \quad (2.8)$$

A expressão (2.6) pode ser interpretada como sendo a decomposição do operador  $\hat{A}$  em uma base de operadores, sendo as componentes  $\hat{B}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  os elementos dessa base. Utilizando a expressão (2.8) podemos determinar  $\hat{A}$ , caso a transformada de Weyl ( $A$ ) seja conhecida. Em contra partida podemos, através da expressão (2.7), determinar o valor de  $A$ , caso o operador  $\hat{A}$  seja conhecido.

A função de Wigner pode ser conhecida ao considerarmos  $\hat{A} = \hat{\rho}$  (operador densidade associado a um sistema físico). Para isso, utilizaremos a Eq. (2.7) de modo que

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 s e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}} \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \left| \hat{\rho} \right| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 s e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}} \psi^* \left( \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right) \psi \left( \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

e utilizando esta expressão, obtemos o operador de Wigner, descrito por

$$\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 s \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right| e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}}. \quad (2.10)$$

Como na Eq. (2.6), podemos decompor o operador  $\hat{A}$  na base do operador de Wigner  $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ; para isso manipulamos algebricamente a Eq. (2.10), obtendo o seguinte resultado

$$\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right| = \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (2.11)$$

E de um modo similar, ao apresentado pela Eq. (2.4), expandimos o operador  $\hat{A}$ , em termos da seguinte identidade

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r' d^3 r'' d^3 p' d^3 p'' \left| \mathbf{r}' \right\rangle \left\langle \mathbf{r}' \right| \left| \mathbf{p}' \right\rangle \left\langle \mathbf{p}' \right| \hat{A} \left| \mathbf{p}'' \right\rangle \left\langle \mathbf{p}'' \right| \left| \mathbf{r}'' \right\rangle \left\langle \mathbf{r}'' \right|.$$

Utilizando as mesmas variáveis apresentadas em (2.5), juntamente com a Eq. (2.11), obtemos finalmente que

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r d^3 p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad (2.12)$$

com

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3u e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}} \left\langle \mathbf{p} - \frac{\mathbf{u}}{2} \left| \hat{A} \right| \mathbf{p} + \frac{\mathbf{u}}{2} \right\rangle.$$

Uma observação a ser feita com relação ao operador de Wigner, é que este permite uma direta derivação para as equações dos movimentos internos e translacional dos átomos na representação de Heisenberg. Utilizando este formalismo, poderemos descrever as equações de movimento para dois átomos colidentes na presença de um feixe laser de prova, como será visto posteriormente, neste capítulo.

## 2.2 O Hamiltoniano para dois átomos

Inicialmente descreveremos o hamiltoniano para dois átomos livres da presença de campos externos, para isso consideraremos o seguinte par atômico, representado pela Figura (2.1).

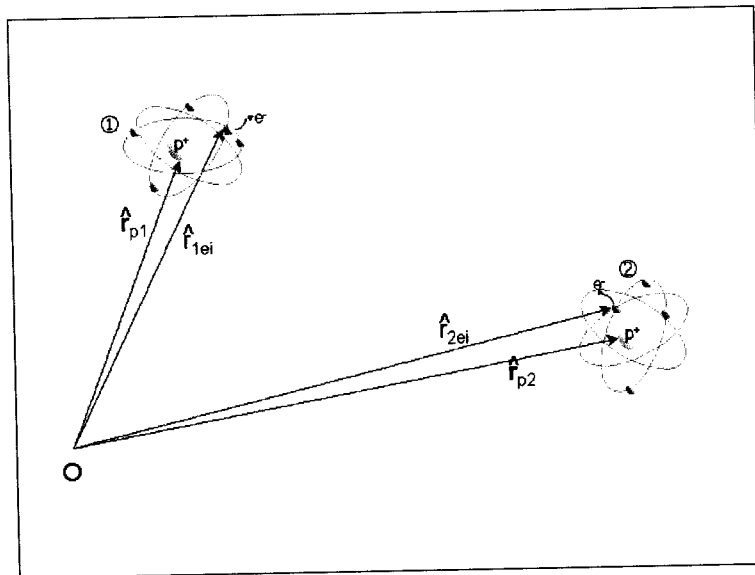


Figura 2.1: Representação de um sistema atômico.

O hamiltoniano é descrito como [27],



$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 = & \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_{1ei}^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{\hat{\mathbf{p}}_{2ei}^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p_1}^2}{2m_{p_1}} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p_2}^2}{2m_{p_2}} \\
 & + \frac{N_1 N_2 e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{p_1} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|} - \sum_{i=1}^{N_1} \frac{N_1 e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{1ei} - \hat{\mathbf{r}}_{p_1}|} - \sum_{i=1}^{N_2} \frac{N_2 e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{2ei} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_1} \frac{N_2 e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{1ei} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|} - \sum_{i=1}^{N_2} \frac{N_1 e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{2ei} - \hat{\mathbf{r}}_{p_1}|} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j \neq i}^{N_1} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{1ei} - \hat{\mathbf{r}}_{1ej}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j \neq i}^{N_2} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{2ei} - \hat{\mathbf{r}}_{2ej}|} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{1ei} - \hat{\mathbf{r}}_{2ej}|} + S.O. + \text{Hiperfina},
 \end{aligned}$$

sendo cada um dos termos, respectivamente: energia cinética dos elétrons do átomo 1, energia cinética dos elétrons do átomo 2, energia cinética do núcleo do átomo 1, energia cinética do núcleo do átomo 2, repulsão dos núcleos 1 e 2, atração entre os elétrons do átomo 1 com o seu núcleo, atração entre os elétrons do átomo 2 com o seu núcleo, atração dos elétrons do átomo 1 com o núcleo do átomo 2, atração dos elétrons do átomo 2 com o núcleo do átomo 1, repulsão entre os elétrons do átomo 1, repulsão entre os elétrons do átomo 2, repulsão entre os elétrons do átomo 1 com o átomo 2, interação spin órbita e finalizando, a Estrutura Hiperfina. Temos também que  $m_e$  é a massa do elétron,  $m_{p_1}$  e  $m_{p_2}$ , são as massas do núcleo 1 e 2, respectivamente.

Mas o trabalho com tal Hamiltoniano é um tanto complexo e, com a finalidade de simplificá-lo, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer [27]. Nesta aproximação desprezamos o movimento nuclear do sistema, considerando  $\hat{\mathbf{r}}$ ,  $|\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}}_{p_1} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|$  como um parâmetro fixo e não como uma variável dinâmica. Isto pode ser justificado considerando que o movimento dos elétrons em torno dos núcleos é muito mais rápido que o movimento nuclear (principalmente no caso de colisões frias, no início da aproximação a grandes distâncias interatômicas). Portanto, para cada pequeno deslocamento interatômico ditado por uma dinâmica intrinsecamente mais lenta, os elétrons têm tempo suficiente para se ajustar em uma nova configuração de equilíbrio, implicando que o estado eletrônico evolua adiabaticamente ou seja, sem troca de energia, não mudando de estado, com aproximação ou afastamento dos átomos. Assim, descreveremos nosso hamiltoniano em termos do núcleo atômico de cada átomo, não levando em conta a parte eletrônica, como sendo

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_2^2}{2M_2} + \hat{V}_{BO,N}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2), \quad (2.13)$$

o qual  $\hat{\mathbf{P}}_1$  e  $\hat{\mathbf{P}}_2$ , descrevem o *momentum* de cada um dos núcleos atômicos, respectivamente,  $\hat{\mathbf{R}}_1$  e  $\hat{\mathbf{R}}_2$  são os respectivos operadores das distâncias em relação a

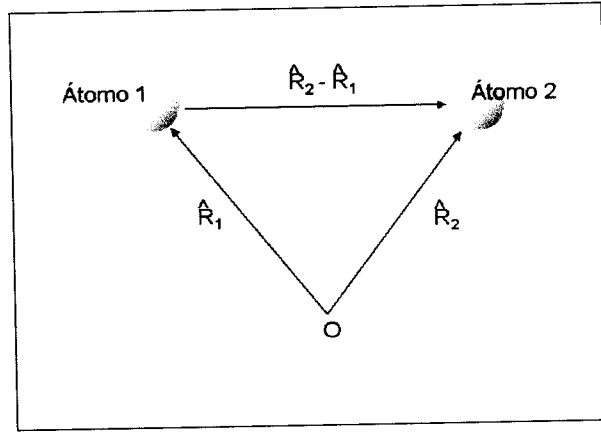


Figura 2.2: Ilustração de dois átomos interagentes formando um par atômico.

uma origem, como demonstra a Fig. (2.2), e  $M_1$  e  $M_2$  são as respectivas massas de cada um dos átomos.

A fim de utilizarmos certas aproximações, como veremos mais adiante, descreveremos o hamiltoniano em função dos operadores da posição do centro de massa do sistema molecular ( $\hat{\mathbf{R}}_{CM}$ ) e da distância relativa ( $\hat{\mathbf{r}}$ ), o qual

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{R}}_{CM} &= \frac{M_1 \hat{\mathbf{R}}_1 + M_2 \hat{\mathbf{R}}_2}{M_1 + M_2} \\ \hat{\mathbf{r}} &= \hat{\mathbf{R}}_2 - \hat{\mathbf{R}}_1\end{aligned}$$

Sendo assim, descreveremos  $\hat{\mathbf{R}}_1$  e  $\hat{\mathbf{R}}_2$  como

$$\hat{\mathbf{R}}_1 = \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{M_2 \hat{\mathbf{r}}}{M_1 + M_2} \quad (2.14)$$

$$\hat{\mathbf{R}}_2 = \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{M_1 \hat{\mathbf{r}}}{M_1 + M_2}. \quad (2.15)$$

Para os *momenta* canônicos, temos que

$$\frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2M_1} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_2^2}{2M_2} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_{CM}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}, \quad (2.16)$$

sendo respectivamente,  $\hat{\mathbf{P}}_{CM}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}$  os *momenta* canônicos para o centro de massa e relativos (para maiores detalhes sobre o cálculo dos *momenta*, vide apêndice A.1).

Denotamos os estados eletrônicos de Born-Oppenheimer, referidos ao sistema de coordenadas fixo ao eixo internuclear, isto é, fixo ao vetor  $\mathbf{r}$  que une os dois átomos, por  $|\mathcal{N}\rangle$ , o qual  $\mathcal{N} = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_{int}$ , é o número  $\mathcal{N}_{int}$  de estados eletrônicos “moleculares” considerados importantes para descrever uma particular colisão. O conjunto  $\{|\mathcal{N}\rangle, \mathcal{N} = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_{int}\}$  é considerado como uma base completa do espaço de Hilbert que descreve as configurações eletrônicas possíveis. Esta base, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, é tomada como independente

de  $\mathbf{r}$ , e a ela nos referimos como a base dos estados internos do par atômico. O hamiltoniano de interação entre os dois átomos é dado por

$$\hat{V}_{BO,\mathcal{N}}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2) = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\mathcal{N}_{int}} V_{\mathcal{N}}(\hat{\mathbf{r}}) |\mathcal{N}\rangle \langle \mathcal{N}|, \quad (2.17)$$

sendo  $\hat{\mathbf{r}} = |\hat{\mathbf{R}}_1 - \hat{\mathbf{R}}_2|$  e  $V_{\mathcal{N}}(\hat{\mathbf{r}})$  é o operador de energia potencial de Born-Oppenheimer associada ao  $\mathcal{N}$ -ésimo estado eletrônico.

Estamos considerando um sistema atômico simplificado, com átomos de dois níveis. Assim, descreveremos, com o auxílio das Eqs. (2.13), (2.16) e (2.17), o operador hamiltoniano do sistema do par atômico como:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{P}}_{CM}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) |1\rangle \langle 1| + V_2(\hat{\mathbf{r}}) |2\rangle \langle 2|. \quad (2.18)$$

Descrito o hamiltoniano para os dois átomos, a seguir incluiremos em nosso formalismo a presença de um feixe laser de prova. Com a presença do laser de prova, as equações de populações e coerências apresentarão um termo de acoplamento entre os estados fundamental e excitado, como veremos mais a frente.

### 2.3 Interação do laser com os átomos

Um feixe laser pode ser descrito como um campo clássico,

$$\mathbf{E}_{cl}(\mathbf{R}, t) = \frac{E_c}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_q \exp[i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - i\omega_L t] + \frac{E_c^*}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_q^* [-i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} + i\omega_L t] \quad (2.19)$$

o qual  $E_c$  é a amplitude do campo, o índice  $q$  corresponde à polarização descrita pelo versor  $\boldsymbol{\varepsilon}_q = \boldsymbol{\varepsilon}_q(\hat{\mathbf{z}})$ , que pode ser  $q = \pm 1$  para a polarização circular do laser e  $q = 0$  para linear;  $\boldsymbol{\varepsilon}_q = \boldsymbol{\varepsilon}_q(\hat{\mathbf{z}})$  é definido em relação ao eixo de propagação  $z$  e  $\omega_L$  é a frequência do laser

Temos que o par de átomos colidentes interage com o campo através do seguinte hamiltoniano de interação (a dedução deste hamiltoniano está detalhada no apêndice A),

$$\hat{H}_{L-A} = -\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{E}_{cl}(\hat{\mathbf{R}}_1, t) - \hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \mathbf{E}_{cl}(\hat{\mathbf{R}}_2, t), \quad (2.20)$$

sendo  $\hat{\mathbf{d}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{d}}_2$ ,  $\hat{\mathbf{R}}_1$  e  $\hat{\mathbf{R}}_2$  os operadores de dipolo e posição para os dois átomos 1 e 2, respectivamente. Descrevendo a Eq. (2.20) em termos das coordenadas

relativa e do centro de massa, dados pelas Eqs. (2.14) e (2.15), obtemos

$$\begin{aligned} & \hat{H}_{L-A} \\ = & -\frac{E_c}{2} \exp \left[ i\mathbf{k}_L \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right] \hat{\varepsilon}_q \cdot \left\{ \hat{\mathbf{d}}_1 \exp \left[ -i\frac{\mathbf{k}_L}{2} \cdot \hat{\mathbf{r}} - i\omega_L t \right] + \hat{\mathbf{d}}_2 \exp \left[ i\frac{\mathbf{k}_L}{2} \cdot \hat{\mathbf{r}} - i\omega_L t \right] \right\} \\ & -\frac{E_c^*}{2} \exp \left[ -i\mathbf{k}_L \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right] \hat{\varepsilon}_q^* \cdot \left\{ \hat{\mathbf{d}}_1 \exp \left[ i\frac{\mathbf{k}_L}{2} \cdot \hat{\mathbf{r}} + i\omega_L t \right] + \hat{\mathbf{d}}_2 \exp \left[ -i\frac{\mathbf{k}_L}{2} \cdot \hat{\mathbf{r}} + i\omega_L t \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Uma outra aproximação a ser feita é considerarmos o referencial de origem ( $\mathbf{R}_{CM} = 0$ ). Considerando também que o comprimento de onda do laser seja da ordem de  $1000nm$  e que os átomos comecem a interagir a uma distância interatômica em torno de  $1000a_0$  com um tempo para a colisão da ordem de nanossegundos (no Capítulo 3 abordaremos com maiores detalhes sobre o tempo de colisão). Teremos que  $\frac{\mathbf{k}_L}{2} \cdot \mathbf{r} \ll \omega_L t$ . Com estas aproximações, reescrevemos o hamiltoniano (2.21) como

$$\hat{H}_{L-A} = -\frac{E_c}{2} \hat{\varepsilon}_q \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2) e^{-i\omega_L t} - \frac{E_c^*}{2} \exp \hat{\varepsilon}_q^* \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2) e^{i\omega_L t}. \quad (2.22)$$

Descrito o hamiltoniano de interação entre o laser e o par atômico, abordaremos a seguir a interação do campo quantizado do vácuo com os átomos.

## 2.4 A interação do campo quantizado do vácuo com os átomos

Uma abordagem utilizada em nosso trabalho é tratar os efeitos da emissão espontânea, durante o processo colisional atômico. Devido à presença do laser, sendo ele ressonante com o par atômico, este par pode absorver fótons e depois de algum tempo emitir espontaneamente. Deste modo, incluímos em nosso formalismo um campo quantizado (tratado como um reservatório térmico a temperatura zero), com o objetivo de causar o relaxamento radiativo do sistema atômico em colisão. Além disso, adotamos a aproximação razoável de que este reservatório, após receber um fóton emitido espontaneamente, permanece praticamente inalterado e, assim supomos que, em média, nenhuma memória da emissão é mantida. O campo quantizado de vácuo escreve-se

$$\hat{\mathbf{E}}_Q(\mathbf{R}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}) \right], \quad (2.23)$$

com  $\mathbf{E}_Q$ , o campo elétrico quantizado do vácuo, dado por sendo  $\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger = \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t)$  ( $\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} = \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t)$ ) o operador de criação (destruição) de um fóton com componentes do vetor de onda  $\mathbf{k}$ ,  $\omega_{\mathbf{k}}$  a frequência,  $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda}$  o vetor unitário de polarização linear ( $\lambda = 1, 2$ ) e  $V_Q$  o volume de quantização.

O hamiltoniano de interação entre o campo quântico do vácuo e o sistema de dois átomos é semelhante à Eq. (2.20),

$$\hat{H}_{V-A} = -\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{E}_Q(\hat{\mathbf{R}}_1, t) - \hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \mathbf{E}_Q(\hat{\mathbf{R}}_2, t), \quad (2.24)$$

Assim, descrevemos o hamiltoniano de interação entre o campo quantizado e o par atômico, nos termos das coordenadas do centro de massa e relativa (ver apêndice B) como

$$\begin{aligned} & \hat{H}_{V-A} \\ = & -i \left\{ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right) \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM}) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM}) \right] \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \right\} \\ & \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2) \\ & - \left\{ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right) \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM}) + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM}) \right] \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \right\} \\ & \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Fazendo as mesmas aproximações que foram feitas para o hamiltoniano de interação entre o campo clássico e os átomos ( $\mathbf{R}_{CM} = 0$  e  $\frac{\mathbf{k}}{2} \cdot \mathbf{r} \ll \omega t$ ), teremos,

$$\hat{H}_{V-A} = -i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \right] \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2). \quad (2.26)$$

ao incluirmos o campo quantizado em nosso formalismo, observaremos nas equações de movimento, a presença de um termo representando o decaimento atômico.

A seguir, descreveremos o hamiltoniano total simplificado e na seqüência as equações de populações e coerências.

## 2.5 O hamiltoniano simplificado

Utilizando os hamiltonianos (2.18), (2.22) e (2.26), juntamente com a aproximação para o referencial do centro de massa ( $\mathbf{R}_{CM} = 0$ ) e incluindo o termo do hamiltoniano dos graus de liberdade do campo eletromagnético quântico (equivalente a um reservatório térmico à temperatura zero), nosso hamiltoniano total

será escrito como

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{L-A} + \hat{H}_{V-A} + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \quad (2.27) \\
 &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) |1\rangle \langle 1| + V_2(\hat{\mathbf{r}}) |2\rangle \langle 2| + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \\
 &\quad - \frac{E_c}{2} \hat{\varepsilon}_q \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2) e^{-i\omega_L t} - \frac{E_c^*}{2} \exp \hat{\varepsilon}_q^* \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2) e^{i\omega_L t} \\
 &\quad - i \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} [\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger] \cdot (\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2).
 \end{aligned}$$

Como mencionado anteriormente, estamos trabalhando com uma base de estados para átomos de dois níveis. Assim, definiremos nosso operador identidade como  $\hat{\mathbf{1}} = |1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2|$ . Desta forma, ao aplicarmos este operador nos operadores de dipolo, teremos

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{d}}_{1,2} &= \hat{\mathbf{1}} \hat{\mathbf{d}}_{1,2} \hat{\mathbf{1}} = (|1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2|) \hat{\mathbf{d}}_{1,2} (|1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2|) \\
 &= |1\rangle \langle 1| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |1\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 1| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |2\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 2| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |2\rangle \langle 2|, \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

sendo  $\langle 1| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |1\rangle = \langle 2| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |2\rangle = 0$  e  $\langle 1| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |2\rangle = \langle 2| \hat{\mathbf{d}}_{1,2} |1\rangle = \mathbf{d}_{1,2}$ . Assim,

$$\hat{\mathbf{d}}_{1,2} = |1\rangle \langle 2| \mathbf{d}_{1,2} + |2\rangle \langle 1| \mathbf{d}_{1,2}.$$

Definindo [26]  $\hat{S}^\dagger = |2\rangle \langle 1|$  e  $\hat{S} = |1\rangle \langle 2|$ , como sendo os operadores de excitação e desexcitação atômicos e  $\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2 = \hat{\mathbf{d}}$ , obtemos

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S} \hat{S}^\dagger + V_2(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S}^\dagger \hat{S} + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(t) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \quad (2.29) \\
 &\quad - \frac{E_c}{2} \hat{\varepsilon}_q \cdot (\hat{S} + \hat{S}^\dagger) \mathbf{d} e^{-i\omega_L t} - \frac{E_c^*}{2} \hat{\varepsilon}_q^* \cdot (\hat{S} + \hat{S}^\dagger) \mathbf{d} e^{i\omega_L t} \\
 &\quad - i \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} (\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) \cdot (\hat{S} + \hat{S}^\dagger) \mathbf{d}.
 \end{aligned}$$

Descrevendo os operadores atômicos e do campo, em termos dos operadores de evolução temporal, teremos que os termos  $(\hat{S} + \hat{S}^\dagger)$  e  $(\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger) (\hat{S} + \hat{S}^\dagger)$  que aparecem no hamiltoniano anterior, podem ser descritos da seguinte forma, respectivamente

$$(\hat{S}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{S}_0^\dagger e^{i\omega_0 t}) e^{-i\omega_L t} = \hat{S}_0 e^{-i(\omega_0 + \omega_L)t} + \hat{S}_0^\dagger e^{-i(\omega_0 - \omega_L)t}, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned}
 &(\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{-i\omega t} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) e^{i\omega t}) (\hat{S}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{S}_0^\dagger e^{i\omega_0 t}) \\
 &= \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) \hat{S}_0 e^{-i(\omega + \omega_0)t} + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) \hat{S}_0^\dagger e^{-i(\omega - \omega_0)t} \\
 &\quad - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) \hat{S}_0 e^{i(\omega - \omega_0)t} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) \hat{S}_0^\dagger e^{i(\omega + \omega_0)t}. \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

Para estas expressões temos que a amplitude de probabilidade de transição para os termos da Eq. (2.30), são dadas respectivamente por

$$A_{\hat{S}_0} = \int \langle \hat{S}_0 \rangle e^{-i(\omega_0 + \omega_L)t} dt \propto \frac{1}{\omega_0 + \omega_L}$$

$$A_{\hat{S}_0^\dagger} = \int \langle \hat{S}_0^\dagger \rangle e^{-i(\omega_0 - \omega_L)t} dt \propto \frac{1}{\omega_0 - \omega_L},$$

Deste modo, o termo  $\hat{S}_0^\dagger e^{i(\omega_0 - \omega_L)t}$  é numericamente mais significativo do que o termo  $\hat{S}_0 e^{-i(\omega_0 + \omega_L)t}$ . Para os demais termos da Eq. (2.31), o raciocínio é o mesmo. Assim, as expressões (2.30) e (2.31) serão descritas como

$$\left( \hat{S}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{S}_0^\dagger e^{i\omega_0 t} \right) e^{-i\omega_L t} \hat{S}_0^\dagger e^{-i(\omega_0 - \omega_L)t},$$

$$\left( \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{-i\omega t} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) e^{i\omega t} \right) \left( \hat{S}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{S}_0^\dagger e^{i\omega_0 t} \right)$$

$$= \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) \hat{S}_0^\dagger e^{-i(\omega - \omega_0)t} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) \hat{S}_0 e^{i(\omega - \omega_0)t}.$$

Esta aproximação é chamada de aproximação de onda girante [28]. Em nosso trabalho estamos também considerando  $\omega_0 - \omega_L$  e  $\omega_0 - \omega$ , próximos da ressonância, assim  $\omega_0 - \omega_L \approx 0$  e  $\omega_0 - \omega \approx 0$ . Assim, reescrevemos o hamiltoniano (2.29), como sendo

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S} \hat{S}^\dagger + V_2(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S}^\dagger \hat{S} + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}$$

$$- \frac{E_c}{2} \hat{\epsilon}_q \cdot \hat{S}_0^\dagger \mathbf{d} - \frac{E_c^*}{2} \hat{\epsilon}_q^* \cdot \hat{S}_0 \mathbf{d} - i \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \left[ \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) \hat{S}_0^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) \hat{S}_0 \right] \mathbf{d},$$

ou preferivelmente, utilizando a notação  $\hat{S}$ ,  $\hat{S}^\dagger$ ,  $\hat{a}$  e  $\hat{a}^\dagger$  ao invés de  $\hat{S}_0 e^{-i\omega_0 t}$ ,  $\hat{S}_0^\dagger e^{i\omega_0 t}$ ,  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{-i\omega t}$  e  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) e^{i\omega t}$ , respectivamente,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S} \hat{S}^\dagger + V_2(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S}^\dagger \hat{S}$$

$$+ \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} - \frac{\hbar}{2} \left[ \Omega \hat{S} e^{i\omega t} + \Omega \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \right] + i\hbar \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} \left( -\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S}^\dagger + \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right),$$

(2.32)

com

$$\hbar \Omega = E_c \hat{\epsilon}_q \cdot \mathbf{d},$$

$$g_{\mathbf{k},\lambda} = \left( \frac{2\pi \omega_{\mathbf{k}}}{V \hbar} \right)^{1/2} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{d},$$

$$E_c \hat{\epsilon}_q = E_c^* \hat{\epsilon}_q^*,$$

$$\omega \approx \omega_0,$$

sendo  $\Omega$  a frequência de Rabi. Deste modo descrevemos o hamiltoniano o qual será utilizado para deduzirmos, a seguir, as equações de populações e coerências.

## 2.6 As equações de movimento

Para descrevermos as equações para o movimento colisional do par atômico na presença de um feixe laser de prova, utilizaremos inicialmente a definição para (2.12) no hamiltoniano (2.32), de modo a reescrevê-lo como

$$\hat{H} = \iint d^3r d^3p \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \iint d^3r d^3p V_1(\mathbf{r}) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger + \iint d^3r d^3p V_2(\mathbf{r}) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} - \frac{\hbar}{2} \Omega \left( e^{i\omega t} \hat{S} + e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right) + i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger \right). \quad (2.33)$$

Impondo o tempo de uma forma implícita  $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , pois estamos trabalhando com os operadores na representação de Heisenberg, utilizaremos a equação de Heisenberg para o operador de Wigner, associado aos operadores de excitação  $\hat{S}^\dagger$  e decaimento  $\hat{S}$  atômicos a fim de calcularmos

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger \rangle}_{\rho_{11}} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \hat{H}] \rangle \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} \rangle}_{\rho_{22}} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S}, \hat{H}] \rangle \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{-i\omega_L t} \rangle}_{\rho_{21}} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{-i\omega_L t}, \hat{H}] \rangle \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{i\omega_L t} \rangle}_{\rho_{12}} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{i\omega_L t}, \hat{H}] \rangle. \quad (2.37)$$

Calculadas estas equações e fazendo as devidas aproximações, conforme é mostrada nos apêndices C, D e E, obtemos as seguintes equações de populações e coerências,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_g(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] \rho_{11} = i \frac{\Omega}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) + \Gamma \rho_{22}, \quad (2.38)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - V_e(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] \rho_{22} = -i \frac{\Omega}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) - \Gamma \rho_{22}, \quad (2.39)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] \rho_{21} = i \left[ \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right] \rho_{21} + i \frac{\Omega}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma}{2} \rho_{21}, \quad (2.40)$$



$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] \rho_{12} = -i \left[ \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right] \rho_{12} - i \frac{\Omega}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma}{2} \rho_{12}, \quad (2.41)$$

o qual  $\rho_{11}$  e  $\rho_{22}$  representam as respectivas populações para os estados fundamental e excitado;  $\rho_{12}$  e  $\rho_{21}$  representam as coerências e  $\Delta$ , o *detuning* (para mais detalhes consultar o apêndice D). Uma característica destas equações é que estas apresentam duas partes; uma clássica, membro à esquerda da igualdade, descrita pela equação de Liouville [5], nos dá o movimento translacional do par colidente. A outra parte, membro direito, a parte quântica, descreve os graus de liberdade internos do sistema (acoplamento entre os estados e decaimento atômico).

O decaimento atômico  $\Gamma = \frac{4}{3c^3\hbar} \mathbf{d}^2 \omega_0^3$ , sendo  $\mathbf{d}$  o elemento de matriz do operador dipolo elétrico, está ligado ao campo quantizado de vácuo (Eq. (2.23)), como abordado anteriormente, e aparece nas equações acima ao fazermos a aproximação de Weisskopf-Wigner [29, 30] (vide apêndice E). Como nenhuma memória da emissão espontânea é mantida, utilizamos esta aproximação para eliminarmos os operadores de campo eletromagnético que estão associados aos operadores de excitação e decaimentos atômicos, presentes na resolução das Eqs. (2.34)-(2.37), conforme mostra o apêndice C.

Chamamos a atenção para estas equações no que se refere a parte que descreve o movimento translacional, parte clássica. Como mostrado na conclusão do apêndice C, fizemos uma aproximação baseado numa expansão em séries de potências (vide Eqs. (C.18) e (C.19)) ao qual permite que estas equações sejam descritas como mostrado. Caso resolvéssemos adicionar mais um termos a esta série, as equações poderiam apresentar mais um termo, conforme mostra o exemplo a seguir, para a Eq. (2.41),

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \left( \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} - \frac{\nabla^2 V_g(\mathbf{r}) - \nabla^2 V_e(\mathbf{r})}{8\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) \right] \rho_{12} = -i \left[ \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right] \rho_{12} - i \frac{\Omega}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma}{2} \rho_{12}. \quad (2.42)$$

De acordo com esta equação não podemos dizer que a parte da equação que cabe à descrição do movimento translacional do par atômico possa ser escrita nos moldes da mecânica clássica, pois há um termo acompanhado da constante de Planck ( $\hbar$ ) [7]. Quanto mais ordens utilizármos na expansão, mais termos com a constante de Planck aparecerão, portanto a escolha de truncarmos a série na primeira ordem foi proposital. No próximo capítulo veremos qual a consequência que isto acarreta quando compararmos esta dinâmica, dita semi-clássica, com uma dinâmica quântica, para o caso particular em que não consideramos a presença do feixe laser de prova.

## Capítulo 3

# Tratamento quântico para a dinâmica colisional

No segundo capítulo, formulamos um conjunto de equações diferenciais acopladas descrevendo a dinâmica colisional de dois átomos na presença de um feixe laser de prova (vide Eqs. (2.38)-(2.41)). Como foi abordado, este conjunto de equações possui uma característica semi-clássica, uma vez que o movimento translacional do par atômico é ditada por uma dinâmica clássica, enquanto os graus de liberdade internos (acoplamento do feixe laser com os estados fundamental e excitado e decaimento atômico) são descritos nos moldes da mecânica quântica.

A dinâmica clássica que descreve o movimento translacional dos átomos, se faz presente quando desprezamos os termos de ordem de  $\hbar$  que surgem ao deduzirmos tais equações (vide, no Capítulo, 2 a explicação que acompanha a Eq. (2.42)). Mas fazendo tal aproximação, podemos estar deixando de conhecer a verdadeira natureza do processo colisional. Então cabe a seguinte questão: -“É válida utilizarmos uma aproximação para descrevermos o processo colisional atômico?”, ou por outra, -“É válido descrevermos o processo colisional atômico em termos de uma teoria semi-clássica?”

Com o intuito de responder a esta questão, iniciaremos neste capítulo uma formulação para o caso de um par atômico colidente sem a presença de um feixe laser de prova, traçando um paralelo entre as dinâmicas clássica e quântica. Descreveremos o processo colisional sem desprezarmos as ordens de  $\hbar$ , tomando como base a equação de Schrödinger e analisaremos os resultados graficamente. Note que utilizamos o termo clássico ao invés de semi-clássico, a razão é que ao não considerarmos o feixe laser de prova  $\Omega = \Gamma = 0$  e a colisão atômico será descrita apenas pela equação clássica de Liouville.

### 3.1 A dinâmica de Schrödinger

A vantagem de utilizarmos a dinâmica de Schrödinger na descrição do processo colisional, está na possibilidade de utilizarmos todas as ordens de  $\hbar$ . Pois caso tomássemos como ponto de partida as equações (semi) clássicas, seria inviável trabalharmos com todos os elementos da série, desta equação. Para melhor ilustrarmos esta afirmação tomemos como exemplo o caso unidimensional da Eq. (2.38), não considerando a presença do feixe laser de prova,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} - V'_g(x) \frac{\partial}{\partial p} \right] \rho_{11} = 0. \quad (3.1)$$

Caso não utilizássemos a aproximação feita no Capítulo 2 (vide Eqs. (C.18) e (C.19)) a equação acima assumiria a seguinte forma,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} - V'_g(x) \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\hbar^2}{24} V''_g(x) \frac{\partial^3}{\partial p^3} - \frac{\hbar^4}{1920} V''_g(x) \frac{\partial^5}{\partial p^5} + \dots \right] \rho_{11} = 0 \quad (3.2)$$

ou preferivelmente,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\hbar^{2n}}{2^{2n} (2n+1)!} V_g^{2n+1}(x) \frac{\partial^{2n+1}}{\partial p^{2n+1}} \right] \rho_{11} = 0.$$

Sem a aproximação utilizada, observamos o grau de dificuldade que é trabalharmos com a equação “completa” e foi justamente pensando nesta dificuldade que recorreremos ao ferramental da mecânica quântica. Lembrando que o objetivo deste capítulo é ilustrar os resultados comparativos entre as dinâmicas clássica e quântica, para o caso em que não utilizamos o feixe laser de prova, veremos mais adiante como descreveremos a equação para o movimento colisional do par atômico considerando a presença do feixe laser.

Para a abordagem quântica, consideramos o movimento relativo das partículas envolvidas no processo colisional, como o deslocamento de uma partícula reduzida em função de sua distância interatômica, e a descreveremos como um pacote de ondas, sendo este representado no instante inicial  $t = 0$  pela seguinte função de onda [31]

$$\psi(x, 0) = \left[ \frac{1}{2\pi (\Delta x)^2} \right]^{1/4} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{4 (\Delta x)^2} + i \frac{p_0}{\hbar} x \right]. \quad (3.3)$$

Por conveniência a posição  $x$  (distância interatômica) será medida em unidades de  $a_0$  (raios de Bohr) e  $w$  será medido em unidades de  $1/a_0$ . A variável  $w$  é o inverso do comprimento de onda de de Broglie ( $\lambda$ ) relacionando-se com o *momentum* da seguinte forma

$$w = \frac{1}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} = \frac{p}{2\pi\hbar}.$$

No caso da Eq. (3.3) o termo  $p_0$  refere-se ao *momentum* inicial. Nestes moldes, reescreveremos esta equação como,

$$\psi(x, 0) = \left[ \frac{1}{2\pi(\Delta x)^2} \right]^{1/4} \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{4(\Delta x)^2} + 2\pi i \omega_0 x \right], \quad (3.4)$$

sendo sua representação gráfica, para os seguintes valores

$$\begin{aligned} \frac{x_0}{a_0} &= 2000 && \text{(centro do pacote de ondas),} \\ \frac{\Delta x}{a_0} &= 100 && \text{(largura do pacote de ondas),} \\ w_0 a_0 &= -0.01 && \text{(momentum do pacote de ondas),} \end{aligned}$$

ilustrada pela Fig. (3.1),

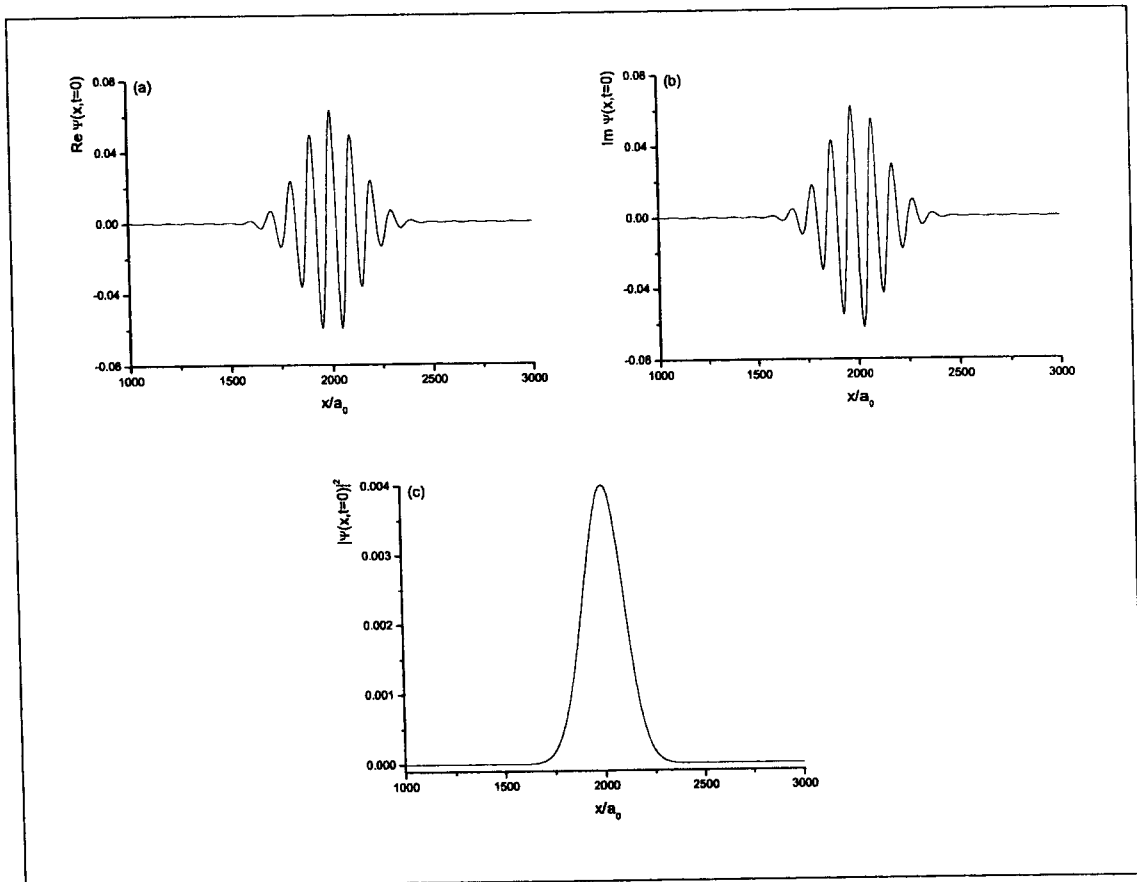


Figura 3.1: Representação gráfica do pacote de ondas no instante inicial: (a) a parte real; (b) a parte imaginária e (c) o módulo da função ao quadrado.

Atribuímos o sinal negativo para o *momentum*, pois estamos considerando inicialmente que o pacote de ondas movimenta-se no sentido  $-\hat{x}$ .

Conhecendo a função de onda, Eq. (3.4), o passo seguinte é descrevermos a função de Wigner [2, 25, 26], uma vez que esta tem a propriedade de nos

fornecer uma distribuição de quase-probabilidade no espaço de fase da posição e do *momentum*. Segue então que função de Wigner para o nosso sistema no instante inicial  $t = 0$  é dada por (vide Eq. (2.9))

$$\begin{aligned} W(x, w, 0) &= \int_{-\infty}^{\infty} ds \psi^* \left( x - \frac{s}{2}, 0 \right) \psi \left( x + \frac{s}{2}, 0 \right) e^{-2\pi i w s} \\ &= 2 \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{2\Delta x^2} - 8\pi^2 (w - w_0)^2 \Delta x^2 \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

sendo representada graficamente pela Fig. (3.2).

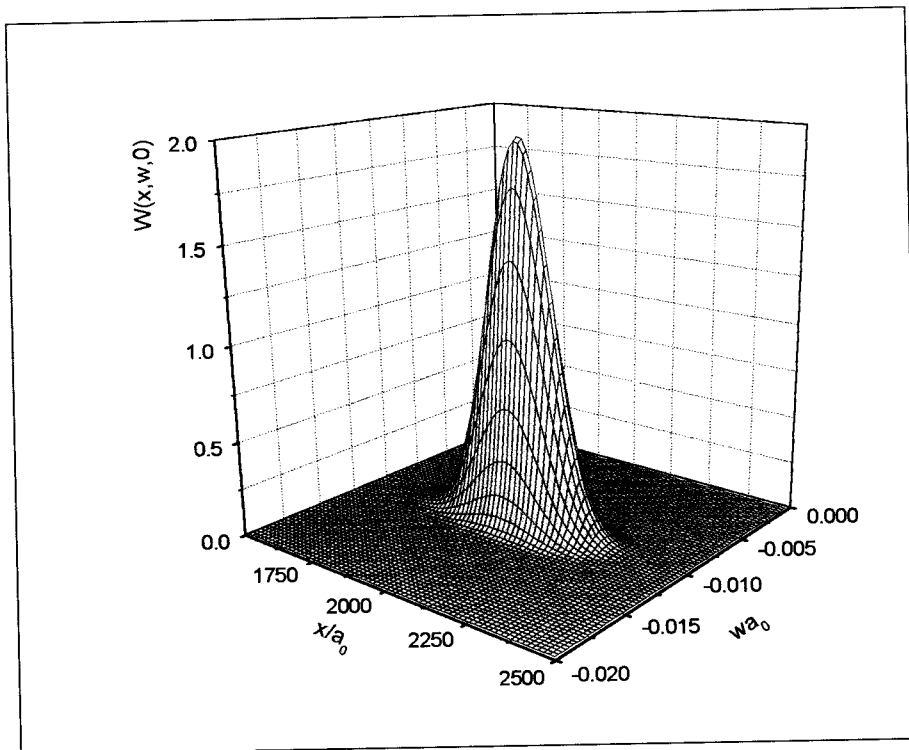


Figura 3.2: Representação gráfica da função de Wigner no instante  $t = 0$ .

No Capítulo 2 descrevemos a função de Wigner como função de  $f(x, p, t)$ , mas por conveniência descreveremos, de agora em diante, a função de Wigner como  $W(x, p, t)$ , conforme mostrado pela Eq. (3.5).

Conhecendo  $W(x, p, t = 0)$ , o passo seguinte é descrevermos sua evolução temporal.

### 3.2 A função de Wigner dependente do tempo para partícula livre

Para conhecermos a evolução temporal da função de Wigner calcularemos inicialmente a função de onda dependente do tempo  $\psi(x, t)$ . Para isto utilizaremos a equação de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t), \quad (3.6)$$

podendo ser expressa por

$$\psi(x, t) = \exp \left[ it \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{it}{\hbar} V(x) \right] \psi(x, 0). \quad (3.7)$$

No momento estaremos interessados no caso de uma partícula livre,  $V(x) = 0$ , deste modo segue que

$$\psi(x, t) = \exp \left( it \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x, 0). \quad (3.8)$$

Descrevendo a função  $\psi(x, 0)$  como,

$$\psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dw \phi(w, 0) e^{2\pi i w x},$$

sendo  $\phi(w, 0)$  a transformada de Fourier de  $\psi(x, 0)$ ,

$$\begin{aligned} \phi(w, 0) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, 0) e^{-2\pi i w x} \\ &= \left[ \frac{1}{2\pi (\Delta w)^2} \right]^{1/4} \exp \left[ -\frac{(w - w_0)^2}{4 (\Delta w)^2} - 2\pi i x_0 (w - w_0) \right], \end{aligned} \quad (3.9)$$

reescreveremos a Eq. (3.8) como

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{it \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}} \psi(x, 0) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dw \phi(w, 0) e^{it \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}} e^{2\pi i w x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dw \phi(w, 0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( i \frac{t\hbar}{2\mu} \right)^n \frac{\partial^{2n}}{\partial x^{2n}} e^{2\pi i w x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dw \phi(w, 0) e^{-it \frac{\hbar}{2\mu} (2\pi)^2 w^2} e^{2\pi i w x}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Antes de prosseguirmos com nossa discussão, convém utilizarmos uma nova unidade para o tempo diferente do segundo, ao qual chamaremos de  $\tau$ . Para

encontrarmos o seu valor utilizaremos a expressão  $\exp \left[ -it \frac{\hbar}{2\mu} (2\pi)^2 w^2 \right]$  presente na equação anterior, e a reescreveremos da seguinte forma

$$\exp \left[ -it \frac{\hbar}{2\mu} (2\pi)^2 w^2 \right] = \exp \left[ -i \frac{(2\pi)^2 \hbar}{2\mu a_0^2} \tau (w a_0)^2 \left( \frac{t}{\tau} \right) \right], \quad (3.11)$$

deste modo, podemos escolher

$$\tau = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^2 \hbar}, \quad (3.12)$$

com isso, a Eq. (3.11) poderá ser reescrita como

$$\exp \left[ -it \frac{\hbar}{2\mu} (2\pi)^2 w^2 \right] = \exp \left[ -i (w a_0)^2 \left( \frac{t}{\tau} \right) \right].$$

Como  $w$  é medido em unidades de  $1/a_0$  e  $t$  é medido em unidades de  $\tau$ , temos nestas unidades que  $a_0 = 1$  e  $\tau = 1$ . Assim, podemos reescrever a equação acima como

$$\exp \left[ -it \frac{\hbar}{2\mu} (2\pi)^2 w^2 \right] = \exp (-iw^2 t).$$

Retornando a Eq. (3.10), temos que a função de onda dependente do tempo, para a partícula livre, será dada por

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dw \phi(w, 0) e^{2\pi i w x - i t w^2}$$

que com o auxílio da Eq. (3.9), encontramos a seguinte expressão para  $\psi(x, t)$

$$\psi(x, t) = \frac{[32\pi (\Delta w)^2]^{1/4} \exp \left[ -\frac{(2\pi \Delta w)^2}{1+4it(\Delta w)^2} \left( x - x_0 - \frac{w_0 t}{\pi} \right)^2 + 2\pi i w_0 \left( x - \frac{w_0 t}{2\pi} \right) \right]}{\sqrt{\sqrt{1 + [4t (\Delta w)^2]^2} + 1 + i} \sqrt{\sqrt{1 + [4t (\Delta w)^2]^2} - 1}}.$$

A Fig. (3.3) ilustra esta função para o instante inicial ( $t = 0 \tau$ ) e para o tempo  $t = 1.0 \times 10^6 \tau$  para os valores,

$$x_0 = 5000a_0, \quad {}^1\Delta w = 1/(4\pi \Delta x),$$

$$\Delta x = 100a_0 \text{ e } w_0 = -0.01/a_0,$$

<sup>1</sup>Esta relação corresponde ao princípio da incerteza, uma vez que:  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta x \Delta \left( \frac{\hbar}{\lambda} \right) = \Delta x \Delta \left( \frac{2\pi \hbar}{\lambda} \right) = \Delta x \Delta (w 2\pi \hbar) = \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta x \Delta w = \frac{1}{4\pi}$

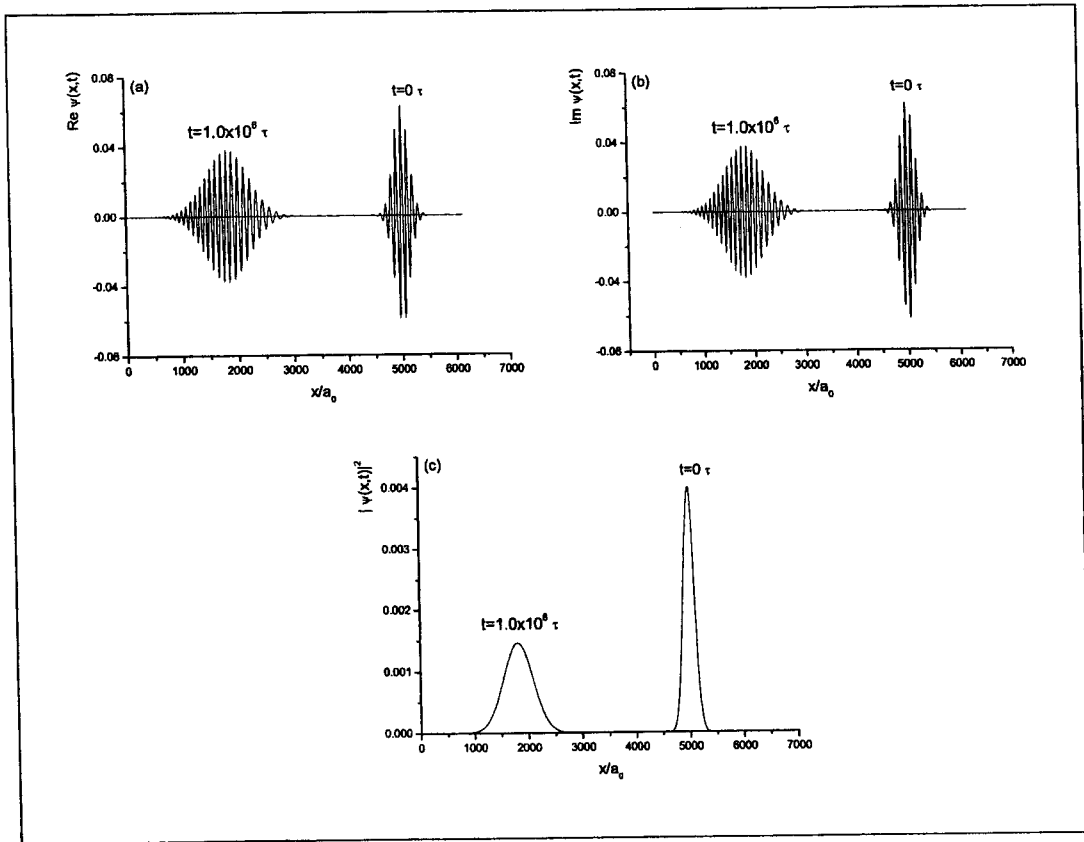


Figura 3.3: Representação gráfica do pacote de ondas nos instantes  $t = 0 \tau$  e  $t = 1.0 \times 10^6 \tau$ : (a) a parte real; (b) a parte imaginária e (c) o módulo da função ao quadrado.

Conhecendo a função de onda  $\psi(x, t)$ , podemos calcular a função de Wigner dependente do tempo (veja Eq. (3.5)), na qual é dada por

$$W(x, w, t) = \int_{-\infty}^{\infty} ds \psi^* \left( x - \frac{s}{2}, t \right) \psi \left( x + \frac{s}{2}, t \right) e^{-2\pi i w s} \\ 2 \exp \left[ -\frac{8(\Delta w)^2 \pi^2}{1 + 16(\Delta w)^4 t^2} \left( x - x_0 - \frac{w_0 t}{\pi} \right)^2 \right] \\ \times \exp \left\{ -\frac{\left[ \frac{\pi^2 t}{16(\Delta w)^4 + t^2} \left( x - x_0 - \frac{w_0 t}{\pi} \right) - \pi(w - w_0) \right]^2}{8(\Delta w)^2 \left[ \frac{1}{16(\Delta w)^4} + t^2 \right]} \right\}.$$

A Fig. (3.4) ilustra o caso da função de Wigner para o instante  $t = 0$  e  $t = 4.0 \times 10^5 \tau$ .



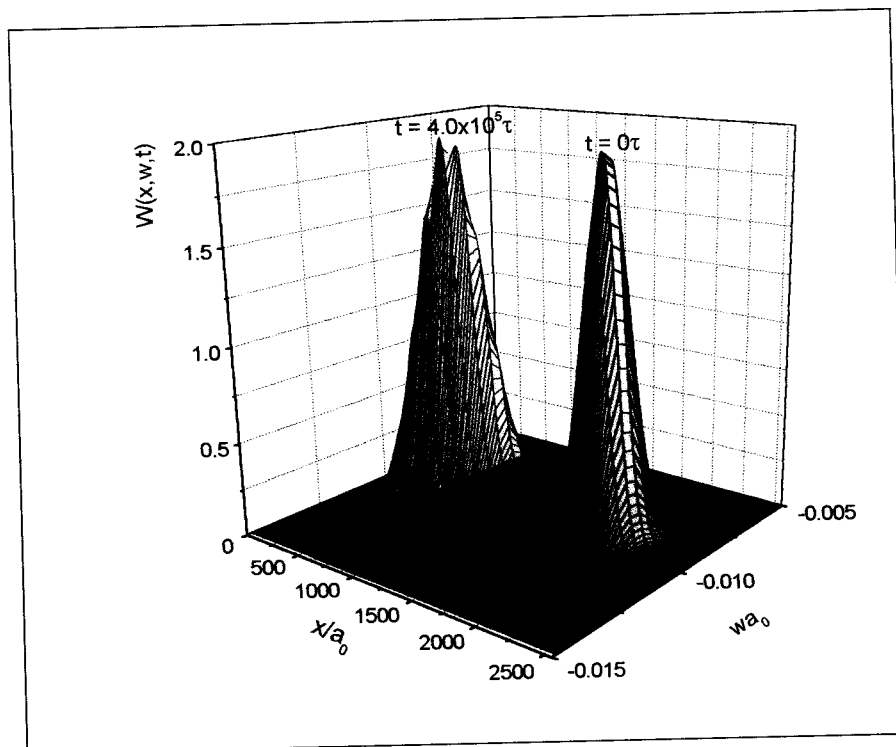


Figura 3.4: Representação gráfica da função de Wigner no instante  $t = 0$  e  $t = 4.0 \times 10^5 \tau$ .

Dando seqüência ao estudo de colisões, calcularemos a seguir como se dá o comportamento da função de onda quando sujeita a um potencial e na seqüência, apresentaremos o comportamento da função de Wigner sujeita a um potencial. Para este último caso traçaremos um paralelo entre as dinâmicas clássica e quântica.

### 3.3 A função de onda sujeita a um potencial

Como visto anteriormente, utilizamos a função de onda como ponto de partida para chegarmos a expressão da função de Wigner. Mas, ao trabalharmos com a Eq. (3.7),

$$\psi(x, t) = \exp \left[ it \frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{it}{\hbar} V(x) \right] \psi(x, 0),$$

não encontramos uma solução analítica para tal função. Para resolvermos este impasse utilizamos um método conhecido como *Splitting Operator* ou Método do Operador Partido [21, 22], o qual nos permite resolver este problema numericamente. Para entendermos este método vejamos o seguinte exemplo.

Seja a função

$$f(x, t) = e^{(A+B)t} f(x),$$

podemos escrever a parte do exponencial baseada no produto de Trotter [32, 33],

$$f(x, t) = \lim_{m \rightarrow \infty} \left( e^{A \frac{t}{m}} e^{B \frac{t}{m}} \right)^m f(x).$$

Mas, trabalhar com infinitos termos foge à realidade computacional, então utilizamos um número limitado de termos e associamos a esta função um erro (mais adiante será explicado sobre o erro), em outras palavras,

$$f(x, t) = \underbrace{[(e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) \dots (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon})]}_{m \text{ termos}} f(x) + o(\varepsilon^2), \quad (3.13)$$

com  $\varepsilon = t/m$ .

O Método do Operador Partido consiste em resolvermos um termo por vez a fim de encontrarmos a solução desejada, ou seja

$$\begin{aligned} f(x, t) &\approx [(e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) \dots (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon})] f(x) \\ &= [(e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) \dots (e^{A\varepsilon})] \underbrace{e^{B\varepsilon} f(x)}_{f_1} \\ &= [(e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) (e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon}) \dots] \underbrace{e^{A\varepsilon} f_1}_{f_2} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.14)$$

Podemos aumentar a precisão de nosso resultado utilizando fórmulas de maior acurácia [22]. Como por exemplo, podemos reescrever a Eq. (3.13) para o caso de uma acurácia de segunda ordem,

$$f(x, t) = \underbrace{[(e^{A\varepsilon/2} e^{B\varepsilon} e^{A\varepsilon/2}) (e^{A\varepsilon/2} e^{B\varepsilon} e^{A\varepsilon/2}) \dots (e^{A\varepsilon/2} e^{B\varepsilon} e^{A\varepsilon/2})]}_{m \text{ termos}} f(x) + o(\varepsilon^3). \quad (3.15)$$

Sendo que o método de resolução será o mesmo que apresentada pela Eq. (3.14).

Com relação aos erros que aparecem nas Eqs (3.13) e (3.15), a justificativa é a seguinte: Seja a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} e^{(A+B)\varepsilon} &\approx e^{A\varepsilon} e^{B\varepsilon} = \left( 1 + A\varepsilon + \frac{A^2\varepsilon^2}{2} + \dots \right) \left( 1 + B\varepsilon + \frac{B^2\varepsilon^2}{2} + \dots \right) \\ &= 1 + \varepsilon(A+B) + \varepsilon^2 \left( \frac{A^2}{2} + AB + \frac{B^2}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.16)$$

Podemos também descrever esta relação da seguinte forma

$$\begin{aligned} e^{(A+B)\varepsilon} &\approx e^{\frac{B}{2}\varepsilon} e^{A\varepsilon} e^{\frac{B}{2}\varepsilon} \\ &= \left( 1 + \frac{B}{2}\varepsilon + \frac{B^2\varepsilon^2}{8} + \dots \right) \left( 1 + A\varepsilon + \frac{A^2\varepsilon^2}{2} + \dots \right) \left( 1 + \frac{B}{2}\varepsilon + \frac{B^2\varepsilon^2}{8} + \dots \right) \\ &= 1 + \varepsilon(A+B) + \varepsilon^2 \left( \frac{A^2}{2} + AB + BA + \frac{B^2}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

No caso de  $A$  e  $B$  serem operadores, podemos observar que a expressão (3.16) é semelhante a expressão (3.17) até a ordem  $\varepsilon$ ; para o caso de  $\varepsilon^2$ , estas expressões serão semelhantes somente no caso em que  $A$  e  $B$  comutarem ( $[A, B] = AB - BA = 0 \Rightarrow AB = BA$ ). Deste modo, podemos observar que o erro da expressão (3.16) será de ordem  $\varepsilon^2$ .

Retornando a Eq. (3.7) e utilizando o que foi discutido acima, reescreveremos a função de onda como

$$\psi(x, t) \approx \left\{ \left[ e^{-i\frac{\varepsilon}{2}\frac{V(x)}{\hbar}} e^{i\varepsilon\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}} e^{-i\frac{\varepsilon}{2}\frac{V(x)}{\hbar}} \right] \dots \left[ e^{-i\frac{\varepsilon}{2}\frac{V(x)}{\hbar}} e^{i\varepsilon\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}} e^{-i\frac{\varepsilon}{2}\frac{V(x)}{\hbar}} \right] \right\} \psi(x, 0). \quad (3.18)$$

A Fig. (3.5) representa a função de onda de um par atômico colidente de  $^{87}\text{Rb}$ , sujeito a um potencial com uma parte atrativa e barreira quadrática repulsiva,

$$V(x) = \begin{cases} 2 \times 10^{-10} (x - x_0) \left(x - \frac{x_0}{2}\right), & \text{se } x_0 \leq 2000a_0 \\ 0, & \text{se } x_0 > 2000a_0 \end{cases} \quad (3.19)$$

para diferentes tempos, o qual para este caso,  $\tau$  corresponde aproximadamente a  $0.972 \times 10^{-13}$  segundos (vide Eq. (3.12)). Para a função de onda  $\psi(x, 0)$ , utilizamos os seguintes valores  $x_0/a_0 = 3000$ ,  $\Delta x/a_0 = 100$  e  $w_0 a_0 = -0.01$  (correspondendo para o átomo de rubídio a uma velocidade de aproximadamente  $-173.34\text{cm/s}$ ).

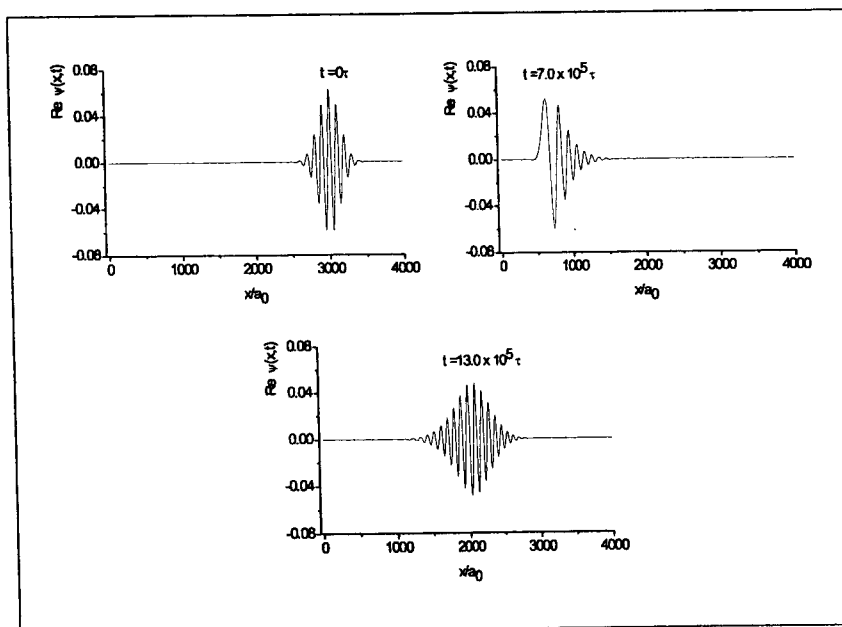


Figura 3.5: Representação gráfica do pacote de ondas para um par atômico colidente de átomos de  $^{87}\text{Rb}$  sujeito a um potencial com barreira quadrática. A figura ilustra o acontecimento para três instantes:  $t = 0 \tau$ ;  $t = 7.0 \times 10^5 \tau$  (momento em que o pacote choca-se com a barreira) e  $t = 13.0 \times 10^5 \tau$ .

Conhecendo a evolução de um pacote de ondas sujeito a um potencial, a seguir faremos o caso semelhante para a função de Wigner, utilizando não só o formalismo da mecânica quântica como também o da mecânica clássica a fim de verificarmos o quão próximo são estes formalismos entre si.

### 3.4 Resultados comparativos entre as dinâmicas clássica e quântica

Utilizando a Eq. (3.1) para o caso em que não haja um laser de prova durante o processo colisional, temos a seguinte equação clássica,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} - V'(x) \frac{\partial}{\partial p} \right] W(x, p, t) = 0. \quad (3.20)$$

Sendo esta, a equação de Liouville [5], vamos inicialmente reescrevê-la com as mudanças feitas para a posição  $x$ , *momentum*  $p$  e tempo  $\tau$ , ou seja,

$$\left[ \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{t}{\tau}\right)} + \frac{2\pi\hbar \frac{w}{a_0} a_0}{\mu} \frac{\partial}{a_0 \partial \left(\frac{x}{a_0}\right)} - V'\left(a_0 \frac{x}{a_0}\right) \frac{\partial}{2\pi\hbar \frac{1}{a_0} \partial (wa_0)} \right] W\left(a_0 \frac{x}{a_0}, 2\pi\hbar \frac{w}{a_0} a_0, \frac{t}{\tau}\right) = 0,$$

considerando  $x/a_0 = \bar{x}$ ,  $wa_0 = \bar{w}$  e  $t/\tau = \bar{t}$ , reescrevemos a equação acima como

$$\left[ \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \bar{t}} + \frac{2\pi\hbar \bar{w}}{a_0^2} \frac{\partial}{\mu \partial \bar{x}} - \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} V(a_0 \bar{x}) \frac{\partial}{\partial \bar{w}} \right] W\left(a_0 \bar{x}, \frac{2\pi\hbar}{a_0} \bar{w}, \bar{t}\right) = 0,$$

multiplicando a equação anterior por  $\tau$ , lembrando que  $\tau = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^2 \hbar}$ , temos

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \bar{t}} + \frac{\bar{w}}{\pi} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} - \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \mathcal{V}(x) \frac{\partial}{\partial \bar{w}} \right] W\left(a_0 \bar{x}, \frac{2\pi\hbar}{a_0} \bar{w}, \bar{t}\right) = 0. \quad (3.21)$$

sendo

$$\mathcal{V}(x) = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} V(a_0 \bar{x}). \quad (3.22)$$

Como  $x$  é medido em unidades de raios de Bohr ( $a_0$ ),  $w$  é medido em unidades de  $1/a_0$  e  $t$  em unidades de  $\tau$  reescreveremos a Eq. (3.21) como

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{w}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{V}(x) \frac{\partial}{\partial w} \right] W\left(a_0 x, \frac{2\pi\hbar}{a_0} w, t\right) = 0 \quad (3.23)$$

e a Eq. (3.22)

$$\mathcal{V}(x) = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} V(a_0 x). \quad (3.24)$$

Tendo em mente a seguinte definição

$$W(x, w, t) \equiv 2\pi\hbar W\left(a_0 x, \frac{2\pi\hbar}{a_0} w, t\right),$$

resolveremos a Eq. (3.23) da seguinte forma. Seja

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{w}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{V}(x) \frac{\partial}{\partial w} \right] W(x, w, t) = 0, \quad (3.25)$$

verificamos que esta equação é válida para qualquer  $x$ ,  $w$  e  $t$ . Deste modo escolhemos

$$\begin{aligned} x &= x(t), \\ w &= w(t), \end{aligned}$$

obtendo

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x(t), w(t), t) + \frac{w(t)}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} W(x(t), w(t), t) - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{V}(x(t)) \frac{\partial}{\partial w} W(x(t), w(t), t) = 0. \quad (3.26)$$

Ou seja, temos uma função que obedece a seguinte condição:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W(x(t), w(t), t) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} W(x(t), w(t), t) \underbrace{\frac{\partial x(t)}{\partial t}}_{\dot{x}(t)} + \frac{\partial}{\partial w} W(x(t), w(t), t) \underbrace{\frac{\partial w(t)}{\partial t}}_{\dot{w}(t)} + \frac{\partial}{\partial t} W(x(t), w(t), t) &= 0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Comparando as Eqs. (3.26) e (3.27), temos

$$\dot{x} = \frac{w}{\pi}, \quad (3.28a)$$

$$\dot{w} = -\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{V}(x). \quad (3.28b)$$

o qual  $x$  e  $w$  satisfazem a equação de trajetória.

Utilizando as Eqs. (3.28a) e (3.28b), podemos agora utilizar o formalismo clássico para calcularmos a função de Wigner dependente do tempo sujeita a um potencial. A seguir representaremos graficamente esta função de Wigner para os formalismos clássico e quântico para dois potenciais, inicialmente utilizaremos um potencial quadrático e na seqüência um potencial repulsivo do tipo  $1/x^3$ .

### 3.4.1 A função de Wigner para um par atômico aprisionado em um potencial de oscilador harmônico

O potencial quadrático em que o par atômico está aprisionado é dado pela seguinte expressão,

$$\mathcal{V}(x) = (2 \times 10^{-10}) \left( x - \frac{x_0}{2} \right) (x - x_0), \quad (3.29)$$

para  $x_0 = 2000a_0$ . Com o auxílio deste potencial e das Eqs. (3.28a) e (3.28b), obtemos as equações de movimento

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \frac{w}{\pi}, \\ \dot{w} &= (2 \times 10^{-10}) \left( -2x + \frac{3}{2}x_0 \right).\end{aligned}$$

Através de um algoritmo conhecido como Runge-Kutta [21] podemos resolver as equações diferenciais acima e deste modo obtermos a representação gráfica de  $W(x, w, t)$  dada por uma dinâmica clássica.

No caso de utilizarmos a dinâmica quântica para ilustrarmos graficamente a função de Wigner utilizaremos a Eq. (3.18), e por uma conveniência de unidades temos, com o auxílio da Eq. (3.22) que

$$\exp\left(-i\varepsilon \frac{V(a_0x)}{2\hbar}\right) = \exp\left(-i \frac{\varepsilon}{2\hbar} \frac{(2\pi)^3 \hbar^2}{2\mu a_0^2} \mathcal{V}(x)\right),$$

definindo a quantidade  $\delta t = \varepsilon/\tau$ , lembrando que  $\varepsilon$  é uma fração do tempo dada em segundo, e utilizando a Eq. (3.12) temos

$$\exp\left(-i\varepsilon \frac{V(a_0x)}{2\hbar}\right) = \exp\left(-2\pi i \mathcal{V}(x) \frac{\delta t}{2}\right).$$

Assim, podemos representar graficamente a evolução temporal da função de Wigner para ambos os formalismo. A Fig. (3.6) ilustra o gráfico de  $W(x, w, t)$  versus  $wa_0$ , para a seção  $x = 1000a_0$  e para um tempo de  $t = 3.0 \times 10^5 \tau$ .

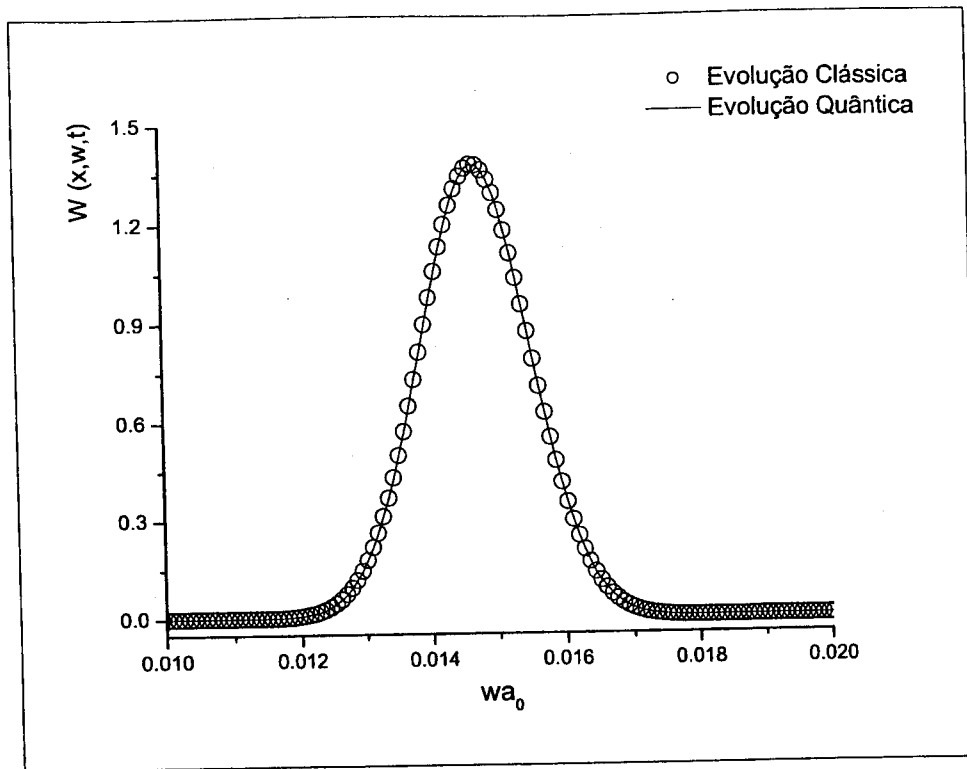


Figura 3.6: Representação da função de Wigner *versus*  $wa_0$ , considerando a seção  $x = 1000a_0$ , comparando as dinâmicas clássica e quântica. Estamos considerando para  $t = 3 \times 10^5 \tau$ .

Podemos observar neste gráfico que ambas evoluções, clássica e quântica, coincidem. Isto se esclarece ao observarmos a Eq. (3.2), uma vez que os termos das derivadas associados as ordens de  $\hbar$  se anulam. Em outras palavras, podemos dizer que a expressão

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} - V'_g(x) \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\hbar^2}{24} V''_g(x) \frac{\partial^3}{\partial p^3} - \frac{\hbar^4}{1920} V''_g(x) \frac{\partial^5}{\partial p^5} + \dots \right] W(x, p, t) = 0,$$

adquire o seguinte aspecto, devido as transformações de unidades discutidas neste capítulo,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{w}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} - \mathcal{V}'(x) \frac{\partial}{\partial w} + \frac{1}{24(2\pi)^2} \mathcal{V}'''(x) \frac{\partial^3}{\partial w^3} - \frac{1}{(2\pi)^4 1920} \mathcal{V}''(x) \frac{\partial^5}{\partial w^5} + \dots \right] W(x, w, t)$$

no qual se reduz a própria expressão “simplificada” (vide Eq. (3.25)) quando utilizamos o potencial dado pela Eq. (3.29), uma vez que as derivadas para de terceira ordens ou mais anulam o potencial quadrático. A seguir faremos o caso similar para um potencial repulsivo do tipo  $1/x^3$ .

### 3.4.2 A função de Wigner espalhada por um potencial repulsivo $1/x^3$

Descrito a evolução da função de Wigner para o caso de um potencial quadrático, utilizaremos para a colisão de átomos de rubídio o seguinte potencial repulsivo,

$$V(x) = \frac{C_3}{(xa_0)^3}, \quad (3.30)$$

com  $C_3 = 10.06 e^2 a_0^2$  [34], com  $e$  a carga elementar. Utilizando as Eqs. (3.22) e (3.30) teremos que a nova expressão para o potencial, nas novas unidades discutidas neste capítulo, será dada por

$$\mathcal{V}(x) = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} \frac{C_3}{(xa_0)^3} = \frac{2\mu e^2 a_0}{(2\pi)^3 \hbar^2} \frac{10.06}{x^3} \approx \frac{6432.094}{x^3}.$$

O gráfico a seguir, Fig. (3.7), ilustra  $W(x, w, t)$  versus  $wa_0$ , para a seção  $x = 1000 a_0$ , para um tempo de  $t = 6.5 \times 10^5 \tau$ , para a dinâmica clássica e quântica.

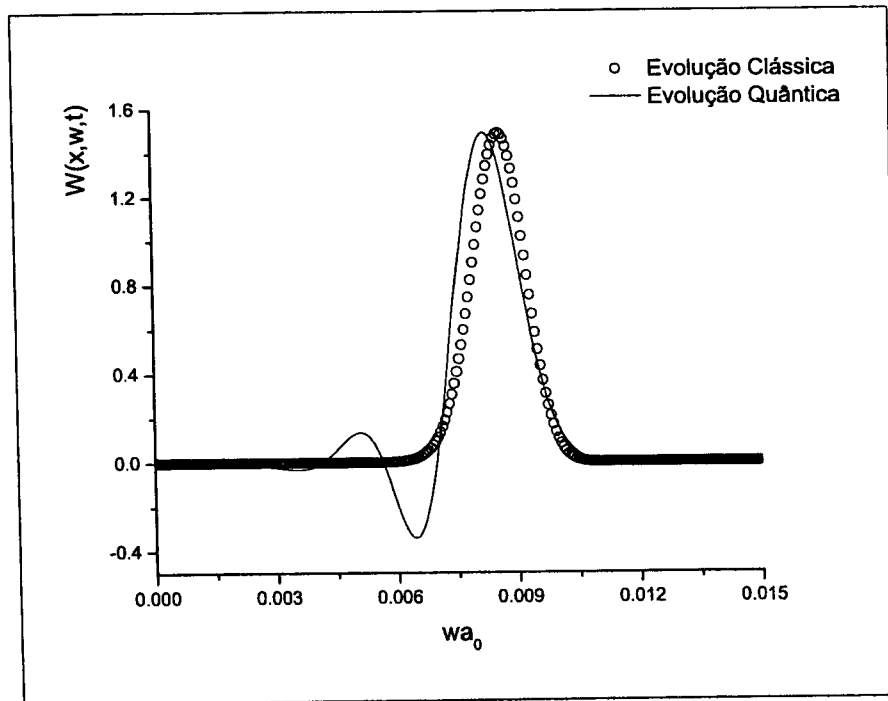


Figura 3.7: Comparação entre as evoluções clássica e quântica para a função de Wigner sob a ação de um potencial repulsivo, para um tempo  $t = 6.5 \times 10^5 \tau$ . Aqui mostramos a seção  $x = 1000 a_0$ .

Podemos observar a diferença entre as duas dinâmicas. A dinâmica quântica é exata, uma vez que os termos de  $\hbar$  não são desprezados e possui valores negativos para  $W(x, w, t)$  para uma certa região no espaço de fase. Este comportamento é característico de um estado quântico. Enquanto a dinâmica clássica possui valores positivos. As figuras que serão apresentadas a seguir ilustram a função



de Wigner no espaço de fase da posição ( $x/a_0$ ) e do *momentum* ( $wa_0$ ) com um valor para a largura no pacote de ondas  $\frac{\Delta x}{a_0} = 100$ .

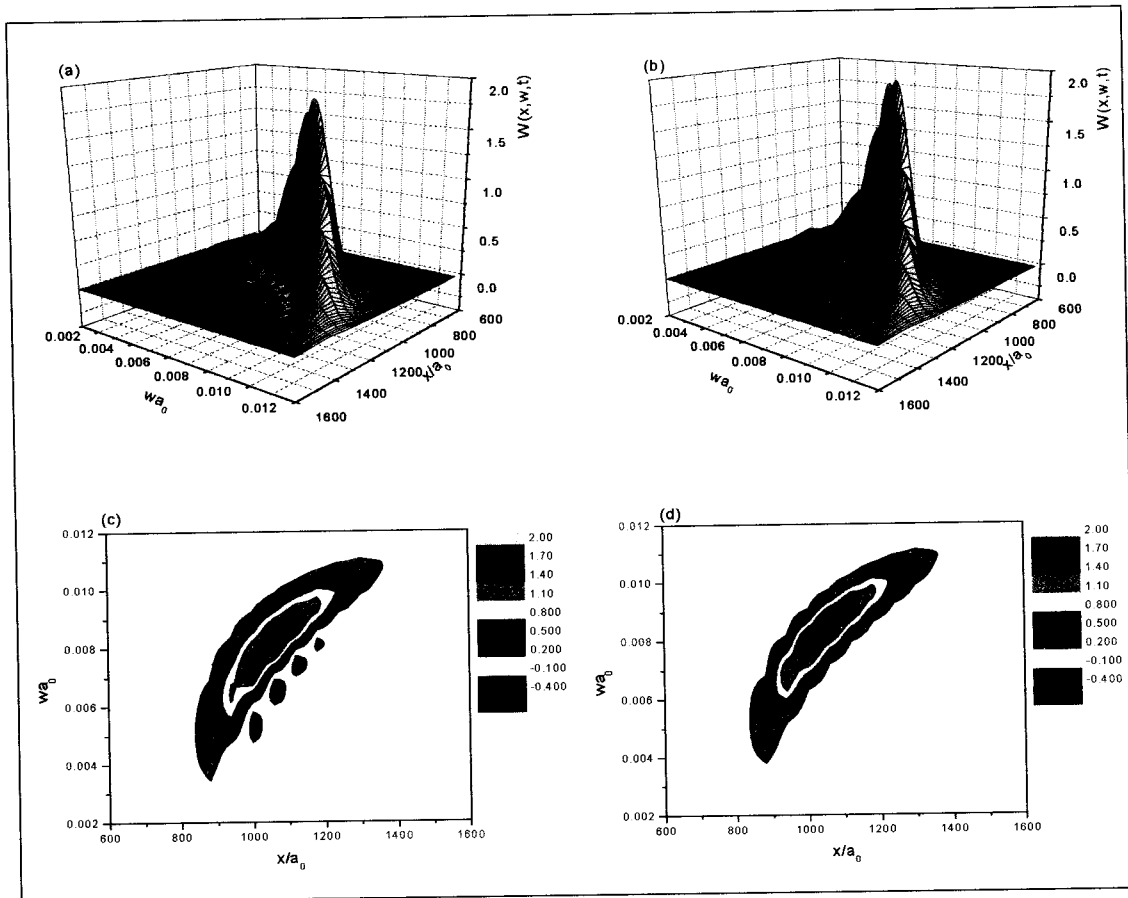


Figura 3.8: Evolução temporal da função de Wigner para um tempo  $t = 7.0 \times 10^5 \tau$  e *momentum*  $wa_0 = -0.01$ . Os gráficos (a) e (c) representam a evolução quântica enquanto os gráfico (b) e (d), a evolução clássica.

A Fig. (3.8) ilustra  $W(x, w, t)$  versus  $x/a_0$  versus  $wa_0$  para um tempo de  $t = 7.0 \times 10^5 \tau$ . O gráficos (a) e (c) correspondem a evolução quântica enquanto os gráficos (b) e (d) correspondem a evolução clássica. Podemos observar através dos gráficos de curvas de nível ((c) e (d)) a diferença entre as dinâmicas, uma vez que a evolução quântica, para este caso, possui valores negativos ao contrário da evolução clássica.

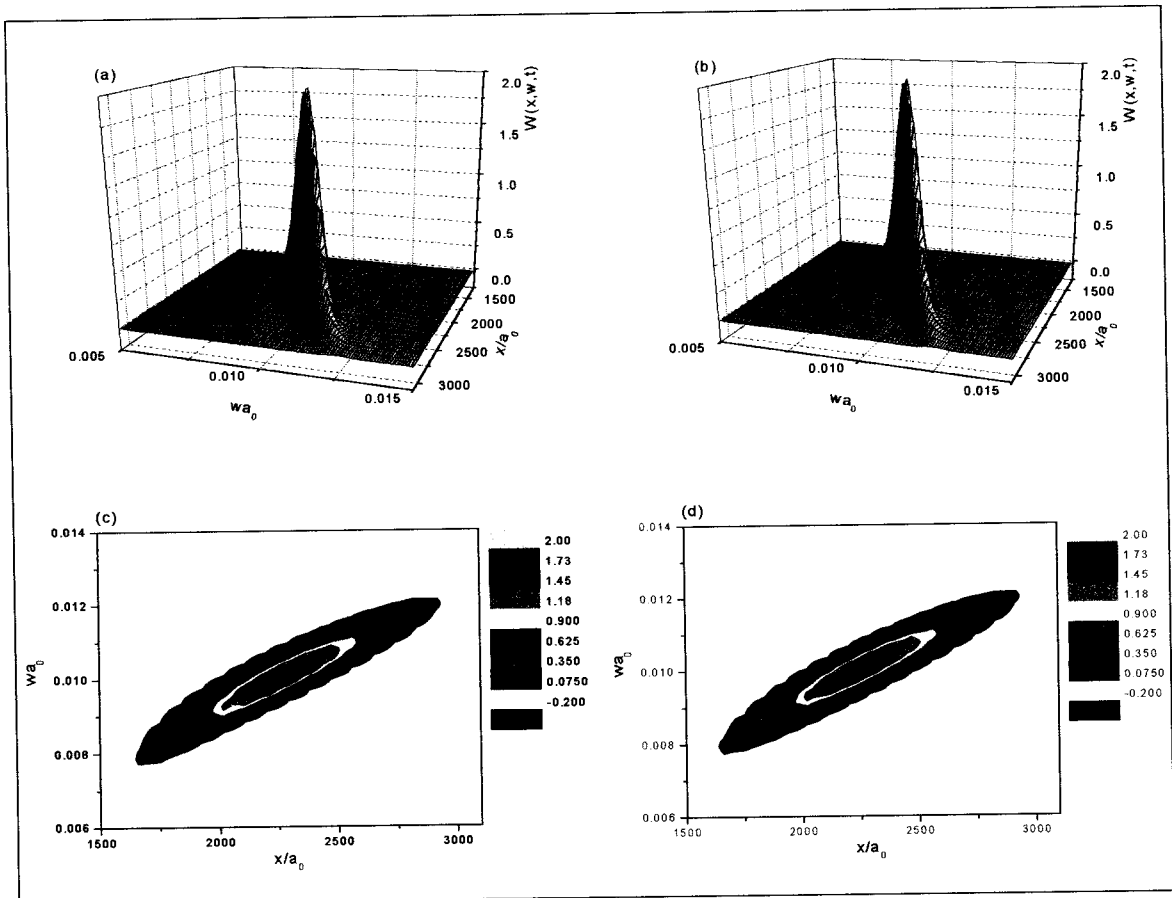


Figura 3.9: Evolução temporal da função de Wigner para um tempo  $t = 11 \times 10^5 \tau$  e *momentum*  $wa_0 = -0.01$ . Os gráficos (a) e (c) representam a evolução quântica enquanto os gráfico (b) e (d), a evolução clássica.

A Fig. (3.9) ilustra  $W(x, w, t)$  versus  $x/a_0$  versus  $wa_0$  para um tempo maior,  $t = 11 \times 10^5 \tau$ . Através dos gráficos (c) (evolução quântica) e (d) (evolução clássica) podemos observar que há uma diferença entre as evoluções. Em particular, podemos observar que a distribuição cujo o valor é 1.73, é maior para o caso clássico (região central do gráfico).

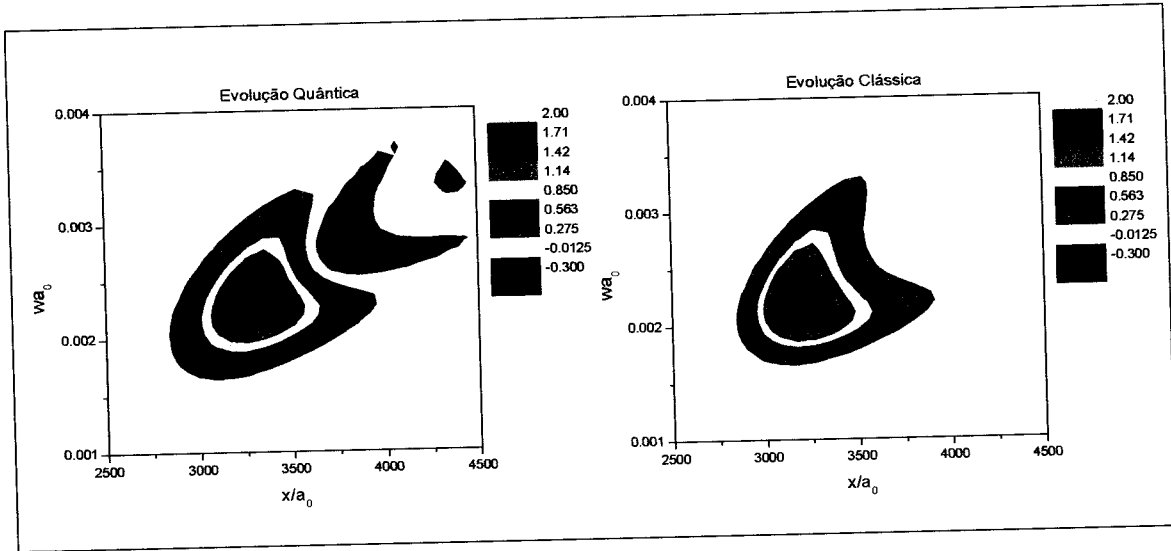


Figura 3.10: Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para um *momentum* de  $w_0a_0 = -0.001$  e tempo  $t = 35 \times 10^5\tau$ .

Estes gráficos representam a distribuição da função de Wigner no espaço de fase, para o tempo  $t = 35 \times 10^5\tau$ . Utilizando um *momentum*  $w_0a_0 = -0.001$ , sendo este dez vezes menor que o apresentado no gráfico anterior. Observamos diferença entre as dinâmicas clássica e quântica, uma vez que a dinâmica quântica apresenta valor negativo ao contrário da clássica.

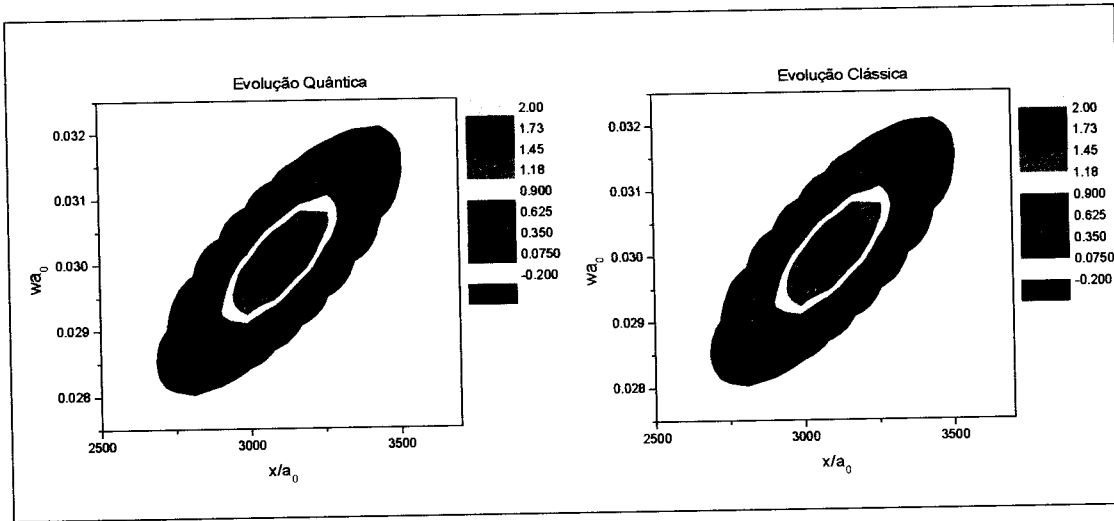


Figura 3.11: Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para um *momentum* de  $w_0 a_0 = -0.03$  e tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ .

Estes gráficos representam a distribuição da função de Wigner no espaço de fase, para o tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ . Utilizando um *momentum*  $w_0 a_0 = -0.03$ , sendo este três vezes maior que o apresentado na Fig. (3.9). Para este caso observamos a semelhança entre os gráficos da evolução quântica e clássica.

Utilizando o mesmo valor para  $w_0a_0$ , do que o apresentado na Fig. (3.11), mostraremos a seguir os gráficos utilizando uma largura três vezes maior para a largura do pacote de ondas,

$$\frac{\Delta x}{a_0} = 300.$$

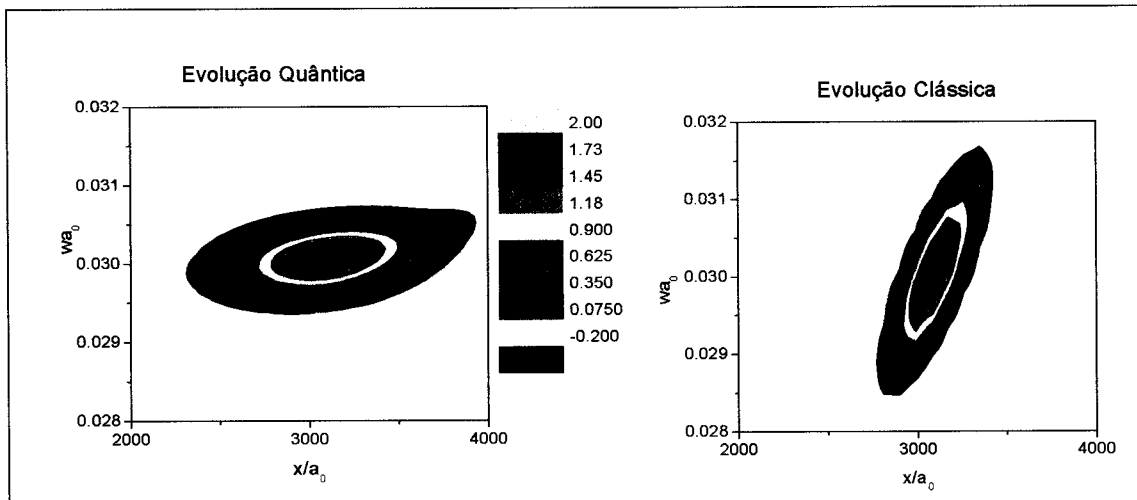


Figura 3.12: Gráfico de curvas de nível, para a evolução quântica e clássica, para o tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ , *momentum* de  $w_0a_0 = -0.03$  e largura do pacote de ondas  $\Delta x/a_0 = 300a_0$ .

Estes gráficos representam a distribuição da função de Wigner no espaço de fase, para o tempo  $t = 5.0 \times 10^5 \tau$ , com o pico da gaussiana localizado inicialmente em  $x_0/a_0 = 4500$ . Utilizando os mesmos valores para o tempo e *momentum*, aos quais foram utilizados anteriormente observamos, neste caso, a diferença entre os gráficos da evolução quântica e clássica para o caso em que aumentamos o valor da largura do pacote de ondas.

Dentre estes fatos concluímos, para o caso do potencial repulsivo do tipo  $1/x^3$ , que tanto o *momentum* como a largura do pacote de ondas são relevantes fatores para conhecermos o quão realístico é utilizarmos a aproximação semi-clássica na descrição do processo colisional. Em nosso caso verificamos que ambos os formalismos se assemelham para o caso em que utilizamos um valor para o *momentum*  $w_0a_0 = -0.03$  (correspondendo a uma velocidade  $v \approx -520 \text{ cm/s}$ , para o átomo de  $^{87}\text{Rb}$ ) e uma largura na distribuição de  $\Delta x = 100a_0$ . Para diferentes valores desta faixa de  $\Delta x$  ou para velocidades menores, os resultados são diferentes.

# Capítulo 4

## O Estado Inicial

Ao tratarmos a dinâmica de colisões entre átomos é necessário conhecermos o nosso sistema atômico no instante inicial, anteriormente ao processo colisional. Para as finalidades de nosso trabalho, descreveremos inicialmente, as partículas presentes no processo colisional como pacotes de ondas, que evoluirão temporalmente, obedecendo a equação de Schrödinger dependente do tempo. No entanto, uma importante questão, a ser levantada neste capítulo, é como prepararmos este estado inicial de dois átomos na presença de um feixe laser.

Com o auxílio de um recente experimento [20] podemos propor uma preparação do estado inicial que desejamos. Este experimento utiliza redes ópticas nas quais os átomos são aprisionados por um campo de radiação. A técnica utilizada consiste em inserir em um gás de átomos de  $^{87}\text{Rb}$ , preparado no estado de condensado de Bose-Einstein, três feixes de laser (não ressonantes com os átomos), ortogonais entre si, cruzando-se em um ponto da amostra, formando nessa região uma rede óptica.

Não é objetivo deste trabalho enfatizarmos a parte experimental, mas para termos uma melhor idéia do que seja uma rede óptica, imaginemos o caso em que um único laser é inserido na amostra de átomos. Esse laser atravessa a amostra e é refletido por um espelho, retornando pelo mesmo caminho de incidência. A superposição do feixe incidente com o refletido gera uma onda estacionária. As partículas sofrem a ação de uma força de caráter essencialmente dipolar devido à presença desse campo, que não é ressonante. Como esta força é basicamente dada pela parte dipolar, é possível definir uma energia potencial aproximada. Este potencial acompanha a geometria da onda estacionária, ou por outra, do campo. Sendo assim, possuirá um aspecto de “canaleta” que se estende perpendicularmente ao vetor de propagação do laser (ver Fig. 4.1). Deste modo, os átomos estarão confinados nas proximidades dos mínimos locais periódicos desse potencial. Estamos considerando que os átomos na amostra são frios, ou seja, possuem uma energia de tal modo a não escaparem ao potencial aprisionante.

Podemos também imaginar o caso em que há a presença dos três feixes na amostra, como mencionado anteriormente. Para este caso, não existem mais as

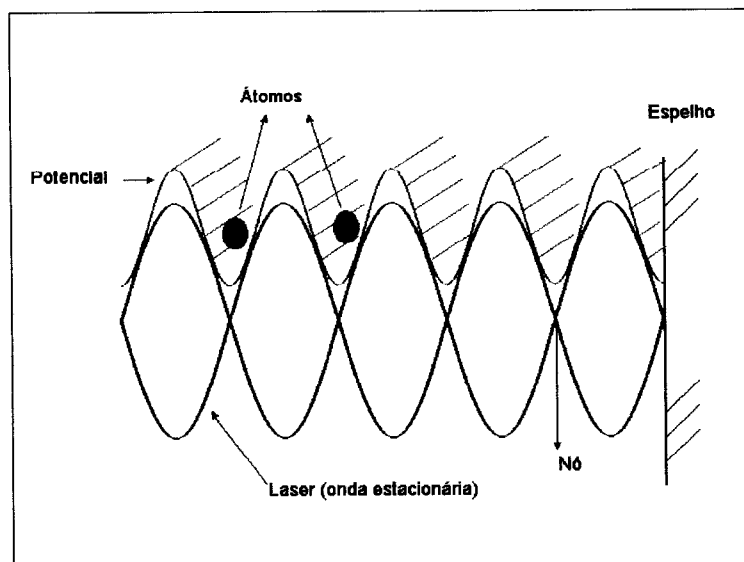


Figura 4.1: Representação de uma rede óptica formada por um único laser.

“canaletas” por onde os átomos poderiam transitar, mas sítios onde as partículas ficariam confinadas.

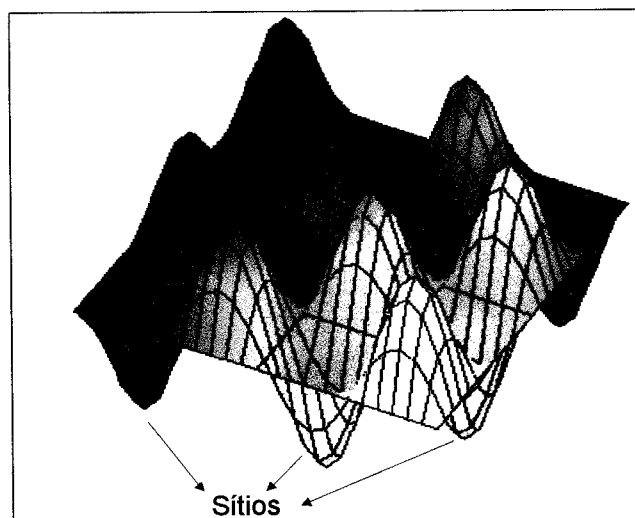


Figura 4.2: Figura ilustrando uma rede óptica tridimensional. Caso estivermos utilizando três feixes laser, veremos várias destas redes, sobrepostas umas as outras.

O experimento ao qual estamos nos referindo também possibilita o aprisionamento de um único átomo por sítio. Isto é possível quando induz-se no condensado, inicialmente no estado fundamental, um potencial que aumente adiabaticamente sua profundidade. Conseqüentemente o estado fundamental da amostra, inicialmente livre, será transformado adiabaticamente no estado fundamental da amostra aprisionada. Assim, cada sítio será ocupado em seu menor estado vibracional. Como é possível fazer uma rede o qual o número de átomos é igual ao número de sítios, então cada átomo ocupará apenas um único sítio; pois caso existisse mais de um átomo em cada sítio, a força de repulsão mútua entre os átomos faria com que este sítio não fosse ocupado pelo menor estado vibracional.

Um arranjo mais elaborado que pode ser feito tomando como base o mesmo experimento, é variar ao longo do eixo de propagação  $z$  de um dos lasers, o ângulo relativo  $\theta$  entre o vetor de polarização da onda incidente e o da onda refletida [35]. Isto é possível utilizando algum material que possua uma propriedade chamada “atividade óptica” na qual varia o ângulo de polarização do campo [36] (para mais detalhes ver apêndice F). Assim, a onda resultante entre os campos elétricos incidente e refletido poderá ser vista como a superposição de duas ondas circularmente polarizadas, uma à direita, denotada por  $\sigma_+$ , e outra à esquerda, denotada por  $\sigma_-$ . Com este arranjo, a distância entre os respectivos nós de  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$  será de  $\lambda(\theta/2\pi)$  (ver apêndice G). Devido a este arranjo vemos duas redes ópticas, superpostas uma ao lado da outra, a uma distância  $\lambda(\theta/2\pi)$  entre os sítios. A figura a seguir ilustra esta rede para ondas  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ .

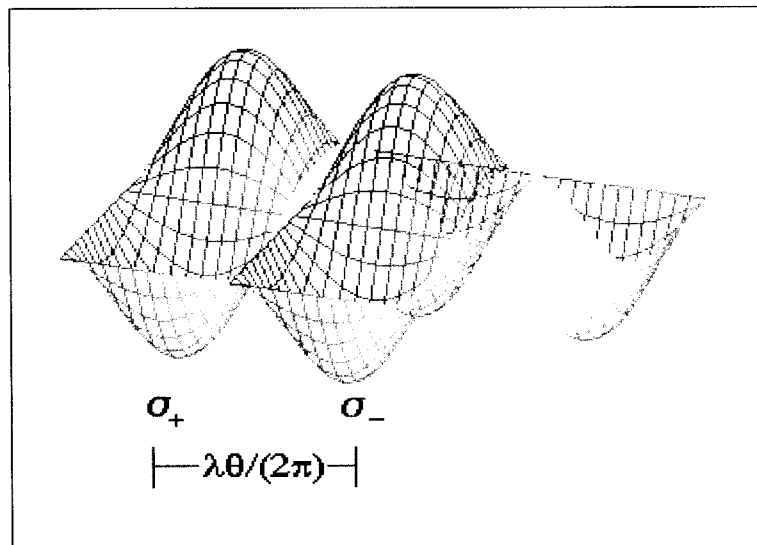


Figura 4.3: Figura ilustrando uma rede óptica tridimensional para ondas  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ . No caso de utilizarmos três feixes laser, veremos várias destas redes, sobrepostas umas as outras.

Estamos tratando de átomos alcalinos no estado fundamental, e para este



arranjo os átomos podem ser de duas espécies,  $|s_+\rangle$  e  $|s_-\rangle$ , sendo [37]

$$\begin{aligned} |s_+\rangle &= |S_{1/2}, (F_{\downarrow}, m_F = -1)\rangle \quad \text{ou} \\ |s_+\rangle &= |S_{1/2}, (F_{\uparrow}, m_F = +1)\rangle \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} |s_-\rangle &= |S_{1/2}, (F_{\downarrow}, m_F = +1)\rangle \quad \text{ou} \\ |s_-\rangle &= |S_{1/2}, (F_{\uparrow}, m_F = -1)\rangle, \end{aligned}$$

$S_{1/2}$  é uma notação espectroscópica para átomos no estado fundamental e  $(F, m_F)$  é um particular subnível magnético da estrutura hiperfina no estado fundamental, com  $(F_{\uparrow, \downarrow} = I \pm 1/2)$ , sendo  $I$  o spin nuclear. Com este tipo de configuração para a onda estacionária, temos que átomos com um determinado estado interno  $|s_+\rangle$  serão aprisionados em  $\sigma_+$  e átomos com o estado interno  $|s_-\rangle$  serão aprisionadas em  $\sigma_-$ . O experimento permite variar o ângulo relativo  $\theta$ , fazendo com que essas partículas, agora aprisionadas, possuam a distância desejada. A aparência resultante será um padrão de pares de átomos repetindo-se por toda a extensão da rede (ver Figura 4.4).

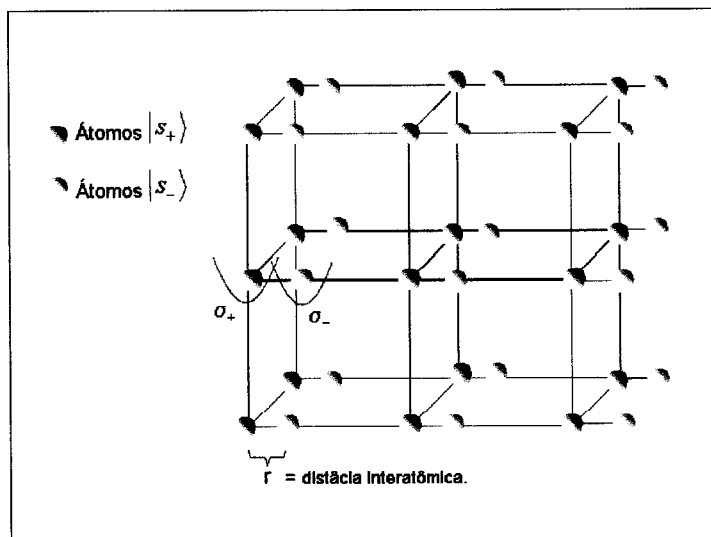


Figura 4.4: Representação de uma rede óptica tridimensional para ondas  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ , aprisionando átomos, formada por três feixes laser.

O potencial de confinamento dos átomos é dado por [20],

$$V(x, y, z) = V_0 (\sin^2(kx) + \sin^2(ky) + \sin^2(kz)), \quad (4.1)$$

podendo ser aproximado por um potencial de oscilador harmônico isotrópico no caso em que  $kx, ky, kz \ll 1$ :

$$V(x, y, z) = V_0 k^2 (x^2 + y^2 + z^2), \quad (4.2)$$

o qual  $k = 2\pi/\lambda$  é o vetor de onda do laser e  $V_0$  é a profundidade do potencial (para um melhor detalhamento da validade das Eqs. (4.1) e (4.2), o leitor pode consultar o apêndice H). Deste modo, podemos obter uma expressão matemática da função de onda para o sistema atômico, utilizando o potencial (4.2). A fim de facilitarmos nossos cálculos, vamos considerar que  $V_0 = \frac{1}{2k}$ .

Assim, para um sistema de dois átomos aprisionados no potencial de oscilador harmônico (Eq. (4.2)), temos que suas respectivas funções de onda, são dadas por [38]

$$\psi(\mathbf{r}_1) = \mathcal{N}e^{-\alpha r_1^2}$$

e

$$\psi(\mathbf{r}_2) = \mathcal{N}e^{-\alpha r_2^2},$$

com

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{k}{m}} \\ \mathcal{N} &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{3/4}, \\ \alpha &= \frac{m\omega}{2\hbar},\end{aligned}$$

sendo  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  as respectivas posições dos átomos 1 e 2. Assim, a expressão para o estado do sistema desses dois átomos não interagentes, considerando apenas seus graus de liberdade externos, será

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) = \mathcal{N}^2 e^{-\alpha r_1^2 - \alpha r_2^2}. \quad (4.3)$$

Podemos observar que a Eq. (4.3) possui seis variáveis, três para  $\mathbf{r}_1$ , ( $x_1, y_1, z_1$ ) e três para  $\mathbf{r}_2$ , ( $x_2, y_2, z_2$ ). Agora, definindo um sistema de coordenadas, representado pela Fig. (4.5), podemos simplificar o número de variáveis.

Temos, de acordo com o sistema de referência citado,

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= -\mathbf{z}_1 + z_0\hat{z} + \mathbf{z}_2, \\ \mathbf{R} &= \frac{m\mathbf{r}_1 + m\mathbf{r}_2}{2m} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} = \frac{\mathbf{z}_1 + \mathbf{z}_2}{2},\end{aligned}$$

sendo  $\mathbf{r}$ , a coordenada relativa entre os átomos e  $\mathbf{R}$ , a coordenada do centro de massa do sistema. Deste modo,

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} + \frac{z_0}{2}\hat{z}, \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} - \frac{z_0}{2}\hat{z}.\end{aligned}$$

Segue que

$$\begin{aligned}r_1^2 &= \mathbf{R}^2 - 2\mathbf{R} \cdot \left(\frac{\mathbf{r}}{2} - \frac{z_0}{2}\hat{z}\right) + \left(\frac{\mathbf{r}}{2} - \frac{z_0}{2}\hat{z}\right)^2 \\ &= \mathbf{R}^2 - \mathbf{R} \cdot (\mathbf{r} - z_0\hat{z}) + \frac{1}{4}(\mathbf{r}^2 - 2z_0\hat{z} \cdot \mathbf{r} + z_0^2)\end{aligned}$$

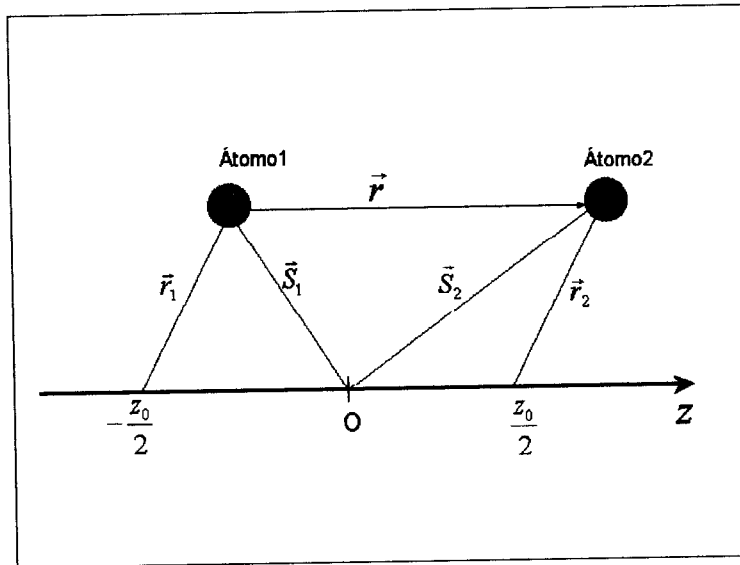


Figura 4.5: Sistema de coordenadas do sistema atômico.

e

$$\mathbf{r}_2^2 = \mathbf{R}^2 + \mathbf{R} \cdot (\mathbf{r} - z_0 \hat{z}) + \frac{1}{4} (\mathbf{r}^2 - 2z_0 \hat{z} \cdot \mathbf{r} + z_0^2).$$

Assim,

$$\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 = 2\mathbf{R}^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{r}^2 - 2z_0 \hat{z} \cdot \mathbf{r} + z_0^2).$$

Ao substituírmos esta expressão na Eq. (4.3), teremos

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}^2 e^{-2\alpha \mathbf{R}^2} e^{-\frac{\alpha}{2} (\mathbf{r} - z_0 \hat{z})^2} \equiv \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (4.4)$$

Utilizando este sistema de coordenadas (Fig. (4.5)), passamos de uma função de seis coordenadas, para três. Esta função de onda também possui a característica de descrever a coordenada do centro de massa  $\mathbf{R}$  separada da coordenada relativa  $\mathbf{r}$ . De outro modo, podemos dizer que

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) = \Lambda(\mathbf{R}, 0) \lambda(\mathbf{r}, 0), \quad (4.5)$$

sendo

$$\Lambda(\mathbf{R}, 0) = \mathcal{N}_R e^{-2\alpha \mathbf{R}^2}, \quad (4.6)$$

$$\lambda(\mathbf{r}, 0) = \mathcal{N}_r e^{-\frac{\alpha}{2} (\mathbf{r} - z_0 \hat{z})^2}, \quad (4.7)$$

com

$$\mathcal{N}_R = \left( \frac{2m\omega}{\pi \hbar} \right)^{3/4}$$

e

$$\mathcal{N}_r = \left( \frac{m\omega}{2\pi \hbar} \right)^{3/4}.$$

Tendo como objetivo, neste trabalho, estudar o efeito colisional entre átomos, podemos, depois de aprisioná-los, alterar a distância desejada (como citado anteriormente) de modo que esta distância diminua. Assim, temos uma situação em que os dois átomos, aprisionados nos sítios de  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ , aparentam estar em um processo colisional. Na seqüência podemos desligar os lasers que formam a rede óptica e aprisionam os átomos, e inserir um outro laser. Com isso temos as condições iniciais para estudarmos dois átomos colidindo na presença de um feixe laser de prova. Neste experimento é possível conhecermos a velocidade inicial, e conseqüentemente o *momentum* dos átomos em colisão; para isso basta saber o quanto alteramos a distância entre os átomos aprisionados nos sítios e o tempo de duração deste acontecimento, enquanto a rede esteve ligada.

Considerando o movimento relativo entre os átomos podemos aplicar uma transformação galileana na equação de Schrödinger, de modo que a equação de onda apresente um fator relacionado a velocidade do pacote de ondas. Assim, podemos escrever nossa equação como [23] (o cálculo desta equação pode ser visto no apêndice I).

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) = \mathcal{N}^2 e^{-2\alpha \mathbf{R}^2} e^{-\frac{\alpha}{2}(\mathbf{r}-z_0\hat{z})^2} e^{-i v_0 \frac{m}{\hbar} \hat{z} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.8)$$

Podemos então calcular a evolução temporal do sistema em questão, através da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + V(|\mathbf{r}_2 + z_0\hat{z} - \mathbf{r}_1|) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t),$$

que, em termos de  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$ , nos dá

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t),$$

o qual  $M = 2m$  é a massa total e  $\mu = \frac{m}{2}$ , a massa reduzida do sistema.

Deste modo,

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t), \quad (4.9)$$

ou seja

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] t \right\} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0).$$

Utilizando a Eq. (4.5), obtemos

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right] t \right\} \Lambda(\mathbf{R}, 0) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] t \right\} \lambda(\mathbf{r}, 0), \quad (4.10)$$

que de acordo com a Eq. (4.8), temos que,

$$\lambda(\mathbf{r}, 0) = \mathcal{N}_r e^{-\frac{\alpha}{2}(\mathbf{r}-z_0\hat{z})^2} e^{-i v_0 \frac{m}{\hbar} \hat{z} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.11)$$

Baseado na Eq. (4.5), podemos reescrever a Eq. (4.10), como

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Lambda(\mathbf{R}, t) \lambda(\mathbf{r}, t),$$

sendo

$$\Lambda(\mathbf{R}, t) = \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right] \right\} \Lambda(\mathbf{R}, 0), \quad (4.12)$$

e

$$\lambda(\mathbf{r}, t) = \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] \right\} \lambda(\mathbf{r}, 0). \quad (4.13)$$

Podemos observar que a Eq. (4.12) apresenta solução analítica. Para chegarmos a esta solução, inicialmente a descreveremos como uma transformada de Fourier,

$$\Lambda(\mathbf{R}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) \exp \left[ -\frac{it}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right) \right] \exp(ikR), \quad (4.14)$$

sendo  $g(k)$  sua transformada inversa,

$$g(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dR \Lambda(\mathbf{R}, 0) e^{-ikR},$$

o qual, de acordo com as Eqs. (4.4) e (4.5), temos

$$\begin{aligned} g(k) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dR \mathcal{N}_R e^{-2\alpha R^2} e^{-ikR} \\ &= \frac{\mathcal{N}_R}{\sqrt{8\pi\alpha}} \exp\left(-\frac{k^2}{8\alpha^2}\right). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Retornando à Eq. (4.14), temos que o termo do integrando será

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right] \right\} \exp(ikR) &= \exp \left( it \frac{\hbar}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right) \exp(ikR) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( it \frac{\hbar}{2M} \right)^n \frac{\partial^{2n}}{\partial \mathbf{R}^{2n}} \exp(ikR) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( it \frac{\hbar}{2M} \right)^n (ik)^{2n} \exp(ikR) \\ &= \exp \left( -it \frac{\hbar}{2M} k^2 \right) \exp(ikR). \end{aligned}$$

Assim, podemos descrevê-la como

$$\Lambda(\mathbf{R}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) \exp \left( -it \frac{\hbar}{2M} k^2 \right) \exp(ikR).$$

Com o auxílio da Eq. (4.15), segue

$$\Lambda(\mathbf{R}, t) = \frac{\sqrt{1 - i\frac{4\alpha\hbar}{M}t}}{\sqrt{1 + \frac{16\hbar^2}{M^2}t^2}} \mathcal{N}_R \exp \left( \frac{-2\alpha R^2}{1 + i\frac{4\alpha\hbar}{M}t} \right). \quad (4.16)$$

Descrevemos assim, uma formulação do movimento translacional, do sistema atômico, em duas partes, uma para o centro de massa, possuindo uma expressão analítica representada pela Eq. (4.16), e outra para o movimento relativo entre os átomos, representada pela Eq. (4.13).

Neste trabalho utilizamos o referencial do centro de massa na origem, considerando apenas o movimento relativo das partículas para a dedução para as equações de populações e coerências, conforme discutido no Capítulo 2. No Capítulo 3 mostramos os resultados numéricos comparativos entre as dinâmicas clássicas e quânticas para a distribuição de Wigner, sujeita a um potencial do tipo  $1/x^3$ . Baseado em um experimento, neste quarto capítulo, abordamos uma maneira de conhecermos as condições iniciais para dois átomos colidentes na presença de um feixe laser de prova e a função de ondas que representa estes átomos colidentes. Utilizando dois distintos formalismos; um baseado no formalismo quântico e outro no clássico, calcularemos a seguir, a distribuição de Wigner, em um período posterior a colisão, para dois átomos colidentes, sem a presença do feixe laser de prova, sujeito a um potencial semelhante ao representado graficamente pela seguinte figura.

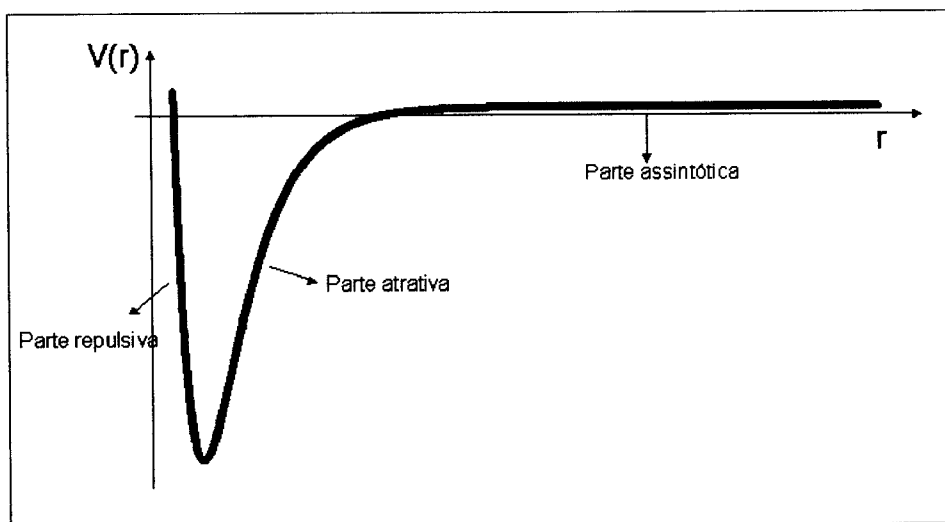


Figura 4.6: Representação gráfica de um potencial de interação de dois átomos, em função da distância interatômica.

Iniciando o cálculo, tomando por base o formalismo quântico, reescreveremos a função de onda para o movimento relativo em termos da simetria esférica,

$$\lambda(\mathbf{r}, t) = \sum_{l, m_l} \frac{\varphi_{l, m_l}(r, t)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \phi), \quad (4.17)$$

sendo o primeiro termo à direita da igualdade, a parte radial e o segundo termo, o harmônico esférico. Neste trabalho, estamos considerando as colisões como sendo de baixa energia (colisões frias), e para este caso temos que  $l = 0$  e  $m_l = 0$ , deste

modo, segue que

$$\lambda(\mathbf{r}, t) = \frac{\varphi_{0,0}(r, t)}{r} Y_0^0(\theta, \phi).$$

Reescrevendo-a como

$$\int \lambda(\mathbf{r}, 0) Y_0^{0*}(\theta, \phi) d\Omega = \frac{\varphi_{0,0}(r, 0)}{r} \underbrace{\int Y_0^0(\theta, \phi) Y_0^{0*}(\theta, \phi) d\Omega}_1,$$

podemos encontrar uma expressão para  $\varphi_{0,0}(r, 0)$ , para isso utilizaremos a Eq. (4.11), de modo que

$$\begin{aligned} \varphi_{0,0}(r, 0) &= \varphi(r, 0) = r \int \lambda(\mathbf{r}, 0) Y_0^{0*}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar}\right)^{3/4} r \int e^{-\frac{m\omega}{4\hbar}(r-z_0)^2} e^{-i\nu_0 \frac{m}{\hbar} \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{r}} Y_0^{0*}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \left(\frac{\hbar\omega^3}{\mu\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\omega z_0 - i\nu_0} \left\{ e^{-i\frac{\nu_0\mu}{\hbar}r} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r-z_0)^2} + e^{i\frac{\mu\nu_0}{\hbar}r} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r+z_0)^2} \right\}, \end{aligned}$$

sendo,  $\mu = \frac{m}{2}$ , a massa reduzida.

Considerando inicialmente que os átomos estejam afastados, de tal modo que a escolha para o valor de  $z_0$ , resulta em  $e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r+z_0)^2} \ll e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r-z_0)^2}$ , reescreveremos a função acima, como

$$\varphi(r, 0) = \left(\frac{\hbar\omega^3}{\mu\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\omega z_0 - i\nu_0} e^{-i\frac{\nu_0\mu}{\hbar}r} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}(r-z_0)^2}. \quad (4.18)$$

Por conveniência, vamos também considerar que a variável real  $r$  seja definida no intervalo  $(-\infty, +\infty)$  e que o potencial  $V(r)$  seja muito repulsivo nas proximidades de  $r = 0$ , de modo a manter o pacote de ondas sempre na região de  $r$  positivo. Fazendo a transformada de Fourier da Eq. (4.18), temos,

$$\varphi(r, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ikr} dk, \quad (4.19)$$

sendo

$$G(k) = \left(\frac{\hbar^3\omega}{4\mu^3\pi^3}\right)^{1/4} \frac{1}{\omega z_0 - i\nu_0} \left[ e^{-i(k+\frac{\mu\nu_0}{\hbar})z_0} e^{-\frac{\hbar}{2\mu\omega}(k+\frac{\mu\nu_0}{\hbar})^2} \right]. \quad (4.20)$$

Observando a Eq. (4.20), não desprezamos os valores aonde  $k$  seja negativo e se sua magnitude estiver nas proximidades de  $\frac{\mu\nu_0}{\hbar}$ . Esta observação significa que podemos substituir  $e^{ikr}$  na Eq. (4.19) por  $\phi(-k, r)$ , o qual [39]

$$\left[ -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right] \phi(k, r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \phi(k, r) \quad (4.21)$$

e

$$\phi(k, r) \rightarrow e^{-ikr} - e^{2i\delta_0(k)+ikr} \quad (4.22)$$

com  $r \rightarrow +\infty$ . O termo  $\delta_0(k)$  presente na equação acima é denominado de *phase shift*. Este termo relaciona-se com outro termo denominado de comprimento de espalhamento "a", que para o caso de colisões frias, esta relação é dada por [40, 41]:

$$a = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan \delta_0(k)}{k},$$

o qual utilizamos a seguinte aproximação

$$\delta_0(k) \approx -ka. \quad (4.23)$$

Utilizando  $\phi(-k, r)$  ao invés de  $e^{ikr}$  na Eq. (4.19) não há problema, uma vez que o pacote inicial está longe de  $r = 0$ , ao qual será aplicado na Eq. (4.22); o primeiro termo desta equação contribui dando o mesmo resultado da Eq. (4.19), enquanto o segundo termo desta equação é desprezado.

Partindo da Eq. (4.21) e das discussões acima, podemos expressar a solução para  $\varphi(r, t)$  como

$$\varphi(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k) \phi(-k, r) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2\mu}t} dk. \quad (4.24)$$

Para tempos suficientemente longos, depois que a colisão tenha acontecido, o pacote de ondas ao todo não é desprezível para grandes valores de  $r$ , deste modo substituímos a Eq. (4.22) na Eq. (4.24) temos um pacote de ondas efetivo dado por

$$\varphi_{\infty}(r, t) \equiv - \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2\mu}t} e^{-ikr+2ika} dk. \quad (4.25)$$

De acordo com a Eq. (2.9), a função de Wigner para o pacote de ondas espalhado, Eq. (4.25), será dada por

$$W_{\infty}(r, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\infty}^*\left(r - \frac{q}{2}, t\right) \varphi_{\infty}\left(r + \frac{q}{2}, t\right) e^{-i\frac{pq}{\hbar}} dq. \quad (4.26)$$

Com o auxílio da Eq. (4.25), manipulamos algebricamente a Eq. (4.26) e a reescrevemos como

$$W_{\infty}(r, p, t) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k) G\left(-k - \frac{2p}{\hbar}\right) e^{-2i\left(k - \frac{p}{\hbar}\right)\left(2a - r + \frac{p}{\mu}t\right)}. \quad (4.27)$$

Utilizando esta expressão, podemos encontrar uma relação com a distribuição inicial  $W_0(r, p)$ . Para isso utilizaremos as Eqs. (4.18) e (4.19) na expressão para a função de Wigner,

$$W_0(r, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_0^*\left(r - \frac{q}{2}, 0\right) \varphi_0\left(r + \frac{q}{2}, 0\right) e^{-i\frac{pq}{\hbar}} dq,$$

que após algumas manipulações algébricas teremos

$$W_0(r, p) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k) G\left(-k + \frac{2p}{\hbar}\right) e^{-2i\left(k - \frac{p}{\hbar}\right)r}. \quad (4.28)$$



sendo esta, a função de Wigner que representa o estado inicial. Comparando as Eqs. (4.27) e (4.28), observamos que a função de Wigner para o pacote de ondas espalhado ( $W_\infty(r, p, t)$ ) e a função de Wigner para o pacote de ondas inicial ( $W_0(r, p)$ ), relacionam-se do seguinte modo

$$W_\infty(r, p, t) = W_0\left(2a - r + \frac{p}{\mu}t, -p\right). \quad (4.29)$$

Calculada a função de Wigner para um pacote de ondas, dentro do formalismo quântico, calcularemos a seguir a função de Wigner utilizando o formalismo clássico. Para isto utilizamos a evolução Liouvilliana [5] do estado inicial da função de Wigner,  $W_0(r, p)$ ,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{dV(r)}{dr} \frac{\partial}{\partial p}\right) W_L(r, p, t) = 0. \quad (4.30)$$

Se a condição é válida para qualquer  $(r, p, t)$  então escolho

$$\begin{aligned} r &= r_d(t), \\ p &= p_d(t), \\ t &= t. \end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W_L(r_d(t), p_d(t), t) + \frac{p_d(t)}{\mu} \frac{\partial}{\partial r_d} W_L(r_d(t), p_d(t), t) \\ - \frac{dV(r_d(t))}{dr_d} \frac{\partial}{\partial p_d} W_L(r_d(t), p_d(t), t) = 0, \end{aligned} \quad (4.31)$$

ou seja, existe uma função, tal que

$$\frac{d}{dt} W_L(r_d(t), p_d(t), t) = 0, \quad (4.32)$$

de forma que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_d} W_L(r_d(t), p_d(t), t) \frac{dr_d(t)}{dt} + \frac{\partial}{\partial p_d} W_L(r_d(t), p_d(t), t) \frac{dp_d(t)}{dt} \\ + \frac{\partial}{\partial t} W_L(r_d(t), p_d(t), t) = 0, \end{aligned}$$

comparando esta equação com a Eq. (4.31), temos que

$$\frac{dr_d(t)}{dt} = \frac{p_d(t)}{\mu}, \quad (4.33)$$

$$\frac{dp_d(t)}{dt} = -\frac{dV(r_d(t))}{dr_d(t)}. \quad (4.34)$$

Da Eq. (4.32), concluímos que

$$\frac{d}{dt} W_L(r_d(t), p_d(t), t) = 0 \Rightarrow W_L(r_d(t), p_d(t), t) = \text{const.}$$

Sendo constante,

$$W_L(r_{cl}(t), p_{cl}(t), t) = W_L(r_{cl}(0), p_{cl}(0), 0)$$

ou seja, podemos escolher o tempo, de forma que

$$W_L(r, p, t) = W_0(r_{cl}(-t), p_{cl}(-t), 0). \quad (4.35)$$

Sendo a energia potencial  $V(r)$  e suas derivadas próximas de zero, na parte assintótica, temos a partir das Eqs. (4.33) e (4.34) os seguintes resultados

$$r_{cl}(-t) \rightarrow r_0 + pt/\mu \quad (4.36)$$

$$p_{cl}(-t) \rightarrow -p, \quad (4.37)$$

com  $t \rightarrow +\infty$ .

Para o cálculo da função de Wigner, dentro do formalismo clássico, faz-se necessário explicitarmos o valor de  $r_0$ , para isto utilizaremos a conservação de energia:

$$\frac{p^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2} \left( \frac{dr_{cl}(t)}{dt} \right)^2 + V(r_{cl}(t))$$

donde segue que

$$dt = \pm \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}}. \quad (4.38)$$

O sinal  $\pm$  que aparece nesta equação significa que a trajetória clássica possui

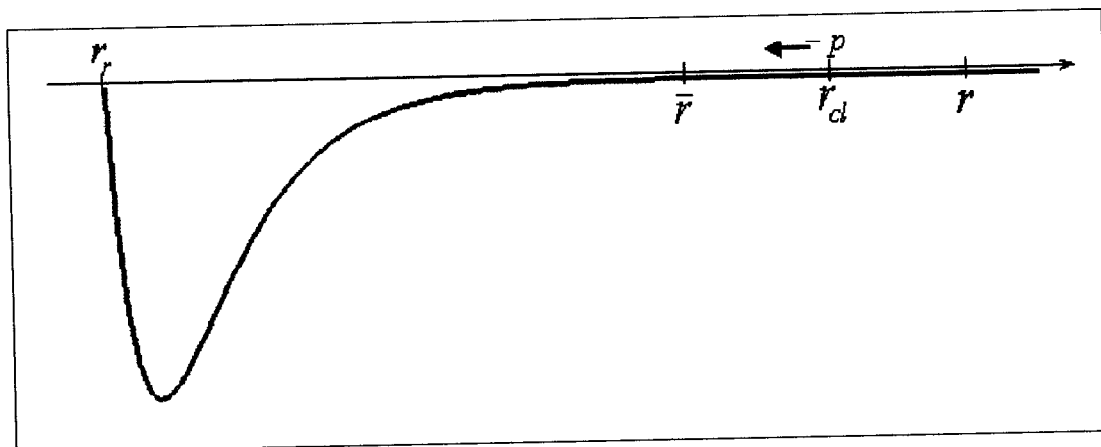


Figura 4.7: Ilustração de um potencial em função da distância interatômica.

duas partes. A correspondente ao sinal  $-$  refere-se ao tempo em que os átomos, afastados a uma distância interatômica  $r_{cl}$ , conforme ilustrado na Fig. (4.7), aproxima-se até que atinjam um ponto de retorno  $r_r$ . A outra parte, correspondente ao sinal  $+$ , refere-se ao tempo posterior à colisão para os átomos que partem da região do ponto de retorno até atingirem um ponto  $r$  na região assintótica do

potencial. Chamando o tempo em que os átomos partem de  $r_{cl}$  até  $r_r$  de  $\Delta t_{ida}$ , temos com o auxílio da Eq. (4.38)

$$\Delta t_{ida} = - \int_{r_{cl}}^{r_r} \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}}. \quad (4.39)$$

Do mesmo modo, expressamos o tempo de retorno, chamado de  $\Delta t_{volta}$  por

$$\Delta t_{volta} = \int_{r_r}^r \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}}. \quad (4.40)$$

O tempo total em que os átomos colidem e depois são repelidos será  $\Delta t_{ida} + \Delta t_{volta} = t$ . Este resultado é justificado da seguinte maneira. Inicialmente quando os átomos estão a uma distância interatômica  $r_{cl}$ , supomos que o tempo deste acontecimento seja  $-t$ , ao atingirem o ponto de retorno supomos este tempo como sendo  $t_r < 0$ . Assim,  $\Delta t_{ida} = t_r - (-t) = t_r + t$ . Para  $\Delta t_{volta}$ , dizemos que os átomos ao partirem de  $r_r$ , com um tempo  $t_r$  chegam a  $r$  com um tempo 0. Assim,  $\Delta t_{volta} = 0 - t_r$ , logo  $\Delta t_{ida} + \Delta t_{volta} = t_r + t - t_r = t$ .

Dentro do que foi discutido acima, temos de acordo com as Eqs. (4.39) e (4.40) que

$$t = \left[ \int_{r_r}^{r_{cl}} + \int_{r_r}^r \right] \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}}. \quad (4.41)$$

De acordo com a Fig. (4.7), temos que  $\bar{r} < r_{cl}, r$ . Assumimos também que  $\bar{r}$  está em uma região assintótica do potencial, o qual  $V(\bar{r}) \approx 0$ . Assim, reescreveremos a Eq. (4.41), como

$$\begin{aligned} t &= \left[ \int_{r_r}^{\bar{r}} + \int_{\bar{r}}^{r_{cl}} + \int_{r_r}^{\bar{r}} + \int_{\bar{r}}^r \right] \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} \\ &= 2 \int_{r_r}^{\bar{r}} \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} + \underbrace{\int_{\bar{r}}^{r_{cl}} \frac{\mu}{p} dr_{cl}(t) + \int_{\bar{r}}^r \frac{\mu}{p} dr_{cl}(t)}_{\text{Região em que consideramos sendo assintótica } (V(r_{cl}) \approx 0)} \\ &= 2 \int_{r_r}^{\bar{r}} \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} + \frac{\mu}{p} (r_{cl} + r - 2\bar{r}), \end{aligned}$$

reorganizando os termos

$$\frac{p}{\mu} t = r_{cl} + r - 2\bar{r} + 2 \frac{p}{\mu} \int_{r_r}^{\bar{r}} \frac{dr_{cl}(t)}{\frac{p}{\mu} \sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}},$$

ou por outra

$$\begin{aligned}
 r_{cl} - \frac{p}{\mu}t &= 2 \left( \bar{r} - \int_{r_r}^{\bar{r}} \frac{dr_{cl}(t)}{\sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} \right) - r \\
 &= 2 \left( \int_{r_r}^{\bar{r}} dr_{cl}(t) + r_r - \int_{r_r}^{\bar{r}} \frac{dr_{cl}(t)}{\sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} \right) - r \\
 &= 2 \left[ r_r + \int_{r_r}^{\bar{r}} dr_{cl}(t) \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} \right) \right] - r.
 \end{aligned}$$

Utilizando a Eq. (4.36), temos

$$r_0 = 2A - r, \quad (4.42)$$

com

$$A = r_r + \int_{r_r}^{\infty} dr_{cl}(t) \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\mu V(r_{cl}(t))}{p^2}}} \right). \quad (4.43)$$

Como consideramos  $\bar{r}$  em uma região assintótica, atribuímos a este ponto o valor  $\infty$ .

Explicitado o valor de  $r_0$ , utilizaremos as Eqs. (4.35), (4.36), (4.37) e (4.42), de modo a encontrarmos a seguinte relação para a função de Wigner, expressa em um formalismo clássico:

$$W_L(r, p, t) = W_0 \left( 2A - r + \frac{p}{\mu}t, -p \right). \quad (4.44)$$

Comparando esta função de Wigner, para o formalismo clássico, Eq. (4.44), com a função de Wigner para o formalismo quântico, Eq. (4.29), o qual é reescrita a seguir,

$$W_\infty(r, p, t) = W_0 \left( 2a - r + \frac{p}{\mu}t, -p \right),$$

observamos que as funções são diferentes.  $A$  não está ligado a constante de espalhamento  $a$ . Então para o potencial que estamos utilizando, os resultados entre as função de Wigner para os formalismos clássico e quântico são diferentes.

Mas para resolvermos numericamente uma colisão atômica, como no capítulo anterior, para um potencial equivalente ao da Fig. (4.6), temos um problema de ordem computacional. Acontece que utilizamos em nossos cálculos um valor mínimo de aproximadamente  $3000a_0$  para a parte assintótica do potencial. A parte atrativa e repulsiva é da ordem de alguns raios de Borh. Assim, teríamos que fazer uma malha (*Grid*) muito fina, e conseqüentemente com muitos pontos. Além do mais, temos uma parte atrativa, em que os átomos são fortemente acelerados e na seqüência uma parte repulsiva, em que os átomos são fortemente

desacelerados, dificultado nesta região, a integração numérica da função de distribuição. Deste modo propusemos um potencial efetivo  $V_E(r)$  de modo a não apresentar problemas de resolução numérica e que assintoticamente possa reproduzir o mesmo resultado da Eq. (4.29), para isso basta que ambos os potenciais possuam o mesmo valor para a constante de espalhamento ( $a$ ).

### 4.1 Um potencial efetivo para as evoluções clássica e quântica

Escolhento um potencial assintótico com barreira quadrática para o potencial efetivo  $V_E(r)$ , como sendo

$$V_E(r) = \begin{cases} \alpha (r - r_e)^2, & \text{se } r \leq r_e \\ 0, & \text{se } r > r_e \end{cases} \quad (4.45)$$

sendo  $a$  e  $r_e$  constantes. Com a devida escolha para estas constantes, podemos fazer com a que a função de Wigner, na parte assintótica deste potencial, apresente o mesmo resultado para os formalismos clássico e quântico [23], para isso

$$r_e = a,$$

e

$$\alpha = \frac{\pi^4 \hbar^2}{32\mu a^2}.$$

Calculando o valor de  $A$ , dado pela Eq. (4.43), temos que

$$A = a - \frac{2ap}{\pi \hbar},$$

sendo  $p = \hbar k$ , segue que

$$A = a - \frac{2ak}{\pi}. \quad (4.46)$$

Como abordado anteriormente, estamos trabalhando no regime frio, neste caso o *phase shift* é dado pela Eq. (4.23), a aproximação desta equação é excelente quando utilizamos

$$k \ll \frac{\pi}{2|a|}.$$

Deste modo segue que

$$A \approx a.$$

Assim, temos que os resultados quânticos e clássicos se assemelham para o caso em que utilizamos o potencial efetivo (4.45).

## Capítulo 5

# Tratamento quântico para a dinâmica colisional de átomos de dois níveis

Até o presente momento as comparações entre as dinâmicas clássica e quântica restringiram-se em descrever apenas o movimento translacional de um par atômico colidente não considerando os graus de liberdade internos do mesmo (vide Capítulo 3). Isto se deve a não inclusão de um feixe laser de prova em nosso formalismo, ao qual possibilitaria que o par atômico, ao absorver fótons do feixe, migrasse de seu estado fundamental, para um mais energético, chamado de excitado. Esta transição entre os estados é representada em nossas equações por um termo de acoplamento  $\Omega$ . Outro termo presente é o decaimento atômico  $\Gamma$ , uma vez que o par atômico excitado pode decair de seu nível energético devido a emissão espontânea de fótons.

Considerando átomos de dois níveis, descreveremos neste capítulo a equação matricial que retrata a colisão atômica na presença de um feixe laser de prova. Sendo esta equação inserida em um formalismo quântico, verificaremos o quão válida seria descrevermos este processo colisional caso utilizássemos o formalismo semi-clássico. Vale ressaltar que as equações semi-clássicas ao qual estamos nos referimos são descritas pelas Eqs. (2.38)-(2.41), no Capítulo 2.

Para descrevermos a equação que retrata o processo colisional em questão, baseado no formalismo quântico, utilizaremos a equação de Schrödinger acoplada, de modo que

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_g(r, t) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_g(r, t) + V_g(r) \Phi_g(r, t) + \hbar\Omega \Phi_e(r, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_e(r, t) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_e(r, t) + V_e(r) \Phi_e(r, t) + \hbar\Omega \Phi_g(r, t), \end{aligned}$$

o qual  $\Phi_g(r, t)$  e  $\Phi_e(r, t)$  representam, respectivamente, as funções de onda do par atômico no estado fundamental e excitado,  $r$  a distância relativa entre os áto-

mos,  $V_g(r)$  e  $V_e(r)$  os respectivos potenciais do estado fundamental e excitado. A frequência de Rabi ( $\Omega$ ), como abordado no Capítulo 2, representa o acoplamento entre os estados fundamental e excitado. Por conveniência representaremos matricialmente estas equações, como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{F}(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathbb{F}(r, t) + \mathbb{V}(r) \mathbb{F}(r, t), \quad (5.1)$$

sendo

$$\mathbb{F} \equiv \begin{bmatrix} \Phi_g(r, t) \\ \Phi_e(r, t) \end{bmatrix}, \quad (5.2)$$

$$\mathbb{V} \equiv \begin{bmatrix} V_g(r) & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & V_e(r) \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

A matriz densidade da Eq. (5.1) é dada por

$$\mathbb{D}(r, r', t) \equiv \mathbb{F}(r', t) \mathbb{F}^\dagger(r, t), \quad (5.4)$$

sendo  $\mathbb{F}^\dagger(r, t)$  o hermitiano conjugado de  $\mathbb{F}(r, t)$ . Ao invés de utilizarmos as variáveis  $r$  e  $r'$ , definiremos  $x \equiv (r' + r)/2$  e  $s \equiv (r' - r)$ , e tomaremos a transformada de Fourier com respeito a  $s$  [42]. Como resultado teremos uma função, denominada função de Wigner [2], capaz de mapear o operador densidade no espaço de fase na representação da mecânica quântica. A função apresentada a seguir é definida como função matricial de Wigner

$$\mathbb{W}(x, p, t) \equiv \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right). \quad (5.5)$$

Utilizando esta equação juntamente com as Eqs. (5.1) e (5.4), podemos descrever a equação de movimento para a matriz de Wigner como

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x}\right) \mathbb{W}(x, p, t) = \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)], \quad (5.6)$$

sendo

$$\mathbb{J}(x, p, t) \equiv \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right). \quad (5.7)$$

A dedução da Eq. (5.6) pode ser vista no apêndice J.

O passo seguinte é incorporar na equação de movimento os termos de relaxação ( $\Gamma$ ), termo este que representa a taxa de decaimento espontâneo da partícula no estado excitado (no Capítulo 2 já mencionamos sobre  $\Gamma$ ). Para isto incluiremos na Eq. (5.6) a matriz  $\mathbb{S}(\mathbb{W}(x, p, t))$ , ao qual é dada em termos seguintes elementos  $W_{ge}(x, p, t)$ ,  $W_{eg}(x, p, t)$  e  $W_{ee}(x, p, t)$  da matriz  $\mathbb{W}(x, p, t)$ , como descrito a seguir

$$\mathbb{S}(\mathbb{W}(x, p, t)) = \begin{bmatrix} \Gamma W_{ee}(x, p, t) & -\frac{\Gamma}{2} W_{ge}(x, p, t) \\ -\frac{\Gamma}{2} W_{eg}(x, p, t) & -\Gamma W_{ee}(x, p, t) \end{bmatrix}, \quad (5.8)$$

deste modo reescreveremos a Eq. (5.6) como

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathbb{W}(x, p, t) = \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)] + \mathbb{S}(\mathbb{W}(x, p, t)), \quad (5.9)$$

sendo a matriz  $\mathbb{W}(x, p, t)$  dada por

$$\mathbb{W}(x, p, t) = \begin{bmatrix} W_{gg}(x, p, t) & W_{ge}(x, p, t) \\ W_{eg}(x, p, t) & W_{ee}(x, p, t) \end{bmatrix},$$

com  $W_{gg}(x, p, t)$  e  $W_{ee}(x, p, t)$  as funções de Wigner para os estados fundamental e excitado, respectivamente; e  $W_{ge}(x, p, t)$  e  $W_{eg}(x, p, t)$  as funções de Wigner para as coerências. Tendo em mãos esta equação, o passo seguinte é encontrarmos um modo apropriado e resolvê-la numericamente, ao qual será discutido na próxima seção.

## 5.1 A dinâmica quântica para átomos de dois níveis

A Eq. (5.9) descreve a evolução temporal quântica da matriz de Wigner para um sistema dissipativo para átomos de dois níveis. Esta equação envolve a função matricial  $\mathbb{J}(x, p, t)$  (vide Eq. (5.7)) que depende da função de Wigner matricial de um modo complexo;  $\mathbb{J}(x, p, t)$  é uma integral cujo integrando envolve a matriz densidade  $\mathbb{D}(r, r', t)$  que por sua vez é descrita através da transformada de Fourier para  $\mathbb{W}(x, p, t)$  (vide Eq. (5.5)). Dado este grau de dificuldade devemos encontrar uma equação conveniente capaz de ser resolvida numericamente, e isto é obtido fazendo a transformada de Fourier da Eq. (5.9) com respeito a variável  $p$ , sendo esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{Q}(x, y, t) = \frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \mathbb{Q}(x, y, t) + \frac{i}{\hbar} \mathbb{Q}(x, y, t) \mathbb{V}\left(x - \frac{y}{2}\right) - \frac{i}{\hbar} \mathbb{V}\left(x + \frac{y}{2}\right) \mathbb{Q}(x, y, t) + \mathbb{S}(\mathbb{Q}(x, y, t)), \quad (5.10)$$

o qual definimos a função matricial  $\mathbb{Q}(x, y, t)$  como

$$\mathbb{Q}(x, y, t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \mathbb{W}(x, p, t) = \mathbb{D}\left(x - \frac{y}{2}, x + \frac{y}{2}, t\right), \quad (5.11)$$

ou o seu equivalente

$$\mathbb{W}(x, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-i\frac{py}{\hbar}\right) \mathbb{Q}(x, y, t). \quad (5.12)$$

A dedução da Eq. (5.10) pode ser vista no apêndice K.

Para resolvermos numericamente a Eq. (5.10), utilizaremos o método chamado “Método do Operador Partido” [21, 43]. A implementação deste algoritmo requer



uma regular grade bidimensional no plano  $xy$  e um regular passo de tempo com tamanho  $\Delta t$ . Para um melhor entendimento sobre a resolução da Eq. (5.10), através deste método, veja o exemplo a seguir.

Inicialmente resolveremos a equação diferencial para cada um dos elementos da Eq. (5.10) em um intervalo de tempo  $\Delta t$ , ou seja

$$\begin{aligned} 1^a: \quad & \frac{\partial}{\partial t} Q(x, y, \Delta t) = S(Q(x, y, \Delta t)), \\ 2^a: \quad & \frac{\partial}{\partial t} Q(x, y, \Delta t) = \frac{i}{\hbar} Q(x, y, \Delta t) \nabla \left(x - \frac{y}{2}\right) - \frac{i}{\hbar} \nabla \left(x + \frac{y}{2}\right) Q(x, y, \Delta t), \\ 3^a: \quad & \frac{\partial}{\partial t} Q(x, y, \Delta t) = \frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} Q(x, y, \Delta t), \end{aligned}$$

Como estamos tratando de equações diferenciais, temos que a condição inicial da 1ª equação é dada por  $Q(x, y, 0)$ , sendo esta obtida através da definição (5.11), sendo  $W(x, p, 0)$ , nossa gaussiana inicial (vide Eq. (3.2)). Para a 2ª equação a condição inicial é o resultado da primeira e para a 3ª equação, a condição inicial é o resultado da segunda. O ciclo se repete continuamente até alcançarmos o tempo  $t$  desejado, pois a cada retorno pela 1ª equação andamos um tempo  $\Delta t$ , assim  $\Delta t + \Delta t \dots + \Delta t = t$ .

O método ilustrado é para uma acuracia de primeira ordem, mas em nosso algoritmo utilizamos também este método para acuracias de segunda e terceira ordem [22]. Podemos observar que este procedimento calcula  $Q(x, y, t)$ , mas como visamos a obtenção de  $W(x, p, t)$ , utilizaremos, ao concluirmos a propagação, a transformada de Fourier dada pela Eq. (5.12) afim de obtermos a função de Wigner ditribuida no espaço de fase. A seguir expicaremos como calculamos cada uma das três equações empregadas neste método.

### 5.1.1 O termo de emissão expontânea

O primeiro estágio do “Método do Operador Partido” consiste em resolver a seguinte equação

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, y, t) = S(Q(x, y, t)),$$

o qul esta equação matricial corresponde ao seguinte conjunto de equações

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{gg}(x, y, t) = S(Q_{ee}(x, y, t)), \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ge}(x, y, t) = S(Q_{ge}(x, y, t)), \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{eg}(x, y, t) = S(Q_{eg}(x, y, t)), \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ee}(x, y, t) = S(Q_{ee}(x, y, t)), \quad (5.16)$$

sendo  $Q_{gg}(x, y, t)$ ,  $Q_{ee}(x, y, t)$ ,  $Q_{ge}(x, y, t)$  e  $Q_{eg}(x, y, t)$  respectivamente as funções dos estados fundamental, excitado e coerências. Baseado nas Eqs. (5.12) e

(5.8), podemos reescrever as Eqs. (5.13)-(5.16), como

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{gg}(x, y, t) = \Gamma Q_{ee}(x, y, t), \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ge}(x, y, t) = -\frac{\Gamma}{2} Q_{ge}(x, y, t), \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{eg}(x, y, t) = -\frac{\Gamma}{2} Q_{eg}(x, y, t), \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ee}(x, y, t) = -\Gamma Q_{ee}(x, y, t). \quad (5.20)$$

Inicialmente resolveremos a Eq. (5.18), cuja a solução é dada por

$$Q_{ge}(x, y, t) = \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right) Q_{ge}(x, y, 0), \quad (5.21)$$

para as Eqs. (5.19) e (5.20) segue o mesmo procedimento, assim

$$Q_{eg}(x, y, t) = \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right) Q_{eg}(x, y, 0), \quad (5.22)$$

$$Q_{ee}(x, y, t) = \exp(-\Gamma t) Q_{ee}(x, y, 0). \quad (5.23)$$

E finalmente a resolução da Eq. (5.17) será feita da seguinte forma. Seja

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{gg}(x, y, t) = \Gamma Q_{ee}(x, y, t),$$

temos com o auxílio da Eq. (5.23) que

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{gg}(x, y, t) = \Gamma e^{-\Gamma t} Q_{ee}(x, y, 0),$$

cuja a solução é dada por

$$Q_{gg}(x, y, t) = -\exp(-\Gamma t) Q_{ee}(x, y, 0) + C,$$

sendo  $C$  uma constante, tendo como valor, obtido em  $t = 0$ ,

$$C = Q_{gg}(x, y, 0) + Q_{ee}(x, y, 0).$$

Deste modo segue que

$$Q_{gg}(x, y, t) = Q_{gg}(x, y, 0) + [1 - \exp(-\Gamma t)] Q_{ee}(x, y, 0). \quad (5.24)$$

Podemos assim, reescrever as Eqs. (5.21)-(5.24), para um intervalo de tempo de  $t$  à  $t + \Delta t$ , na seguinte representação matricial

$$\begin{bmatrix} Q_{gg}(x, y, \Delta t) \\ Q_{ge}(x, y, \Delta t) \\ Q_{eg}(x, y, \Delta t) \\ Q_{ee}(x, y, \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 - \exp(-\Gamma \Delta t) \\ 0 & \exp\left(-\frac{\Gamma}{2} \Delta t\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp\left(-\frac{\Gamma}{2} \Delta t\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-\Gamma \Delta t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_{gg}(x, y, t) \\ Q_{ge}(x, y, t) \\ Q_{eg}(x, y, t) \\ Q_{ee}(x, y, t) \end{bmatrix} \quad (5.25)$$

Dando continuidade, calcularemos a seguir a equação para o termo do potencial

### 5.1.2 O termo da matriz do potencial

Sendo o termo da matriz potencial dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{Q}(x, y, t) = \frac{i}{\hbar} \mathbb{Q}(x, y, t) \mathbb{V} \left( x - \frac{y}{2} \right) - \frac{i}{\hbar} \mathbb{V} \left( x + \frac{y}{2} \right) \mathbb{Q}(x, y, t),$$

temos que a solução desta equação, para um intervalo de tempo de  $t$  à  $t + \Delta t$ , é dada por

$$\mathbb{Q}(x, y, t + \Delta t) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathbb{V} \left( x + \frac{y}{2} \right) \right] \mathbb{Q}(x, y, t) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathbb{V} \left( x - \frac{y}{2} \right) \right]. \quad (5.26)$$

Para implementarmos numericamente a evolução da Eq. (5.26), utilizamos a definição (5.3) o qual escreveremos

$$\exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathbb{V}(r) \right] = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \Delta t V(r) \right] \exp [-i \Delta t \mathbb{M}(r)], \quad (5.27)$$

definindo

$$\begin{aligned} V(r) &\equiv \frac{V_g(r) + V_e(r)}{2}, \\ \mathbb{M}(r) &\equiv \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\Delta(r) & 2\Omega \\ 2\Omega & \Delta(r) \end{bmatrix}, \\ \hbar \Delta(r) &\equiv V_e(r) - V_g(r). \end{aligned}$$

Utilizamos também o fato de que

$$\exp [-i \Delta t \mathbb{M}(r)] = \mathbb{I} \cos(\omega(r) \Delta t) - i \frac{\mathbb{M}(r)}{\omega(r)} \sin(\omega(r) \Delta t), \quad (5.28)$$

sendo  $\mathbb{I}$  a matriz identidade e  $\omega(r)$ , definido como

$$\omega(r) \equiv \frac{\sqrt{(\Delta(r))^2 + 4\Omega^2}}{2}. \quad (5.29)$$

A dedução da Eq. (5.28) pode ser vista no apêndice L.

Substituindo a Eq. (5.27) na Eq. (5.26), chegamos a seguinte expressão

$$\mathbb{Q}(x, y, t + \Delta t) = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \Delta t \varphi(x, y) \right] \exp \left[ -i \Delta t \mathbb{M} \left( x + \frac{y}{2} \right) \right] \mathbb{Q}(x, y, t) \exp \left[ i \Delta t \mathbb{M} \left( x - \frac{y}{2} \right) \right] \quad (5.30)$$

sendo

$$\varphi(x, y) \equiv \left[ V \left( x - \frac{y}{2} \right) - V \left( x + \frac{y}{2} \right) \right].$$

A Eq. (5.30) será mais uma das expressões utilizadas para nosso cálculo numérico e para finalizarmos, calcularemos a seguir o derradeiro termo.

### 5.1.3 O termo de derivada cruzada

O último estágio a ser empregado no “Método do Operador Partido” é a resolução da equação para o termo de derivada cruzada,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{Q}(x, y, \Delta t) = \frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \mathbb{Q}(x, y, \Delta t),$$

sendo sua solução para um intervalo de tempo de  $t$  à  $t + \Delta t$ ,

$$\mathbb{Q}(x, y, t + \Delta t) = \exp\left(\frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\right) \mathbb{Q}(x, y, t). \quad (5.31)$$

Para nossa implementação numérica utilizaremos nesta equação o algoritmo denominado *fast-Fourier-transform* [21] por duas vezes, para obtermos a função matricial  $\mathbb{R}(u, v, 0)$  ao qual relaciona-se com a função  $\mathbb{Q}(x, y, t)$  da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathbb{Q}(x, y, t + \Delta t) &= \exp\left(\frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\right) \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \mathbb{R}(u, v, t) \exp(ixu + iyv) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left(-\frac{i\hbar}{\mu} uvt + ixu + iyv\right) \mathbb{R}(u, v, t). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Através Eqs. (5.25), (5.30) e (5.32), estamos aptos a resolver a Eq. (5.10) afim de obtermos numericamente  $\mathbb{Q}(x, y, t)$ . Lembrando que nosso objetivo é calcularmos  $\mathbb{W}(x, p, t)$ , finalizamos nosso programa aplicando o algoritmo *fast-Fourier-transform* em  $\mathbb{Q}(x, y, t)$  para obtermos  $\mathbb{W}(x, p, t)$ . A Eq. (5.12) mostra como estas funções estão relacionadas. No próximo capítulo mostraremos os resultados comparativos entre as dinâmicas semi-clássicas e quânticas que descrevem este processo colisional.

## 5.2 O Programa

As equações apresentadas neste capítulo, foram utilizadas e resolvidas em um programa numérico, cujo o resultado são os gráficos, apresentados no próximo capítulo. A seguir ilustraremos os passos utilizados na criação do algoritmo em questão,

**1º Passo:** Definição das malhas (*Grids*);

Inicialmente definimos um conjunto de quatro malhas, para as seguintes funções de Wigner:  $W_{gg}(x, p, t)$ ,  $W_{ge}(x, p, t)$ ,  $W_{eg}(x, p, t)$  e  $W_{ee}(x, p, t)$ ;

**2º Passo:** Definimos uma distribuição inicial,  $W_0(x, p, t)$ , representando o par atômico no estado fundamental;

**3º Passo:** Utilizando a sub-rotina *fast-Fourier-transform* (FFT) em  $W_0(x, p, t)$  para calcular  $Q_0(x, y, t)$ ;

**4º Passo:** Utilizando o Método do Operador Partido (MOP), nas Eqs. (5.25), (5.30) e (5.32), calculamos  $Q_{gg}(x, y, t)$ ,  $Q_{ge}(x, y, t)$ ,  $Q_{eg}(x, y, t)$  e  $Q_{ee}(x, y, t)$ , para o tempo desejado;

**5º Passo:** Utilizando FFT inversa nas funções acima, encontramos  $W_{gg}(x, p, t)$ ,  $W_{ge}(x, p, t)$ ,  $W_{eg}(x, p, t)$  e  $W_{ee}(x, p, t)$ .

Neste programa o passo no tempo é ajustável. Para fazermos tal procedimento, utilizamos o MOP com precisão de segundo e terceira ordem [22]. A cada passo em  $t$ , utilizamos o seguinte procedimento:

1º: Atribuímos um passo máximo e mínimo para  $t$ ;

2º: Utilizando o MOP de 2ª e 3ª ordens, verificamos a seguinte condição

$$|Q_{i,j}(x, y, t) (2^a \text{ ordem}) - Q_{i,j}(x, y, t) (3^a \text{ ordem})| \leq \varepsilon, \quad (5.33)$$

podendo  $i$  e  $j$  assumir os valores  $g$  ou  $e$ ; e  $\varepsilon$  é um valor para o erro ao qual atribuímos;

3º: Caso a condição (5.33) seja satisfeita, o próximo passo em  $t$  será o dobro do anterior (a não ser que  $t >$  passo máximo); Caso a condição não seja satisfeita o passo será a metade do anterior.

Este processo será repetido até que o valor atribuído para tempo total da colisão seja alcançado.

## Capítulo 6

# Colisão atômica mediada por fótons

Neste capítulo apresentaremos os resultados comparativos entre os formalismos semi-clássico e quântico que descrevem o processo colisional para dois átomos de rubídio ( $^{87}\text{Rb}$ ). A opção pela utilização dos átomos de rubídio reside no fato de considerarmos este processo colisional acontecendo nas redes-ópticas, como citado no Capítulo 4, o qual é baseado em um experimento que utiliza estes tipos de átomos [20].

Iniciaremos considerando nossos átomos no estado fundamental, e na seqüência ilustraremos o desenvolvimento da função de Wigner dependente do tempo no espaço de fase para ambos os formalismos. Mas antes de iniciarmos devemos lembrar que a posição é medida em unidades de raios de Bohr ( $a_0$ );  $w$  é medido em unidades de  $a_0^{-1}$  e o tempo é medido em unidades de  $\tau$ , sendo seu equivalente em segundos para átomos de rubídio dado por (vide Eq. (3.12)),

$$\tau = 0.972 \times 10^{-13} \text{ s.}$$

Outra observação de interesse é que para os gráficos que serão apresentados utilizaremos para o estado fundamental o potencial apresentado no Capítulo 4 (4.45)

$$V_g(x) = \alpha (x - x_0)^2,$$

o qual  $\alpha$  equivale [23],

$$\alpha = \frac{\pi^4 \hbar^2}{32 \mu a^4}$$

sendo  $a$  denominado comprimento de espalhamento, sendo seu valor dado por  $a = 100a_0$ . O início da barreira é dado por  $x_0 = 100a_0$ . Utilizando para o potencial as mesmas unidades apresentadas no Capítulo 3, temos

$$\mathcal{V}(x) = \frac{2\mu a_0^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} V(a_0 x).$$

Deste modo, segue para o potencial no estado fundamental,

$$V_g(x) = \begin{cases} \frac{\pi}{128(100)^4} (x - 100)^2 & x \leq 100 \\ 0 & x > 100 \end{cases}.$$

Para o estado excitado trabalhamos com um potencial repulsivo descrito por (este potencial é semelhante ao apresentado no Capítulo 3 (Eq. (3.30)), com a diferença de não possuir o termo do *detuning*),

$$V_e(x) = \frac{C_3}{x^3} + \Delta.$$

A constante  $C_3$  é dada por [34]

$$C_3 = 10.06 e^2 a_0^2,$$

sendo  $e$  a carga elementar e  $\Delta$  o *detuning*,

$$\Delta = -16.23 \times 10^6 \text{ Hz}.$$

Ao utilizarmos as novas unidades, o potencial excitado será descrito da seguinte forma

$$V_e(x) = \frac{2\mu a_0 e^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} \frac{10.06}{x^3} - 16.23 \times 10^6 \tau \approx \frac{6432.094}{x^3} - 0.158 \times 10^{-5}.$$

A Fig. (6.1) exemplifica os potenciais utilizados em nossas equações.

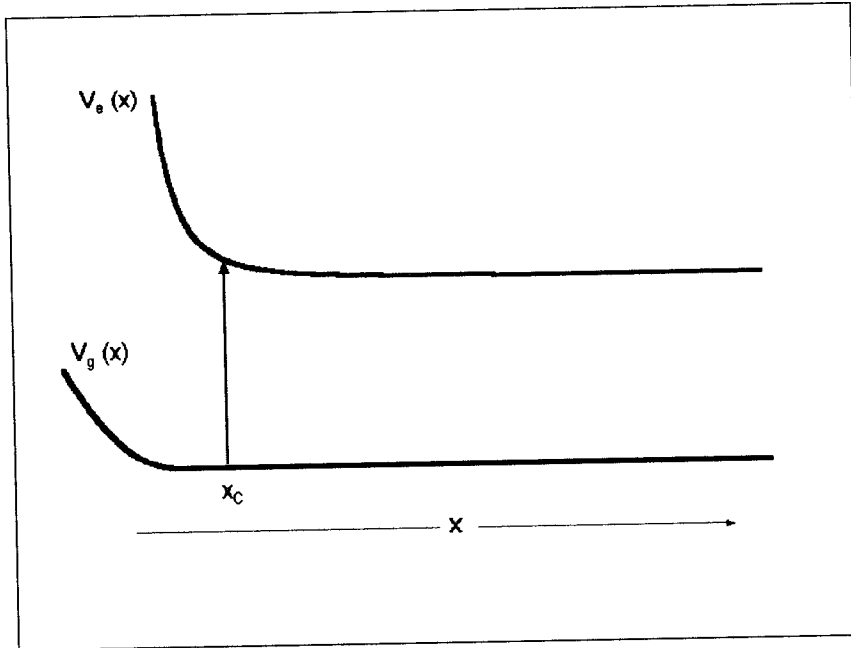


Figura 6.1: Ilustração pictórica dos potenciais assintótico com barreira quadrática, para o estado fundamental ( $V_g(x)$ ) e repulsivo do tipo  $1/x^3$  para o estado excitado ( $V_e(x)$ ) em função da distância interatômica  $x$ .

Nesta ilustração,  $\Delta$  representa o *detuning* e  $R_C$  é ponto de Condon (*Condon point*) [8], ponto este de maior probabilidade do par atômico ser excitado. Em nosso caso  $R_C \approx 2097.71a_0$ . Consideramos também que o acoplamento equivale a

$$\Omega = 10 \text{ MHz} = 10 \times 10^6 \times \tau$$

e o decaimento atômico [44]

$$\Gamma = \frac{\tau}{26 \times 10^{-9} \pi}.$$

O valor utilizado para  $\Omega$  é consistente ao utilizado em experimentos.

Tendo em mãos os potenciais para os estados fundamental e excitado, os valores para o acoplamento e decaimento atômicos e as equações que descrevem o processo colisional para dois átomos na presença de um feixe laser de prova, nos formalismos clássico e quântico, ilustraremos a seguir as distribuições da função de Wigner no espaço de fase da posição e do *momentum*, para determinados valores de tempo em que a colisão ocorre.

Consideraremos inicialmente, em  $t = 0$ , nossos átomos no estado fundamental descritos pela seguinte distribuição de probabilidade (vide Eq. (3.5))

$$W_{gg}(x, w, 0) = 2 \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{2\Delta x^2} - 8\pi^2 (w - w_0)^2 \Delta x^2 \right],$$

a figura a seguir ilustra esta distribuição no espaço de fase.



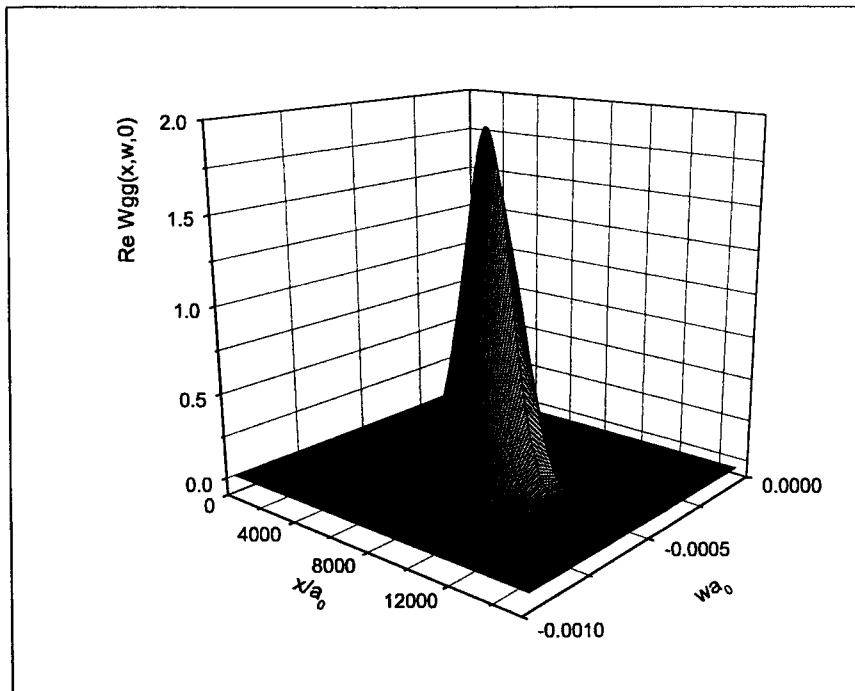


Figura 6.2: Representação da população de átomos no estado fundamental. Esta gaussiana está com o pico centrado em  $x_0 = 8500a_0$ ; com uma velocidade inicial  $v = -10\text{cm/s}$ , valor este que corresponde a  $w = -0.5769 \times 10^{-3}a_0^{-1}$ , uma vez que  $w = \frac{p}{2\pi\hbar} = \frac{\mu v}{2\pi\hbar}$ , sendo  $\mu$  a massa reduzida do átomo de  $^{87}\text{Rb}$ . Consideramos que a largura  $\Delta x = 1176a_0$  [23].

Conhecendo o gráfico da distribuição de população para os átomos no estado fundamental no instante  $t = 0\tau$ , apresentaremos, a seguir, os gráficos da função de Wigner para o estado fundamental em função da distância interatômica ( $x/a_0$ ) e do *momentum*, nas novas unidades ( $wa_0$ ) para tempos que vão  $5 \times 10^5\tau$  a  $50 \times 10^5\tau$ . Os gráficos apresentados à esquerda correspondem ao formalismo quântico, enquanto os apresentados à direita correspondem ao formalismo semi-clássico.

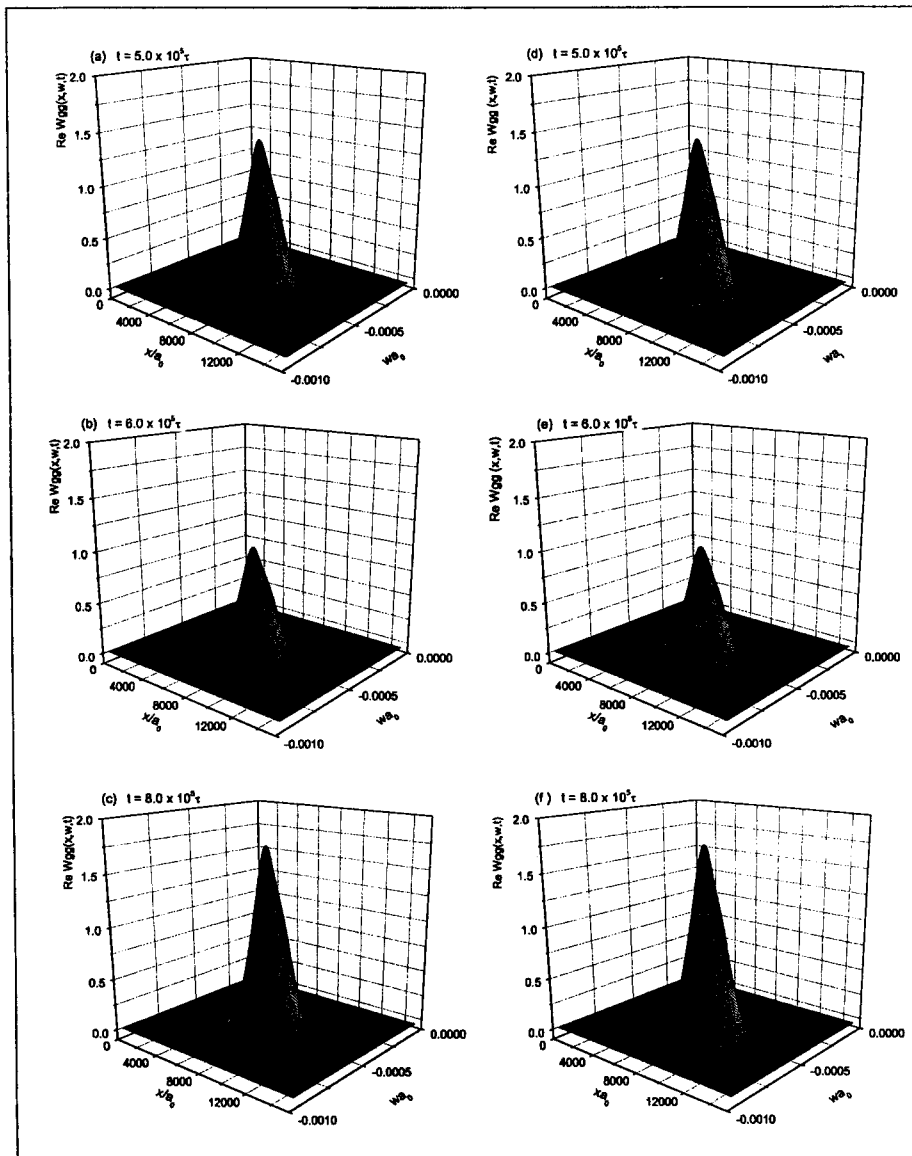


Figura 6.3: Ilustração da evolução temporal da distribuição de probabilidade para o estado fundamental. Os gráficos (a), (b) e (c) foram gerados a partir do formalismo quântico enquanto os gráficos (d), (e) e (f) foram gerados a partir do formalismo semi-clássico.

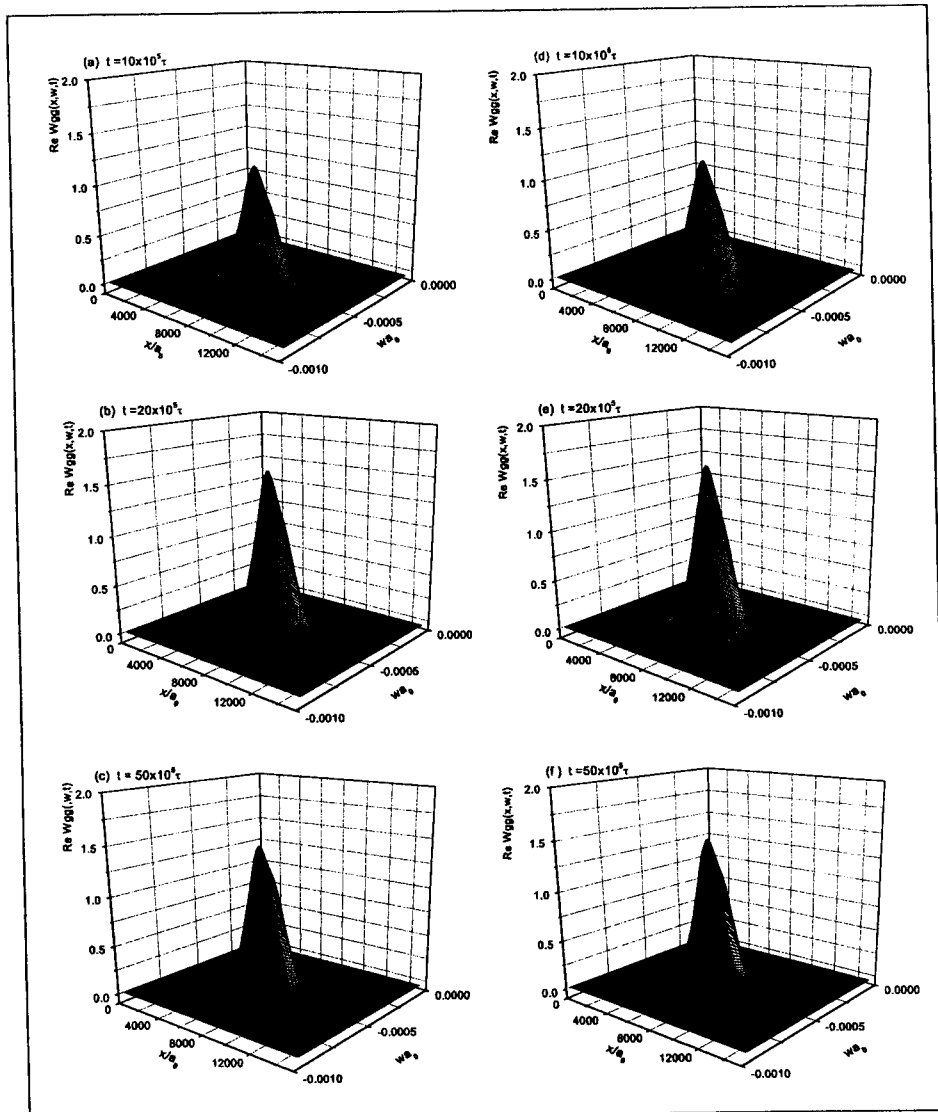


Figura 6.4: Ilustração da evolução temporal da distribuição de probabilidade para o estado fundamental. Os gráficos (a) ( $t = 10 \times 10^5 \tau$ ), (b) ( $t = 20 \times 10^5 \tau$ ) e (c) ( $t = 50 \times 10^5 \tau$ ) foram gerados a partir do formalismo quântico enquanto os gráficos (d) ( $t = 10 \times 10^5 \tau$ ), (e) ( $t = 20 \times 10^5 \tau$ ) e (f) ( $t = 50 \times 10^5 \tau$ ) foram gerados a partir do formalismo semi-clássico.

Os gráficos ilustrados pelas Figs. (6.3) e (6.4), representam a distribuição de quase probabilidade para o estado fundamental para átomos de rubídio durante a colisão na presença de um feixe laser de prova. Observamos para os tempos mencionados, que as distribuições originadas numericamente pelo formalismo quântico (gráficos (a), (b) e (c)) assemelham-se com os gerados numericamente pelo formalismo semi-clássico (gráficos (d), (e) e (f)).

Uma outra interessante informação que podemos obter com relação a estes gráficos é no que diz respeito à observação do efeito de excitação e decaimento atômicos. Para o tempo  $t = 5 \times 10^5 \tau$  observamos que o pico da gaussiana diminuiu com relação à distribuição que representa a condição inicial ( $t = 0\tau$ ).

Isso significa que houve excitação atômica; para o tempo posterior ( $t = 6 \times 10^5 \tau$ ) a excitação atômica aumentou mais, pois observamos para este tempo uma diminuição da distribuição da função de Wigner para o estado fundamental. Para os tempos de  $5 \times 10^5 \tau$  à  $50 \times 10^5 \tau$ , podemos observar um ciclo de decaimento e excitação atômicos, uma vez que a distribuição para o estado fundamental aumenta e diminui.

Para verificarmos de uma forma mais detalhada este efeito, apresentaremos a seguir, através da Fig. (6.5), as distribuições no espaço de fase, para o estado fundamental (coluna à esquerda) e para o estado excitado (coluna à direita), para os respectivos tempos:  $5 \times 10^5 \tau$ ,  $10 \times 10^5 \tau$  e  $100 \times 10^5 \tau$ . Vale ressaltar que utilizamos o formalismo quântico, para resolvê-los numericamente.

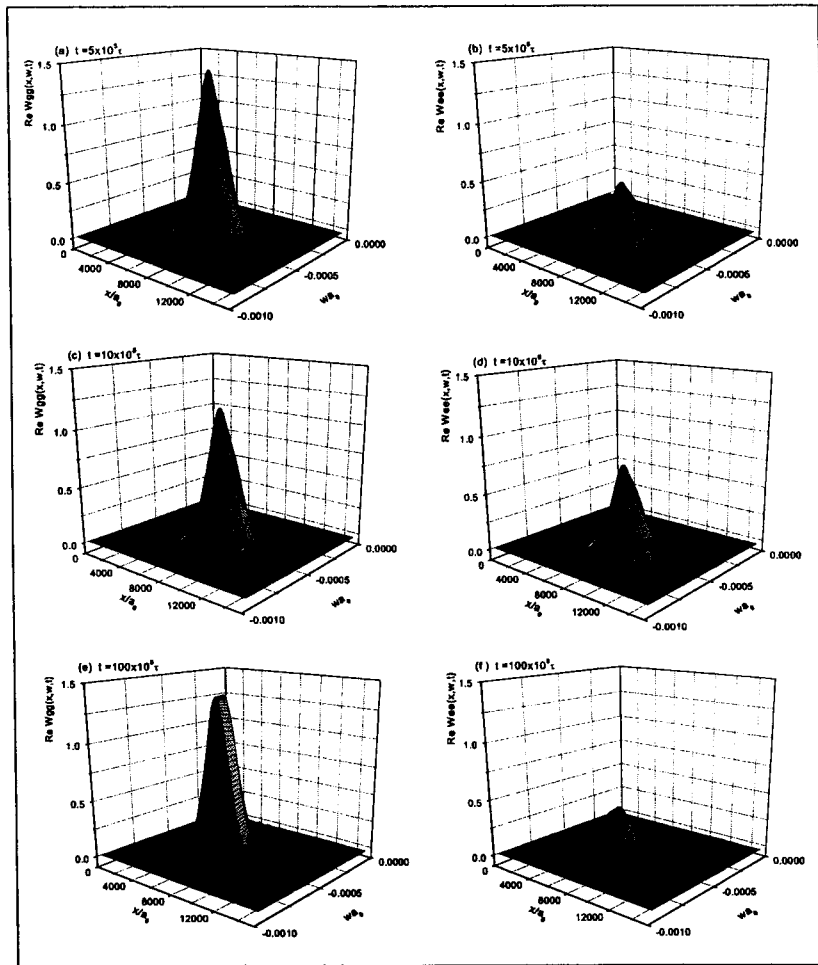


Figura 6.5: Gráficos representando a distribuição de quase probabilidades para o estado fundamental ((a) ( $t = 5 \times 10^5 \tau$ ), (c) ( $t = 10 \times 10^5 \tau$ ) e (e) ( $t = 100 \times 10^5 \tau$ )) e para a distribuição de quase-probabilidade para o estado excitado ((b) ( $t = 5 \times 10^5 \tau$ ), (d) ( $t = 10 \times 10^5 \tau$ ) e (f) ( $t = 100 \times 10^5 \tau$ )).

Como mencionado anteriormente, observamos para este conjunto de gráficos que conforme a distribuição de probabilidades para o estado fundamental diminui, a distribuição para estado excitado aumenta e vice-versa. Quando o estado excitado é populado ocorre excitação atômica e quando o estado fundamental é populado ocorre decaimento atômico. A seguir ilustraremos o processo colisional para os tempos que vão de  $100\tau$  a  $1700\tau$ , o qual observaremos um interessante efeito conhecido como supressão óptica.

## Observação do Efeito de Supressão Óptica

Este efeito, observado em nosso trabalho, faz com que dois átomos ao se aproximarem um do outro revertam suas trajetórias e comecem a se afastar quando estes atingem uma região em que haja um campo óptico intenso que acople fortemente o estado fundamental com um estado excitado repulsivo [45], como ilustrado pela Fig. (6.1). A região ao qual estamos nos referindo é a região de *Condon*, como abordado anteriormente.

A seguir apresentaremos gráficos de curvas de níveis, representando as distribuições de quase probabilidade no espaço de fase para o estado fundamental, o qual não só o efeito de supressão será visível como também poderemos observar as diferenças entre os gráficos embasados no formalismo quântico (gráficos ilustrados na coluna da esquerda) com os embasados no formalismo semi-clássico (gráficos ilustrados na coluna da direita).

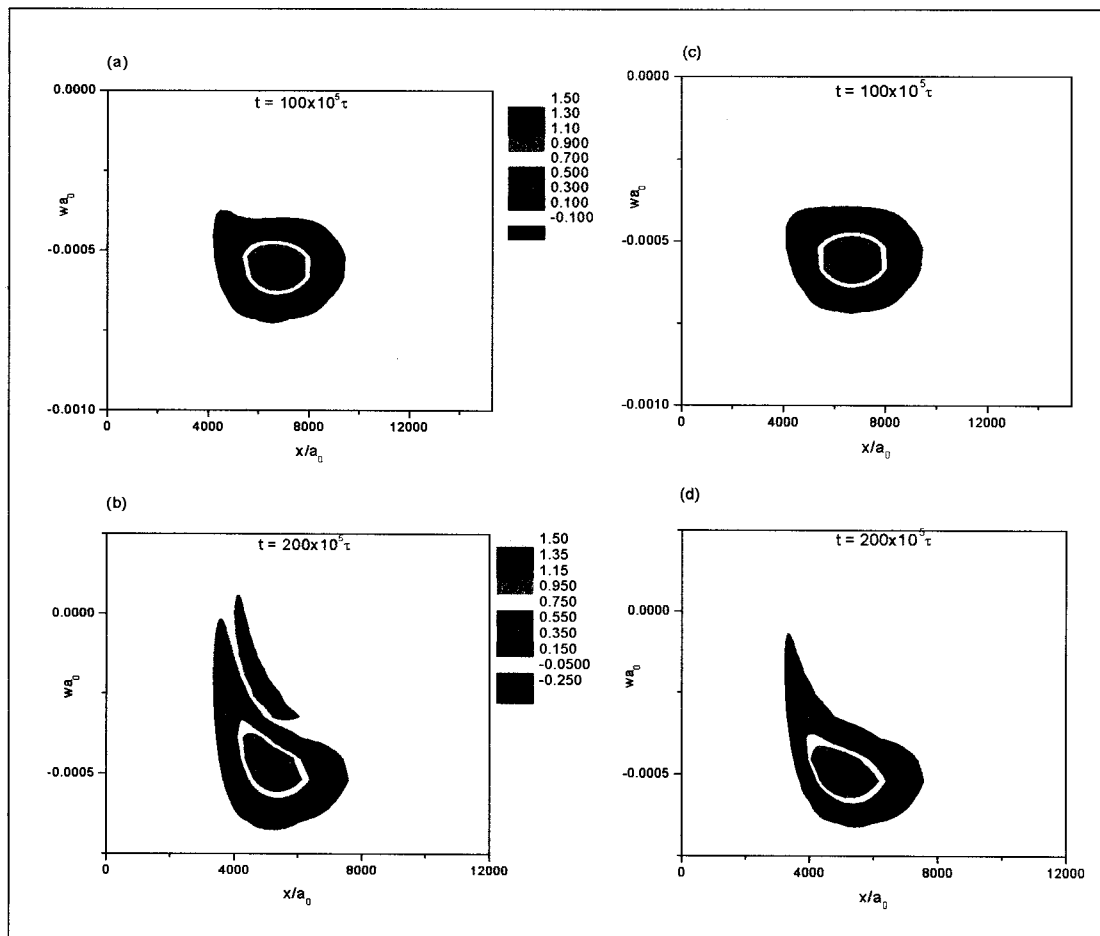


Figura 6.6: Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental para diferentes tempos. Os gráficos (a) ( $t = 100 \times 10^5 \tau$ ), (b) ( $t = 200 \times 10^5 \tau$ ) originam-se do formalismo quântico enquanto os gráficos (c) ( $t = 100 \times 10^5 \tau$ ) e (d) ( $t = 200 \times 10^5 \tau$ ), originam-se do formalismo semi-clássico.

A Fig. (6.6) ilustra a colisão atômica para dois tempos diferentes,  $100 \times 10^5 \tau$  e  $200 \times 10^5 \tau$ . Para este último tempo citado podemos observar o início do efeito de supressão óptica. Notemos que os átomos começam a ser desacelerados numa região aproximada de  $2000a_0$ , região esta, correspondente ao ponto de Condon (região em que há um campo óptico, acoplando o estado fundamental com o excitado).

Para estes tempos tornam-se também visíveis as diferenças entre os gráficos (a) e (b) com os gráficos (c) e (d). Podemos observar, por exemplo, que o gráfico (b), sendo este embasado no formalismo quântico, apresenta uma parte negativa, o que não acontece com o gráfico (d), o qual é baseado no formalismo semi-clássico. Ressaltamos que a barra de escala entre os gráficos é válida para ambos os gráficos (quântico e semi-clássico) que possuem os mesmos tempos de colisão. A seguir ilustraremos a colisão para os tempos de  $300 \times 10^5 \tau$  e  $500 \times 10^5 \tau$ .

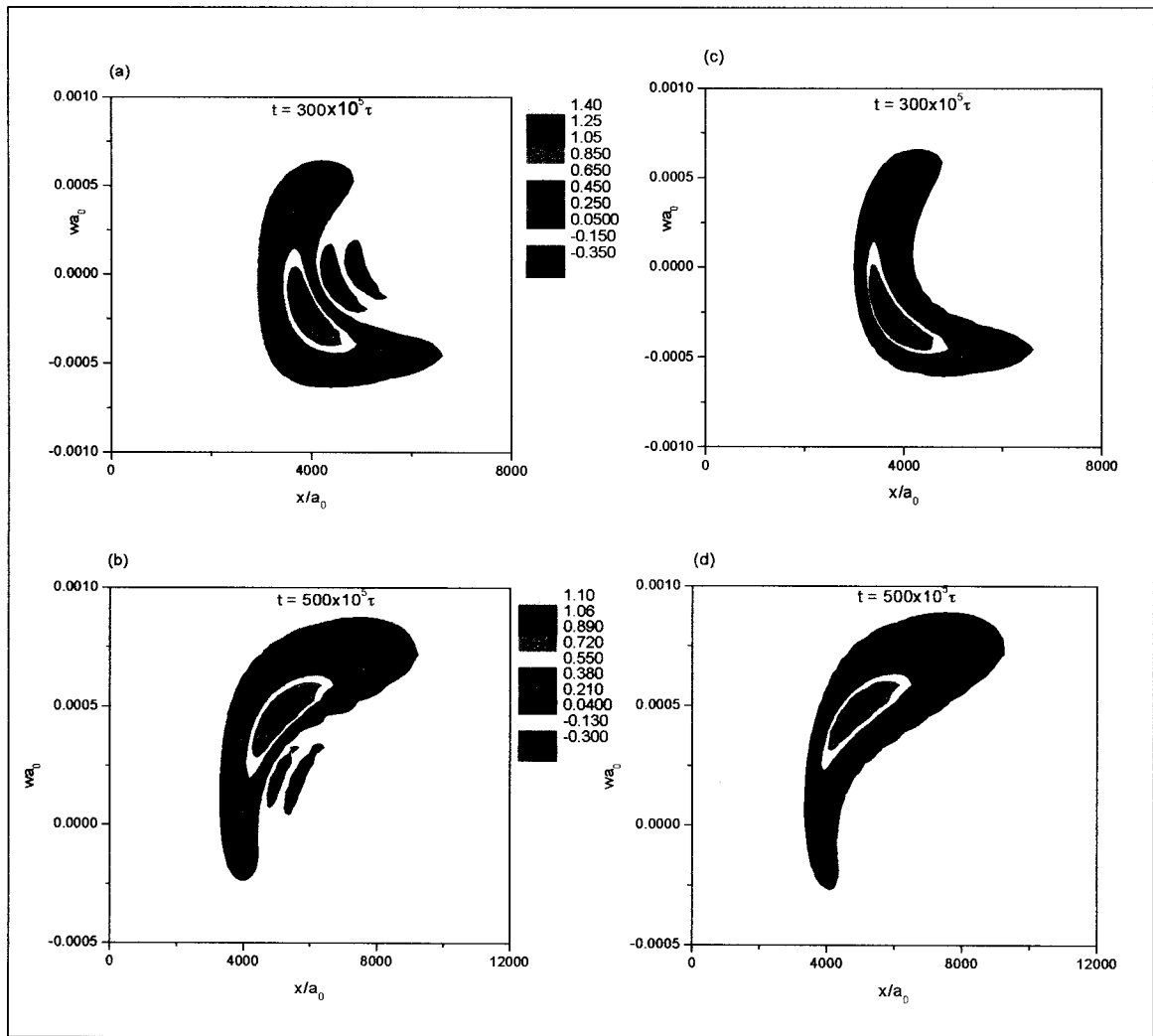


Figura 6.7: Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental. Os gráficos (a), (c) retratam a colisão no tempo  $t = 300 \times 10^5 \tau$  e os gráficos (b) e (d) retratam a colisão no tempo  $t = 500 \times 10^5 \tau$ . Lembrando que os gráficos da coluna à esquerda são originários do formalismo quântico e os da direita do formalismo semi-clássico.

Podemos observar através da Fig. (6.7) que ambos os gráficos originários do formalismo quântico ((a) e (b)) apresentam partes negativas o que não ocorre com os gráficos originários do formalismo semi-clássico ((c) e (d)). Observamos também que devido ao efeito de supressão óptica os átomos estão desacelerando (gráficos (a) e (c)) chegando a possuir maior número de componentes positivas para a velocidade (gráficos (b) e (d)). Isto significa que os átomos começam a se afastar um do outro. A seguir ilustraremos os gráficos da colisão para os tempos de  $700 \times 10^5 \tau$  e  $1700 \times 10^5 \tau$ .



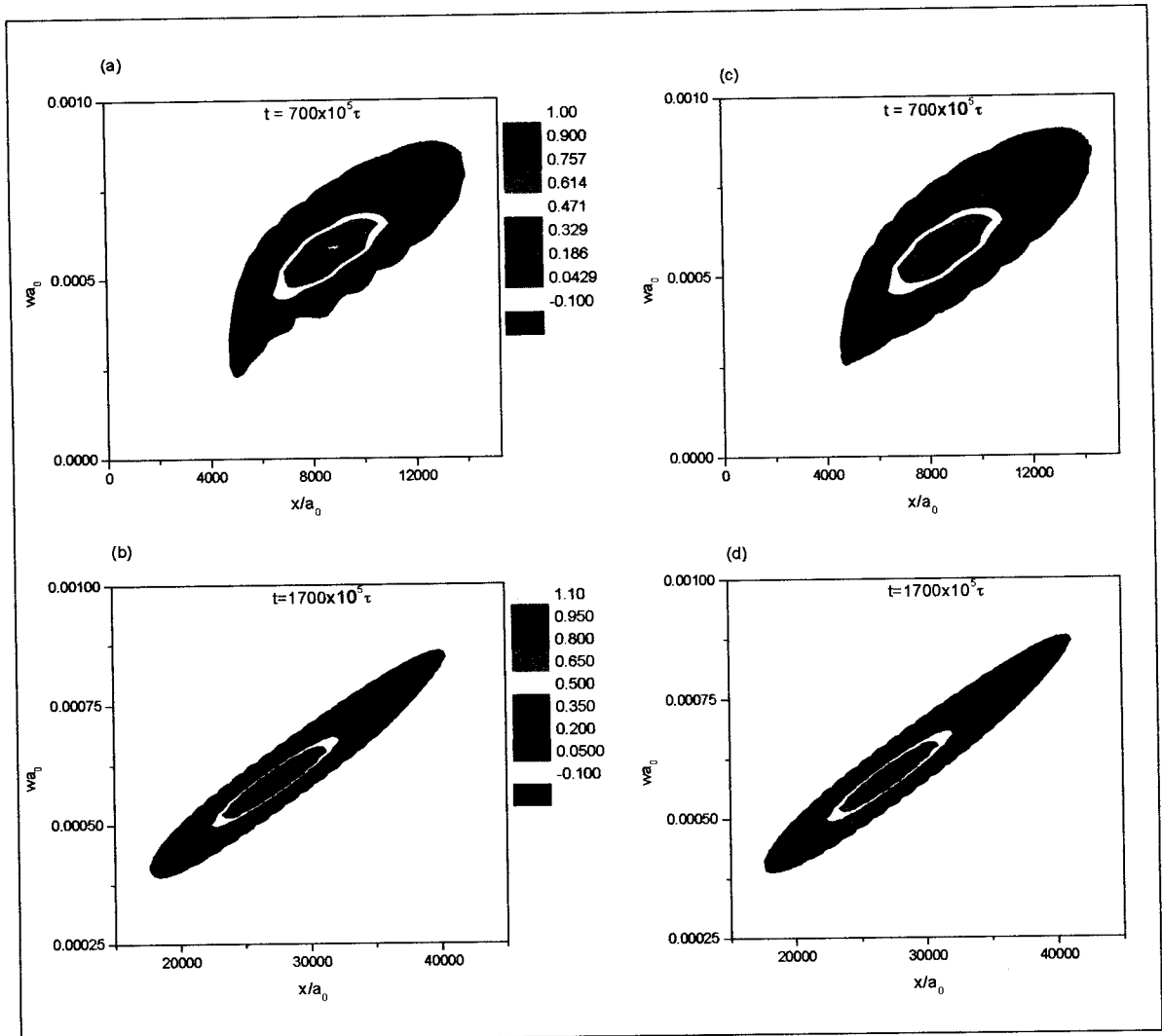


Figura 6.8: Ilustração representando graficamente as curvas de níveis das distribuições para o estado fundamental. Os gráficos (a), (c) retratam a colisão no tempo  $t = 700 \times 10^5 \tau$  e os gráficos (b) e (d) retratam a colisão no tempo  $t = 1700 \times 10^5 \tau$ . Observamos que estes tempos retratam os átomos após a colisão.

A Fig. (6.8) ilustra os gráficos para os tempos  $t = 700 \times 10^5 \tau$  e  $t = 1700 \times 10^5 \tau$ . Observamos para estes tempos que as componentes para as velocidades são totalmente positivas, ou seja, já reverteram completamente suas trajetórias. Outra forma de observarmos este afastamento é verificarmos que a distância interatômica, representada no gráfico pelo eixo  $x/a_0$ , está aumentando. Para uma melhor visualização das diferenças apresentadas pelos gráficos ilustraremos, a seguir, a função de Wigner dos mesmos.

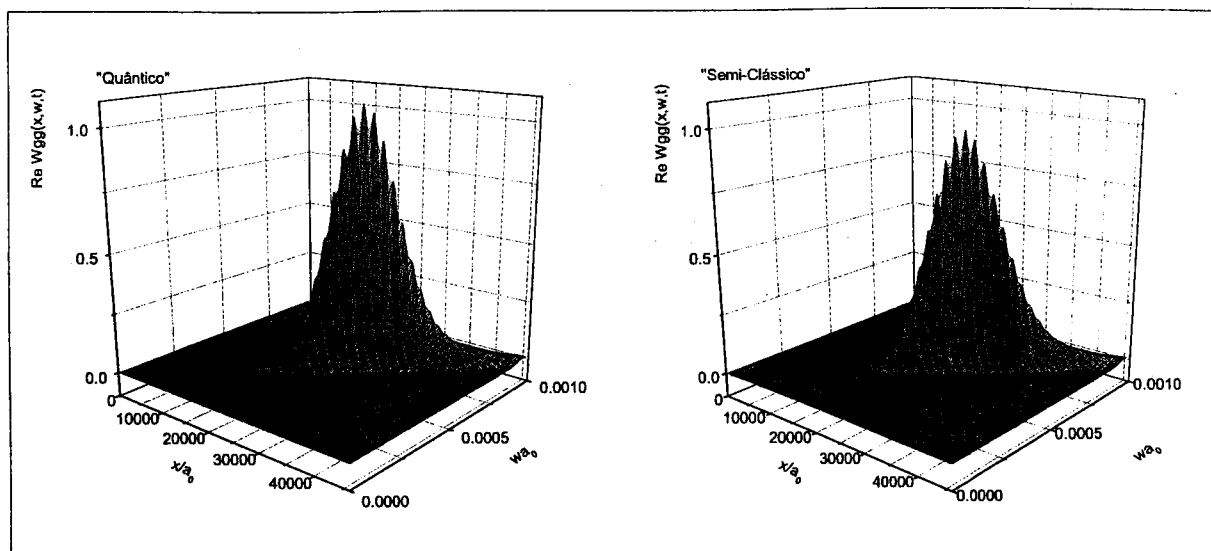


Figura 6.9: Gráficos da função de Wigner para o estado fundamental, calculados a partir do formalismo quântico e semi-clássico, para o tempo  $t = 1700 \times 10^5 \tau$ .

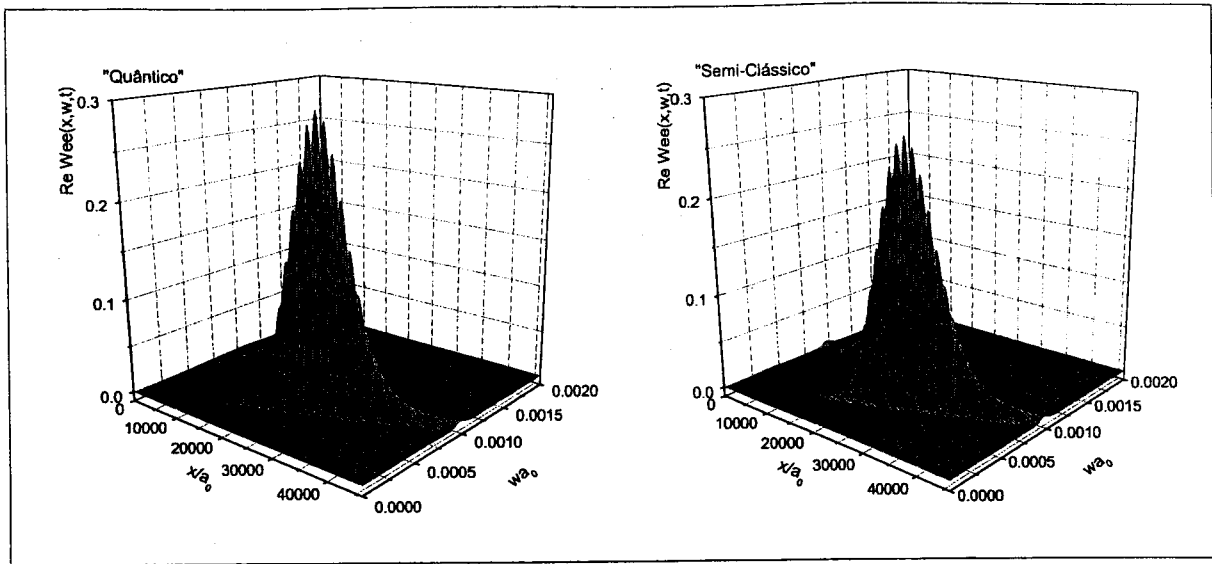


Figura 6.10: Gráficos da função de Wigner para o estado excitado, calculados a partir do formalismo quântico e semi-clássico, para o tempo  $t = 1700 \times 10^5 \tau$ .

As Figs. (6.9) e (6.10) ilustram a distribuição de probabilidade para os estados fundamental e excitado, respectivamente, para ambos os formalismos: quântico e semi-clássico. Podemos observar as diferenças que se apresentam ao compararmos os gráficos originários do formalismo quântico com os originários do formalismo semi-clássico. Por exemplo, o “quântico” apresenta uma maior altura do que “semi-clássico”, por sua vez o “semi-clássico”, apresenta um maior comprimento no eixo  $x a_0$  e menor alargamento no eixo  $w a_0$  quando comparados com o “quântico”.

Um outro estudo realizado em nosso trabalho foi a verificação das densidades de probabilidade para posição,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp W(x, w) = \rho(x),$$

e para o *momentum*

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx W(x, w) = \rho(w)$$

para diferentes tempos da colisão, conforme é ilustrado, respectivamente, pelas Figs. (6.11) e (6.12). Com  $W(x, w)$  a função de Wigner, para as distribuição do estado fundamental ( $W_{gg}(x, w)$ ) ou excitado ( $W_{ee}(x, w)$ ).

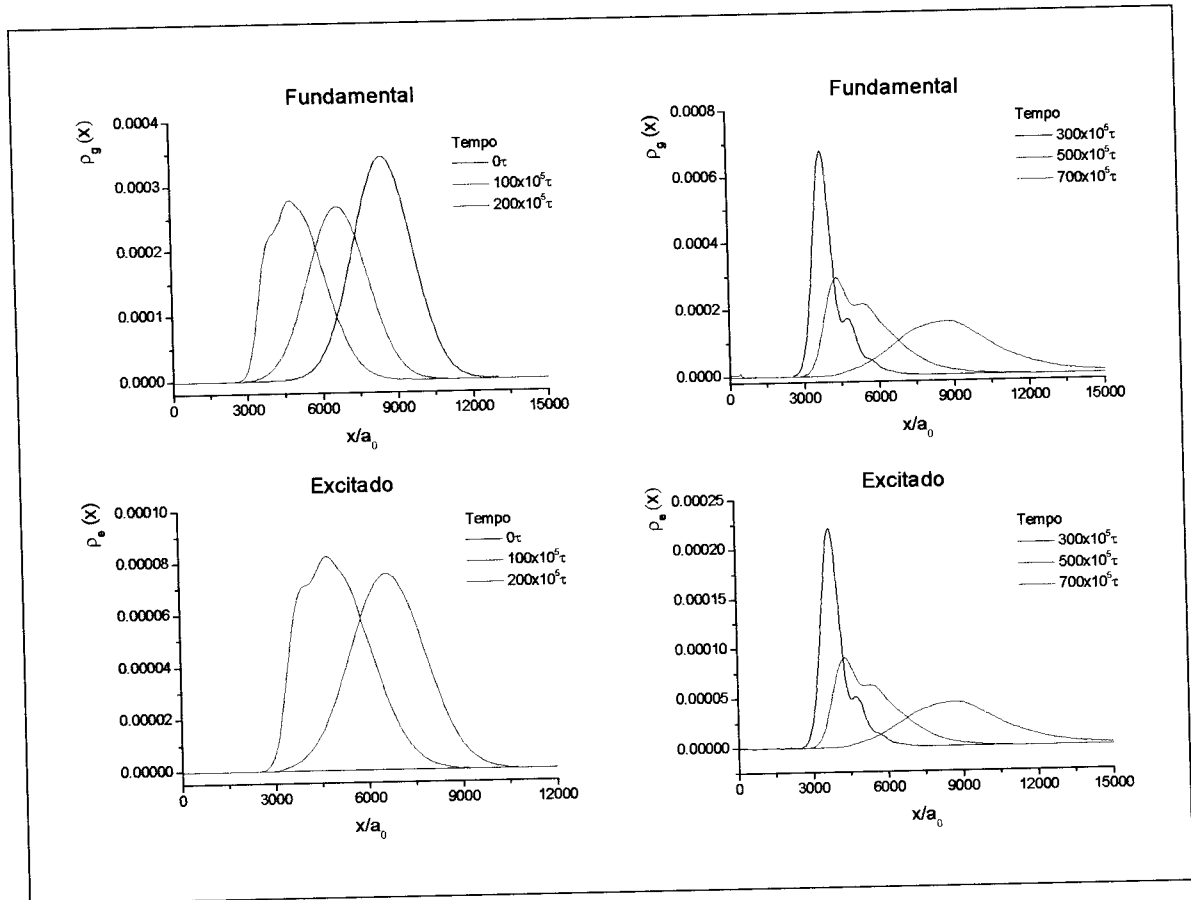


Figura 6.11: Gráficos da distribuição de densidade de probabilidade no espaço, para o estado fundamental (gráficos (a) e (b)) e para o estado excitado (gráficos (c) e (d)).

Inicialmente ( $t = 0$ ) os átomos estão concentrados no estado fundamental, não existindo probabilidade de se encontrar a partícula no estado excitado (vide gráficos (a) e (c)). À medida que o tempo passa começamos a observar que existe probabilidade de se encontrar a partícula no estado excitado. Isto porque existe um acoplamento, via laser, capaz de excitar o par atômico. O deslocamento translacional nos picos observado acima denota a dinâmica de colisão, ou seja, o par atômico começa se aproximando a medida que o tempo passa (vide gráficos (a) e (c)). Para tempos mais longos (gráficos (b) e (d)), notamos o afastamento do par atômico que ocorre logo em seguida da colisão, próximo ao ponto de Condon ( $2000a_0$ ).

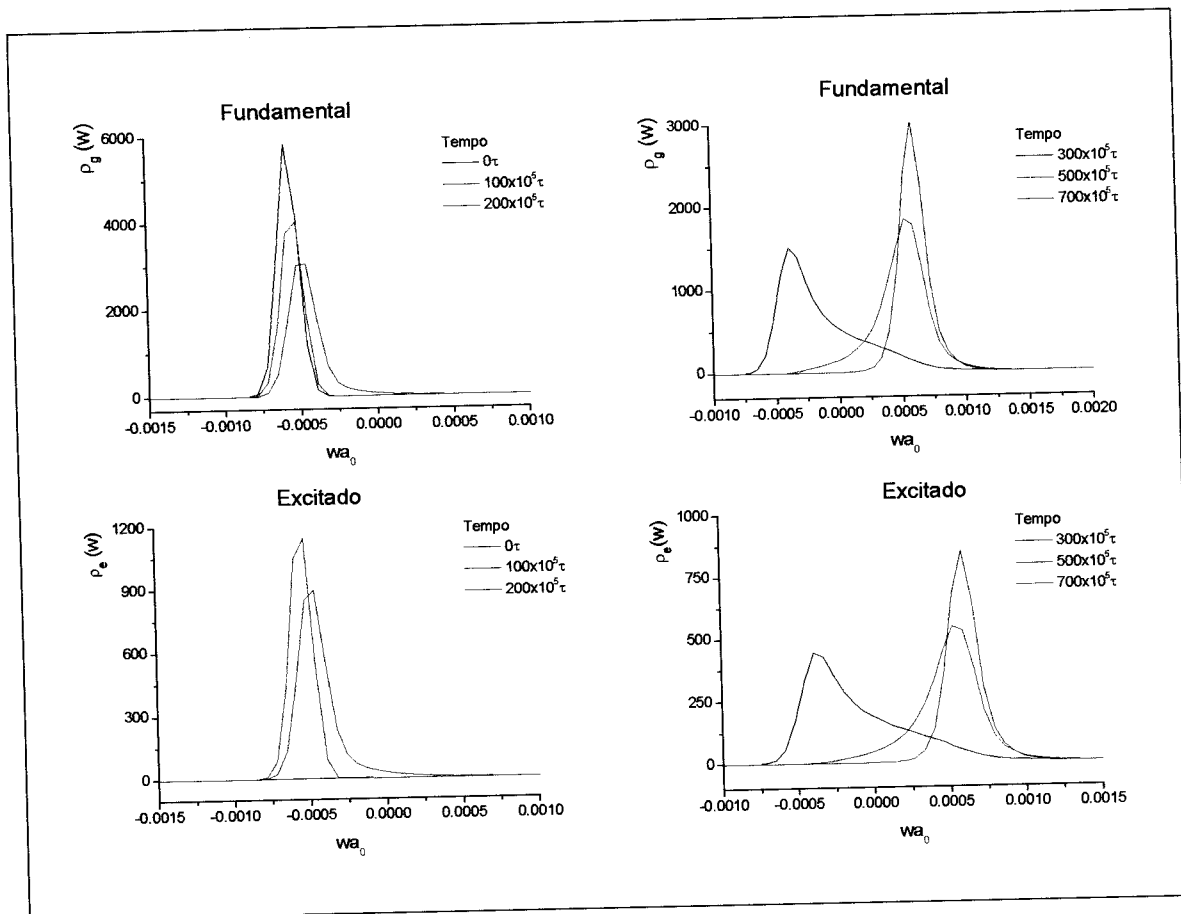


Figura 6.12: Gráficos da distribuição de probabilidade no *momentum*, para o estado fundamental (gráficos (a) e (b)) e para o estado excitado (gráficos (c) e (d)).

Os gráficos apresentados acima, representam as distribuições de *momentum* durante a dinâmica colisional. Podemos observar que inicialmente as componentes para o *momentum* são negativas (gráficos (a) e (c)), isto significa que os átomos estão se aproximando. Para o outro conjunto de gráficos ((b) e (d)), podemos observar a presença de componentes para o *momentum* negativas e positivas (tempos de  $300 \times 10^5 \tau$  e  $500 \times 10^5 \tau$ ), isto significa que os átomos estão se chocando e invertendo suas trajetórias. Para o tempo de  $700 \times 10^5 \tau$  observamos que os átomos inverteram “totalmente” suas trajetórias, uma vez que suas componentes para o *momentum* são positivas. Observamos também que a medida que o tempo passa, as distribuições, antes concentradas, vão ficando cada vez mais dispersas no *momentum*, isto denota que os átomos podem estar sofrendo acréscimo de energia cinética durante o processo colisional.

Feito um estudo comparativo entre as dinâmicas semi-clássica e quântica, mostraremos a seguir os gráficos embasados no formalismo quântico, que ilustram o processo colisional com um acoplamento de  $\Omega = 10 \times 10^5 \tau$ , valor inferior ao que estávamos utilizando. Para este caso não observaremos a presença do efeito de supressão óptica.

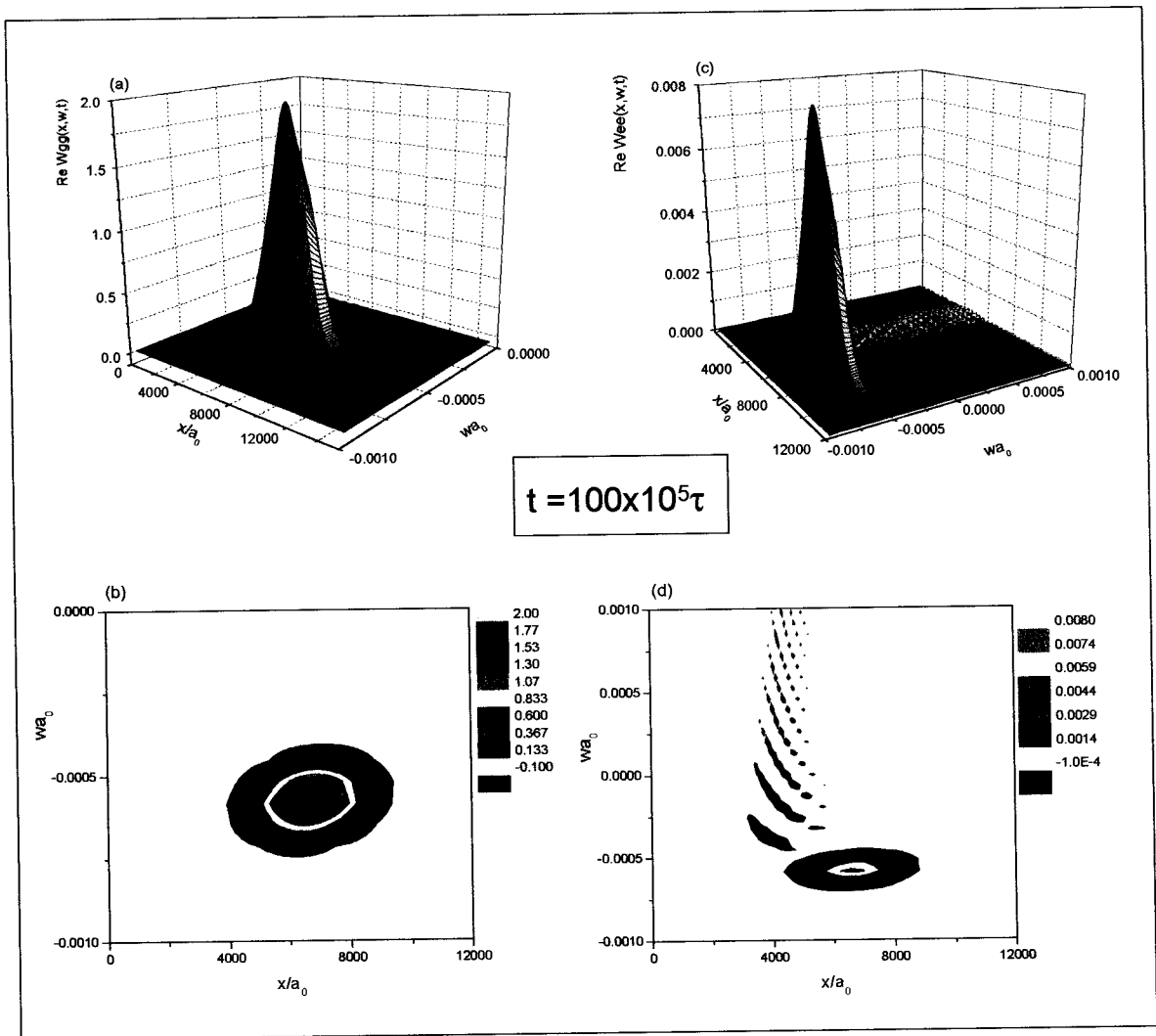


Figura 6.13: Gráficos referentes ao tempo  $t = 100 \times 10^5 \tau$  da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c).

Estes gráficos representam o processo colisional dos átomos no tempo  $t = 100 \times 10^5 \tau$ . Neste tempo o par atômico ainda não atingiu a região aonde o laser se faz presente, mas os gráficos a seguir mostrarão este acontecimento.

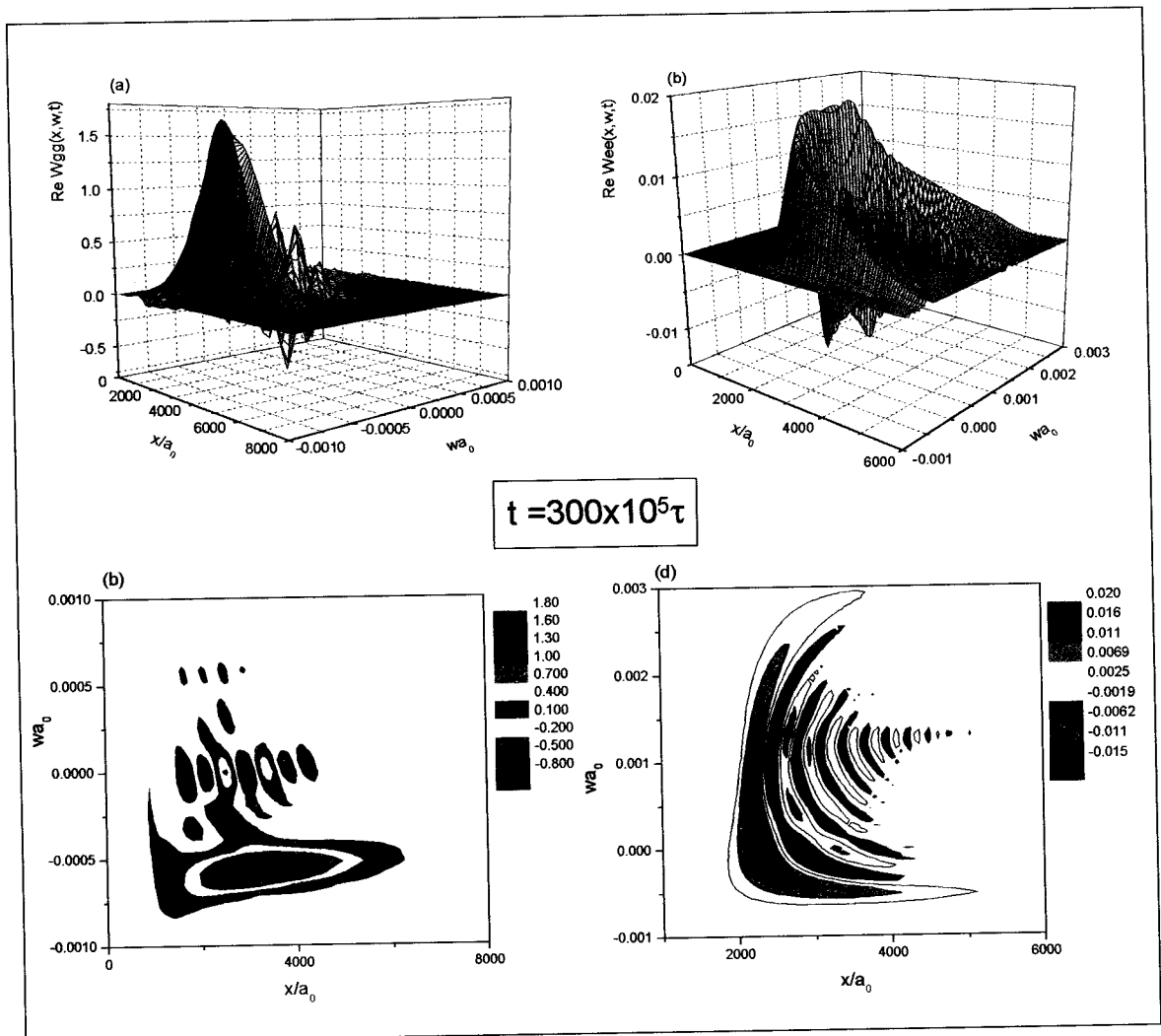


Figura 6.14: Gráficos referentes ao tempo  $t = 300 \times 10^5 \tau$  da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c).

Este conjunto de gráficos descrevem a colisão para o tempo de  $t = 300 \times 10^5$ . Há dois interessantes acontecimentos a serem observados nestes gráficos. Primeiramente, podemos observar a ocorrência de excitação atômica, uma vez que a altura do gráfico para a distribuição do estado fundamental diminuiu e a do excitado aumentou, quando comparados com os gráficos referentes ao tempo anterior ( $t = 100 \times 10^5 \tau$ ). Isto se deve principalmente ao fato que o par colidente atravessou o ponto de Condon, situado em aproximadamente  $2000a_0$ . Neste ponto há uma maior probabilidade dos átomos serem excitado. O outro fato interessante acontece com relação ao estado excitado, (vide gráfico (b)). Podemos observar que a trajetória para os átomos no estado excitado, estão se modificando, começam a assumir componentes positivas para o *momentum*. Esta desaceleração acontece devida a aproximação dos átomos com a parte mais repulsiva do potencial.

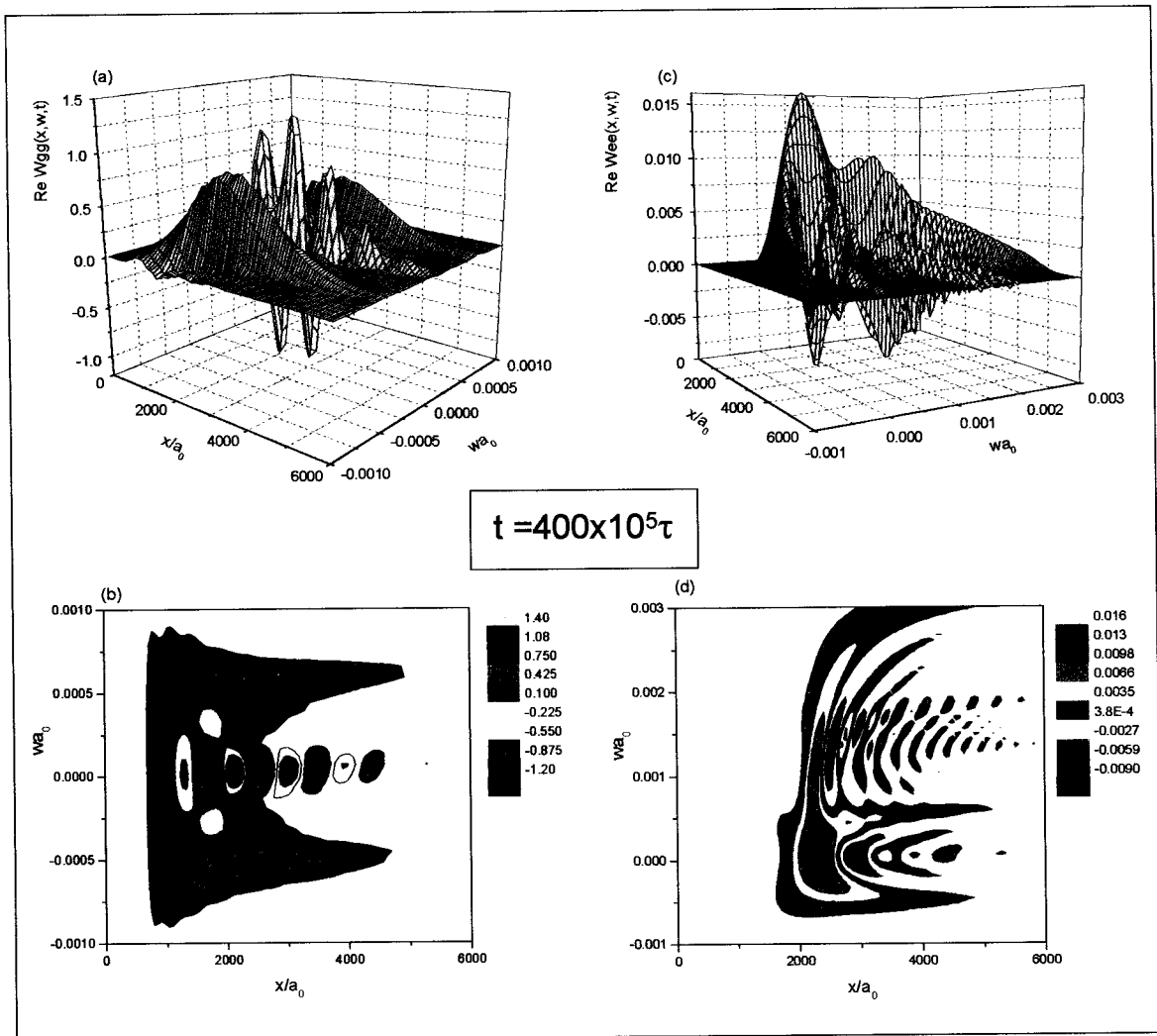


Figura 6.15: Gráficos referentes ao tempo  $t = 400 \times 10^5 \tau$  da colisão. Os gráficos (a) e (c) são para os respectivos estados fundamental e excitado. Os gráficos das curvas de nível (b) e (d) são os respectivos correspondentes de (a) e (c).

Estes gráficos descrevem a colisão para o tempo de  $t = 400 \times 10^5$ . Podemos observar o choque da população de átomos no estado fundamental com a barreira potencial. Observamos também a inversão de trajetória ocorrendo em ambos os estados, uma vez que há a presença de componentes positivas para o *momentum* em ambos os casos. Tendo os gráficos das distribuições para os estados fundamental e excitado, mostraremos a seguir, para os mesmos valores de tempo ( $100 \times 10^5 \tau$ ,  $300 \times 10^5 \tau$  e  $400 \times 10^5 \tau$ ) os gráficos das corências.



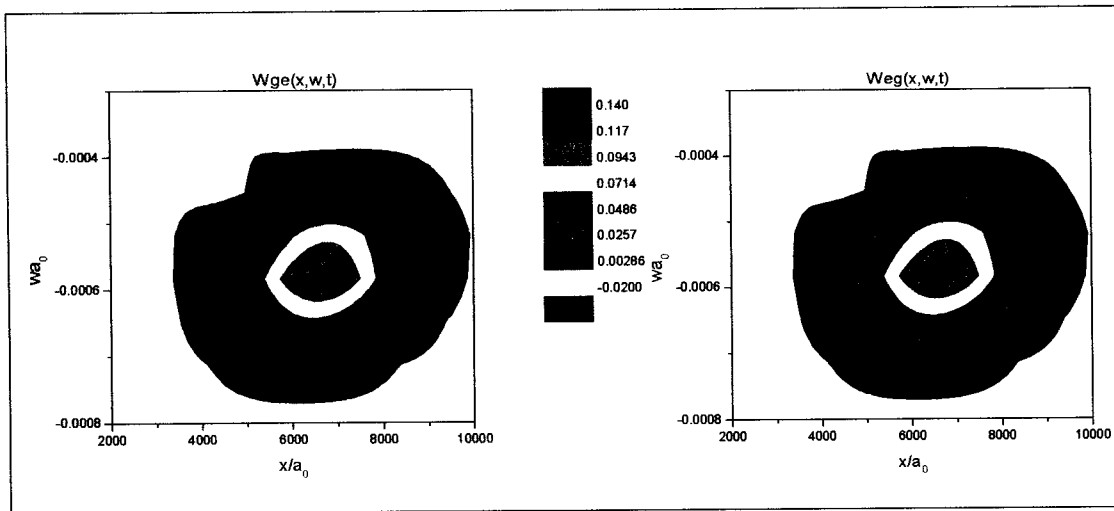


Figura 6.16: Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo  $t = 100 \times 10^5 \tau$ .

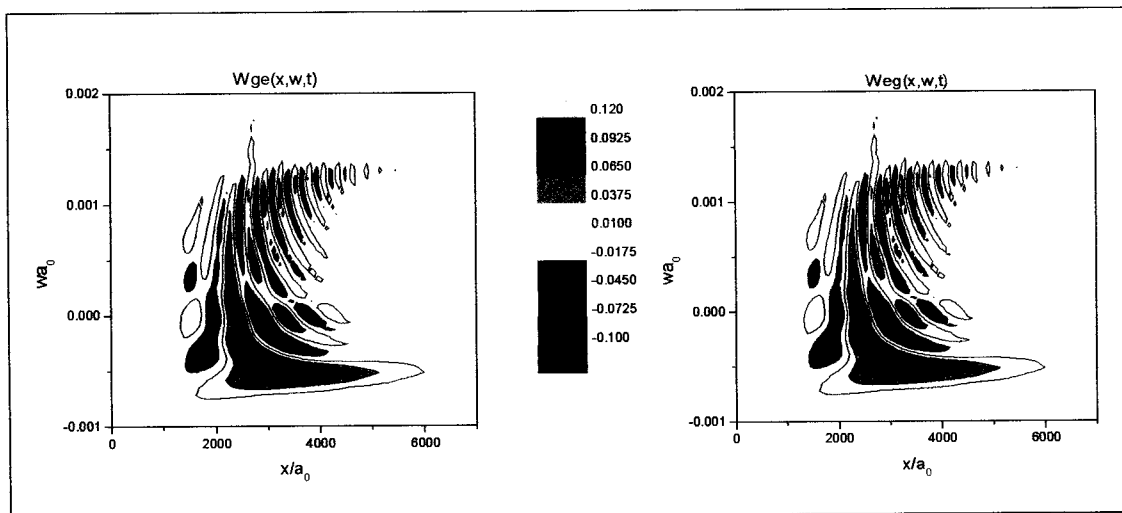


Figura 6.17: Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo  $t = 300 \times 10^5 \tau$ .

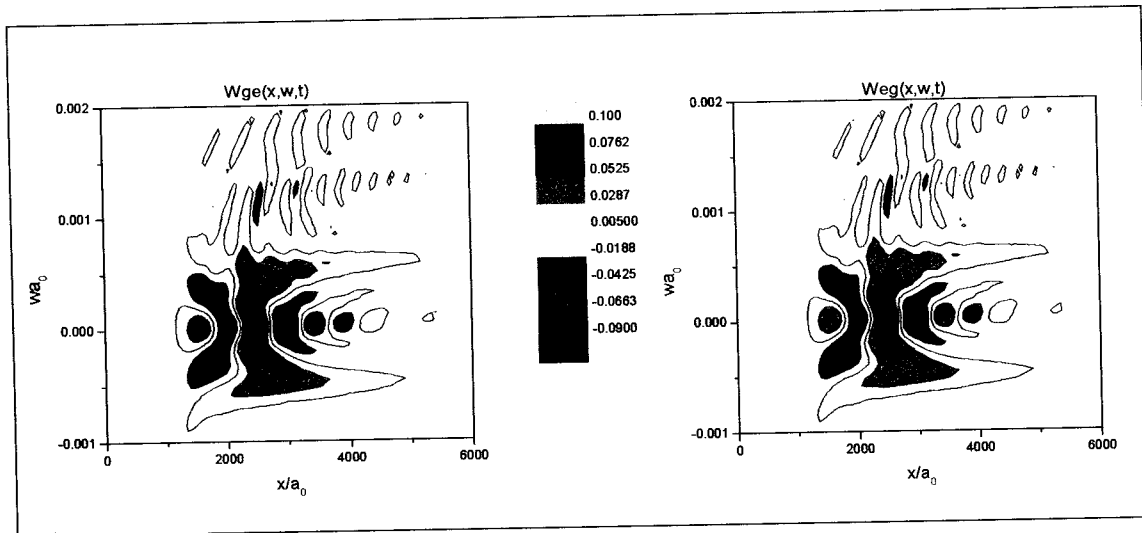


Figura 6.18: Gráfico das curvas de nível das coerências (parte Real), para o tempo  $t = 400 \times 10^5 \tau$ .

As Figs. (6.16)-(6.18), são os gráficos das curvas de nível para as coerências (parte Real) ( $\text{Re}[W_{ge}(x, w, t)]$  e  $\text{Re}[W_{eg}(x, w, t)]$ ). Podemos observar que os gráficos são iguais, conforme é previsto pelas equações de coerências  $\{\text{Re}[W_{ge}(x, w, t)] = \text{Re}[W_{eg}(x, w, t)]\}$ .

Neste capítulo, resolvemos numericamente equações para as populações dos estados fundamental e excitado e coerências para dois átomos colidentes, na presença de um feixe laser de prova como também verificamos as densidades de probabilidades para a posição e *momentum* para diferentes tempos. Utilizando os formalismos quântico e semi-clássico, também resolvemos as equações para as populações dos estados fundamental e excitado, observando o efeito de supressão óptica. Como dito anteriormente, já prevíamos, de acordo com os resultados apresentados no Capítulo 3, que os resultados entre estes formalismos poderiam diferenciar-se de acordo com a escolha para a velocidade e largura do pacote de ondas. Mesmo ciente deste fato resolvemos numericamente os dois casos afim de verificarmos o quão diferente são os resultados entre si. Podemos tomar como exemplo, para verificarmos estas diferenças, os gráficos (6.9) e (6.10) que ilustram as distribuições para os estados fundamental e excitado, respectivamente, quando as partículas encontram-se na região assintótica do potencial, após a colisão.

# Capítulo 7

## Conclusão

Apresentamos um trabalho abordando colisões atômicas mediadas por fótons. Inicialmente, no Capítulo 2, formulamos um hamiltoniano para dois átomos na presença de um feixe laser de prova. Neste formalismo inserimos um campo quantizado com o objetivo de considerarmos o decaimento atômico. No mesmo capítulo formulamos, com o auxílio do formalismo de Wigner, um conjunto de equações diferenciais acopladas para as populações e coerências. Estas equações, imersas em um contexto semi-clássico, possuíam a característica de descreverem separadamente os graus de liberdade externos (movimento translacional do par colidente) e os graus de liberdade internos (excitação e decaimento atômicos).

As equações semi-clássicas, são provenientes de uma aproximação. Com o intuito de verificarmos a validade desta aproximação, no Capítulo 3, descrevemos o processo colisional para dois átomos de rubídio ( $^{87}\text{Rb}$ ) sem a presença do feixe laser de prova, dentro de um formalismo quântico, utilizando a equação de Schrödinger. Neste formalismo não utilizamos aproximação alguma. Assim, foi possível traçarmos um paralelo entre o formalismo clássico e o quântico. Note que não utilizamos a expressão “semi-clássica”. Isto se deve ao fato de que a não inclusão do feixe laser de prova acarretou que estas equações passaram a descrever somente o movimento translacional do par atômico, que é ditado pela equação clássica de Liouville.

Verificando numericamente a distribuição de Wigner no espaço de fase da posição e do *momentum*, pudemos observar, no mesmo capítulo, que a utilização de um potencial quadrático apresentou o mesmo resultado para os formalismos clássico e quântico. Este resultado já era previsto pelas equações, uma vez que os elementos que foram descartados na aproximação semi-clássica possuíam derivadas, cuja a menor ordem era terceira. Assim, para um potencial quadrático o resultado destas operações seria zero. Agora ao utilizarmos um potencial repulsivo do tipo  $1/x^3$  observamos um interessante resultado. Quando utilizamos um *momentum* cujo valor era alto (a velocidade era , em módulo, de aproximadamente  $520\text{cm/s}$ ) e a largura na distribuição, ( $\Delta x = 100a_0$ ) os resultados para as distribuições no espaço de fase, dentro dos formalismos clássico e quântico, eram

os mesmos, para um tempo posterior à colisão, quando a partícula se encontrava em uma região assintótica do potencial. Agora, utilizando uma velocidade menor (aproximadamente  $173\text{cm/s}$ ) para um mesmo valor da largura  $\Delta x$  observamos que a evolução quântica apresentou valores negativos ao contrário da evolução clássica. Para o caso em que utilizamos uma velocidade maior ( $520\text{cm/s}$ ) e uma maior largura na distribuição ( $\Delta x = 300a_0$ ), o resultado quântico também não coincidiu com o resultado clássico.

Dentre os fatos aqui apresentados pudemos, para o potencial  $1/x^3$ , concluir que a validade do formalismo clássico se faz presente para casos específicos em que a distribuição em  $\Delta x$  é mais localizada (valor não muito alto para  $\Delta x$ ) e com uma velocidade alta (energia cinética maior que a energia potencial). Isto se deve ao fato de que a distribuição possuindo uma alta velocidade e sendo mais localizada pode não ter uma sensibilidade suficiente para sentir uma variação do potencial em toda sua extensão.

No capítulo seguinte, propomos um modelo de como prepararmos um estado inicial para dois átomos colidentes na presença de um feixe laser de prova. Para isso utilizamos as chamadas redes ópticas, que nos possibilitam colocar um átomo por sítio e fazer com que estes átomos colidam com uma velocidade desejada. No mesmo capítulo, também propomos um potencial efetivo de modo que o resultado da distribuição de Wigner para as partículas colidentes, fosse o mesmo na parte assintótica do potencial, para um período posterior à colisão, ao utilizarmos o formalismo clássico e quântico.

No Capítulo 5, descrevemos os procedimentos numéricos para resolvermos as equações de populações e coerências dentro de um contexto quântico. No Capítulo 6, apresentamos os resultados numéricos, das equações que descreviam a colisão atômica para dois átomos de  $^{87}\text{Rb}$ , na presença de um feixe laser de prova. Estes resultados foram apresentados não só dentro de um contexto quântico como também semi-clássico. Dentre os resultados apresentados, pudemos observar um interessante efeito conhecido como supressão óptica. Este efeito, faz com que dois átomos ao se aproximarem um do outro revertam suas trajetórias e comecem a se afastar quando estes atingem uma região em que haja um campo óptico, com uma certa intensidade, que acople o estado fundamental com um estado excitado repulsivo. Como era de se esperar, baseado nos resultados do Capítulo 3, os resultados numéricos para os formalismos semi-clássico e quântico não foram os mesmos, mas resolvemos numericamente para os dois casos, com o intuito de verificarmos numericamente o quão diferente estão os formalismos entre si. Assim, ao investigarmos se podemos descrever uma colisão atômica em termos de uma teoria semi-clássica, concluímos dentre os potenciais aqui investigados que este formalismo somente é válido em determinadas situações. Para o potencial do tipo  $1/x^3$  podemos descrever a colisão atômica através do formalismo semi-clássico somente para uma pequena largura e alta velocidade para a distribuição. Para o potencial efetivo do tipo assintótico com barreira quadrática, considerando a colisão sem a presença do feixe laser de prova, temos que na parte assintótica deste potencial, para um período posterior a colisão, a função de Wigner é a mesma, quando utilizamos ambos os formalismos.

Podemos considerar este trabalho como um estudo preliminar sobre colisões atômicas mediada por fótons. Para futuros trabalhos, pensamos em dar seguimento a esta linha de pesquisa abordando os seguintes tópicos:

- **Verificar quantitativamente as diferenças entre os formalismos semi-clássico e quântico;**

Nesta tese, apresentamos somente os gráficos para as distribuições de Wigner embasados tanto no formalismo quântico como semi-clássico, o próximo passo será buscar um forma de quantificar estas diferenças.

- **Investigar a validade da dinâmica semi-clássica utilizando mais ordens para  $\hbar$ ;**

Ao investigarmos a validade da dinâmica semi-clássica no estudo de colisões, poderemos reescrever as equações para esta dinâmica utilizando mais ordens para  $\hbar$ , como na Eq. (2.42), e comparar com os resultados da dinâmica quântica.

- **Investigar a inclusão de interações como Spin-Órbita e Estrutura Hiperfina;**

Poderemos considerar em nosso formalismo as interações spin-órbita e estrutura hiperfina, reescrevendo as equações de populações e coerências, e verificando o quão relevante são estas interações, quando comparados com resultados pre-existentes, como os desta tese, por exemplo.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. Weyl, *Z. Phys.* **46**,1 (1928).
- [2] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).
- [3] Clodoaldo Cordeiro Rulli, *Solução numérica da equação quase-clássica para a função de Wigner matricial de dois átomos frios colidindo à presença de um feixe laser*. São Carlos, 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São São Paulo - Campus de São Carlos.
- [4] Helena Carolina Braga, *O operador de Wigner aplicado a colisões de mudança de estrutura fina entre átomos alcalinos no regime frio*. São Carlos, 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São São Paulo - Campus de São Carlos.
- [5] Richard L. Liboff, *Kinetic Theory, Classical, Quantum, and Relativistic Descriptions*, Prentice Hall Advanced Reference Series, 1990.
- [6] Hai-Woong Lee e Marlan O. Scully, *J. Chem. Phys.* **73**, 2238 (1980).
- [7] Stig Stenholm, *Phys. Rev. A* **47**, 2523 (1993).
- [8] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio e P.S. Juliene, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1 (1999).
- [9] H. R. Thorsheim, J. Weiner e P.S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987).
- [10] T.W. Hänsch e A.L. Schaawlow, *Opt. Commun.* **13**, 68 (1975).
- [11] D. Wineland e H. Dehmelt, *Bull. Am. Soc.* **20**, 637 (1975).
- [12] D.E. Pritchard, E.L. Raab, V. Bagnato, C.E. Wieman e R.N.Watts, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 310 (1986).
- [13] E.L. Raab, M. Prentiss, Alex Cable, Steven Chu e D.E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631 (1987).
- [14] Claude N. Cohen-Tannoudji, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 707 (1998).
- [15] Steven Chu, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 685 (1998).
- [16] William D. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 721 (1998).

- [17] K.-A. Suominen, Y.B. Band, I. Tuvi, K. Burnett e P.S. Julienne, *Phys. Rev. A*, **57**, 3724 (1998).
- [18] K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, N.Y., 1963), p. 197.
- [19] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini e M. Mazzoni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2814 (2000).
- [20] Markus Greiner, Olaf Mandel, Tilman Esslinger, Theodor W. Hänsch e Immanuel Bloch, *Nature* **415**, 39 (2000).
- [21] William H. Press, William T. Vetterling, Saul A. Teukolsky e Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 2<sup>a</sup> ed. (1986), p. 704.
- [22] André D. Bandrauk e Hai Shen, *Can. J. Chem.* **70**, 555 (1992).
- [23] Y.A. Barbosa e R.d.J. Napolitano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 791 (2004).
- [24] M. Hillery, R.F. O'Connell, M.O. Scully e E.P. Wigner, *Phys. Rep.* **106**, 3 (1984).
- [25] Marcelo A. Marchioli, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **24**, 4 (Dez. 2002).
- [26] Richard. J. Cook, *Phys. Rev. A* **22**, 1078 (1980).
- [27] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prattice-Hall Internationa Inc., 4<sup>a</sup> ed..
- [28] L. Allen and J.H. Eberly, *Optical Resonance and two-level atoms*, Dover Publications, Inc., New York (1987).
- [29] Peter W. Milonni e Wallace Arden Smith, *Phys. Rev. A* **11**, 814 (1975).
- [30] P.W. Milonni, *Phys. Rep. (Section C of Phys. Lett.)* **25**, 1 (1976).
- [31] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Franck Laloë, *Quantum Mechanic Vol. 1*, John Wiley & Sons (1977).
- [32] H.F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545 (1959).
- [33] L.S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Intgration*, John Wiley & Sons (1981).
- [34] B. Busserly e M. Aubert-Frécon, *J. Chem. Phys.* **82**, 3224 (1985).
- [35] Gavin K. Brennen, Ivan H. Deutsch e Carl J. Williams, *Phys. Rev. A* **65**, 022313 (2002).
- [36] Sérgio Carlos Zilio, *Óptica Moderna Fundamentos e Aplicações* (2001).
- [37] Gavin K. Brennen, Ivan H. Deutsch e Carl J. Williams, *Phys. Rev. A* **65**, 022313 (2002).

- [38] B.H. Bransden e C.J. Joachin, *Introduction to quantum mechanics*, Longman Scientific & Technical, 3ª ed. (1989).
- [39] N.F. Mott e H.S.W. Massey, *The Theory Atomic Collisions*, Oxford, 3ª ed. (1965).
- [40] Charles J. Joachoin, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Publishing Company, 3ª ed. (1983).
- [41] E.L. Bolda, E. Tiesinga e P.S. Juliene, *Phys. Rev. A* **66**, 013403-1 (2002).
- [42] P. Carruthers e Zachariasen, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 254 (1983).
- [43] B.M. Garraway e K.-A. Suominen, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 365 (1995).
- [44] R.W. Schmieder, A. Lurio, W. Happer e A. Khadjavi, *Phys. Rev. A* **2**, 1216 (1970).
- [45] Reginaldo Napolitano, John Weiner e Paul Juliene, *Phys. Rev. A* **55**, 1191 (1997).
- [46] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc e Gilbert Grynberg, *Atom-Photon Interaction - Basic Processes and Applications*, John Wiley & Sons, Inc (1992).
- [47] Leonard Mandel e Emil Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press (1995).
- [48] E.A. Power e S. Zineau, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A251**, 427 (1959).
- [49] Edward G. Harris, *A Pedestrian Approach to Quantum Field Theory*, John Wiley & Sons, Inc (1972).
- [50] Rudolf Grimm, Matthias Weidemüller e Yurii B. Ovchinnikov, *Optical dipole traps for neutral atoms. Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 95 (2000).
- [51] George B. Arfken e Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, 4ª ed. (1995).



## Apêndice A

# O Hamiltoniano de interação entre dois átomos e um feixe laser de prova

Este trabalho visa estudar colisões frias entre átomos alcalinos, na presença de um feixe laser de prova, em um regime de colisões predominantemente binárias. Assim, descreveremos neste apêndice o hamiltoniano de interação entre dois átomos de um par colidente e um feixe laser de prova. Através deste hamiltoniano explicitaremos os termos de acoplamento entre os estados fundamental e excitado e o termo de dissipação, presentes nas equações de movimento do par colidente.

Uma primeira aproximação a ser utilizada é considerar os dois átomos do par colidente como sendo átomos de hidrogênio. Pois os átomos alcalinos, conhecidos também por hidrogenóides, possuem uma estrutura atômica muito semelhante à do átomo de hidrogênio, no que diz respeito à interação com um feixe laser. Esta semelhança está no fato de que os átomos alcalinos possuem um elétron de valência que, ao interagir com um fóton ressonante, pode ser excitado, enquanto os demais elétrons permanecem formando uma camada fechada, fracamente interagente com o laser.

Utilizando as representações de posição e a de Schödinger, descreveremos a seguir o hamiltoniano de dois átomos de hidrogênio na presença de um campo de radiação eletromagnética. Na seqüência descreveremos uma seção sobre coordenadas de centro de massa e relativa atômica e molecular; em seguida descreveremos o hamiltoniano de interação em função das coordenadas do centro de massa e relativas e, finalizando, formularemos uma simplificação para este hamiltoniano de interação. Devemos lembrar que não estamos considerando, para esta formulação, a interação spin-órbita e a estrutura hiperfina.

O hamiltoniano de dois átomos de hidrogênio na presença de um campo de

radiação eletromagnética é dado por [46]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}}_{e_1} + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e_1}) \right)^2 + \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}}_{e_2} + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e_2}) \right)^2 \\ & + \frac{1}{2m_p} \left( \hat{\mathbf{p}}_{p_1} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p_1}) \right)^2 + \frac{1}{2m_p} \left( \hat{\mathbf{p}}_{p_2} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p_2}) \right)^2 \\ & + \hat{H}_{Coulomb} + \hat{H}_R, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

sendo  $\hat{\mathbf{p}}_{e_1}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_{e_2}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_{p_1}$  e  $\hat{\mathbf{p}}_{p_2}$  são os respectivos *momenta* canônicos dos elétrons e prótons dos átomos 1 e 2;  $m_e$  e  $m_p$  são as respectivas massas do elétron e do próton;  $e$  é a carga elementar e  $c$  a velocidade da luz no vácuo;  $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})$  é o operador potencial vetorial e  $\mathbf{r}_{e_1}$ ,  $\mathbf{r}_{e_2}$ ,  $\mathbf{r}_{p_1}$  e  $\mathbf{r}_{p_2}$  são os vetores posição dos elétrons e prótons dos átomos 1 e 2, respectivamente, como demonstrado na Fig. A.1.

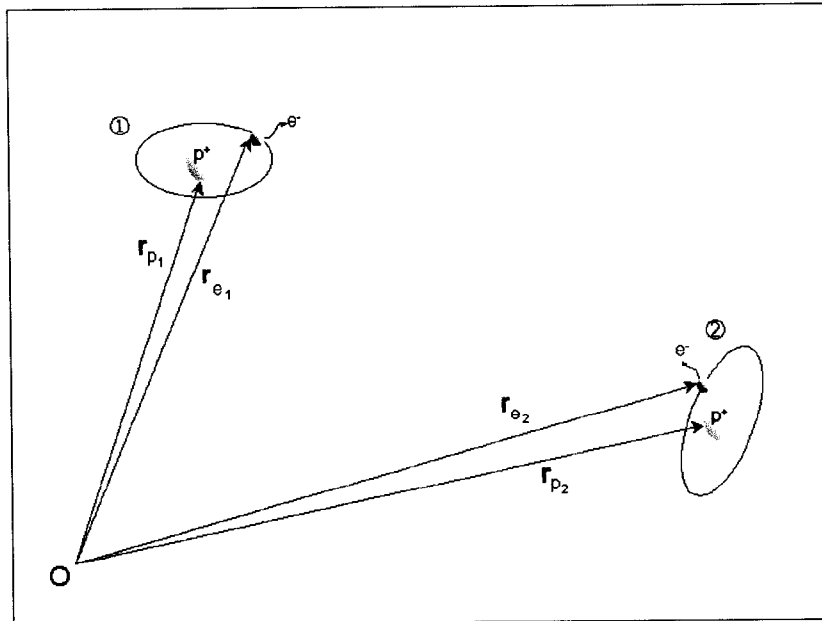


Figura A.1: Representação esquemática de dois átomos de hidrogênio e os respectivos vetores posição dos elétrons e prótons.

O termo seguinte, presente no hamiltoniano (A.1) é  $\hat{H}_{Coulomb}$ , expresso como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Coulomb} = & \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e_1} - \hat{\mathbf{r}}_{e_2}|} + \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{p_1} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e_1} - \hat{\mathbf{r}}_{p_1}|} \\ & - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e_1} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e_2} - \hat{\mathbf{r}}_{p_1}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e_2} - \hat{\mathbf{r}}_{p_2}|}, \end{aligned}$$

sendo cada um de seus termos, respectivamente: repulsão entre os elétrons dos átomos 1 e 2, repulsão entre os núcleos atômicos, atração entre o elétron e o próton do átomo 1, atração entre o elétron do átomo 1 e o próton do átomo 2, atração entre o elétron do átomo 2 e o próton do átomo 1 e atração entre o elétron e o próton do átomo 2.

Finalmente, o termo  $\hat{H}_R$  é o hamiltoniano do campo de radiação, sendo descrito por

$$\hat{H}_R = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \quad (\text{A.2})$$

com  $\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$  ( $\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}$ ) o operador de criação (destruição) do fóton de *momentum*  $\hbar \mathbf{k}$  e polarização  $\lambda = 1, 2$ . Reagruparemos o hamiltoniano (A.1) da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_I + \hat{H}_R,$$

o qual  $\hat{H}_A$  é o hamiltoniano dos átomos livres, sem a presença de um campo externo;

$$\hat{H}_A = \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_{e1}^2 + \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_{e2}^2 + \frac{1}{2m_p} \hat{\mathbf{p}}_{p1}^2 + \frac{1}{2m_p} \hat{\mathbf{p}}_{p2}^2 + \hat{H}_{Coulomb}. \quad (\text{A.3})$$

O termo  $\hat{H}_I$  representa o hamiltoniano de interação entre o campo e as partículas presentes nos átomos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \frac{1}{2m_e} \left( 2\hat{\mathbf{p}}_{e1} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e1}) + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_{e1}) \right) + \frac{1}{2m_e} \left( 2\hat{\mathbf{p}}_{e2} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e2}) + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_{e2}) \right) \\ &+ \frac{1}{2m_p} \left( -2\hat{\mathbf{p}}_{p1} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p1}) + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_{p1}) \right) + \frac{1}{2m_p} \left( -2\hat{\mathbf{p}}_{p2} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p2}) + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_{p2}) \right), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

sendo a expressão para o potencial vetor, dada por [47]

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right], \quad (\text{A.5})$$

o qual  $\hbar$ ,  $\omega$ ,  $V$  e  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda}$  são, respectivamente, a constante de Planck, a frequência angular do fóton de *momentum*  $\hbar \mathbf{k}$  e polarização  $\lambda$ , o volume de quantização e o vetor de polarização linear do mesmo fóton.

Há uma aproximação a ser feita, relacionada ao hamiltoniano de interação. Esta aproximação consiste em desprezar os termos de ordem  $\hat{\mathbf{A}}^2$  do hamiltoniano (A.4) considerando apenas os termos de ordem  $\hat{\mathbf{A}}$ . Para verificarmos a validade desta aproximação, calcularemos, a seguir, a razão  $\mathcal{R}$  entre as grandezas clássicas  $\frac{e^2}{c^2} A^2$  e  $2p_c^e A$  [47],

$$\mathcal{R} = \frac{\frac{e^2}{c^2} A^2}{2p_c^e A} = \frac{eA}{2cp}.$$

Sendo o campo elétrico clássico  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ , consideramos que  $\mathbf{E}$  é da ordem de  $\frac{1}{c} \omega \mathbf{A}$ . Deste modo, temos

$$\mathcal{R} = \frac{eA}{2cp} \sim \frac{eE}{p\omega} \sim \frac{eE}{p\nu} \sim \frac{e\lambda E}{pc} \sim \left(\frac{v}{c}\right) \frac{e\lambda E}{mv^2},$$

ou seja

$$\mathcal{R} \sim \left(\frac{v}{c}\right) \left(\frac{\text{Trabalho feito em uma carga } e \text{ por um campo } \mathbf{E} \text{ em uma distância } \lambda}{\text{Energia cinética da carga } e}\right)$$

A energia cinética dos elétrons, encontrada na maioria das interações ópticas, são da ordem de poucos eV. Mesmo que estivéssemos lidando com a luz de um laser a  $10^2 W$  de potência, em uma seção de choque de  $1 mm^2$ , tal que  $E \sim 2 \times 10^7 V/m$ , a um típico comprimento de onda de  $0,6 \mu m$ , o valor de  $\mathcal{R}$  é cerca de 0,02. Ou seja, para todo campo de luz fraco ou moderadamente intenso, os termos de ordem  $\frac{1}{2m} \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r})$  da Eq. (A.4) podem ser desprezados. Assim, nosso hamiltoniano de interação se reduz à seguinte expressão:

$$\hat{H}_I = \frac{\hat{\mathbf{p}}_{e1}}{m_e} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e1}) + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{e2}}{m_e} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e2}) - \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p1}}{m_p} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p1}) - \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p2}}{m_p} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p2}). \quad (\text{A.6})$$

Portanto, uma expressão geral para o nosso hamiltoniano pode ser dada por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_{e1}^2 + \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_{e2}^2 + \frac{1}{2m_p} \hat{\mathbf{p}}_{p1}^2 + \frac{1}{2m_p} \hat{\mathbf{p}}_{p2}^2 \\ & + \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e1} - \hat{\mathbf{r}}_{e2}|} + \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{p1} - \hat{\mathbf{r}}_{p2}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e1} - \hat{\mathbf{r}}_{p1}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e1} - \hat{\mathbf{r}}_{p2}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e2} - \hat{\mathbf{r}}_{p1}|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_{e2} - \hat{\mathbf{r}}_{p2}|} \\ & + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{e1}}{m_e} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e1}) + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{e2}}{m_e} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{e2}) - \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p1}}{m_p} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p1}) - \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p2}}{m_p} \cdot \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{p2}) \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}. \end{aligned}$$

## A.1 As coordenadas do centro de massa e relativas para os átomos e a “molécula”

Tendo em mãos o hamiltoniano de interação (A.6), temos como objetivo explicitá-lo nos mesmos moldes da literatura [46], para isso utilizaremos algumas aproximações. Para realizarmos estas aproximações é necessário representarmos não só os vetores posição e os *momenta* canônicos em termos das coordenadas do centro de massa de cada um dos átomos e da “molécula” como também das coordenadas relativas entre os prótons e elétrons de cada um dos átomos e coordenadas relativas entre os dois átomos. Assim, iniciaremos nesta seção, uma descrição destas “novas” coordenadas para os átomos e na seqüência para a molécula. Como exemplificação, verificaremos como o hamiltoniano de átomo (A.3) será descrito nos termos destas coordenadas.

Baseado na Fig. A.1, descrevemos as coordenadas do centro de massa dos átomos 1 e 2, respectivamente como

$$\mathbf{R}_1 = \frac{m_e \mathbf{r}_{e1} + m_p \mathbf{r}_{p1}}{m_e + m_p}, \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{R}_2 = \frac{m_e \mathbf{r}_{e2} + m_p \mathbf{r}_{p2}}{m_e + m_p}, \quad (\text{A.8})$$

e as coordenadas relativas entre o elétron e o próton do átomo 1 e entre o elétron e o próton do átomo 2, respectivamente por,

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_{p1}, \quad (\text{A.9})$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{p2}. \quad (\text{A.10})$$

Também será útil definirmos a massa reduzida  $\mu$  e a massa total  $M$ , sendo estas dadas por:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}, \quad (\text{A.11})$$

$$M = m_e + m_p. \quad (\text{A.12})$$

Utilizando estas informações, temos, de acordo com as Eqs. (A.7) e (A.12),

$$M \mathbf{R}_1 = m_e \mathbf{r}_{e1} + m_p \mathbf{r}_{p1}, \quad (\text{A.13})$$

que, com o auxílio da Eq. (A.9), dá

$$\mathbf{r}_{e1} = \mathbf{R}_1 + \frac{m_p}{M} \mathbf{r}_1. \quad (\text{A.14})$$

Utilizando o mesmo raciocínio, calculamos  $\mathbf{r}_{p1}$ ,  $\mathbf{r}_{e2}$ ,  $\mathbf{r}_{p2}$  como sendo

$$\mathbf{r}_{p1} = \mathbf{R}_1 - \frac{m_e}{M} \mathbf{r}_1, \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{r}_{e2} = \mathbf{R}_2 + \frac{m_p}{M} \mathbf{r}_2, \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{r}_{p2} = \mathbf{R}_2 - \frac{m_e}{M} \mathbf{r}_2, \quad (\text{A.17})$$

(No caso de tratarmos as coordenadas de posição como operadores, inserimos o símbolo  $\hat{\phantom{x}}$ ). Assim, de acordo com as Eqs. (A.14)-(A.17), descrevemos os vetores posição dos elétrons e prótons de ambos os átomos em termos das coordenadas do centro de massa dos átomos e relativas entre os prótons e elétrons de cada um dos átomos. A seguir, descreveremos os *momenta* canônicos em termos das mesmas coordenadas, o qual tomaremos, como ponto de partida, os seguintes *momenta* canônicos dos elétrons e prótons dos átomos 1 e 2 descritos, respectivamente, como

$$\hat{\mathbf{p}}_{e1,2} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{e1,2}},$$

$$\hat{\mathbf{p}}_{p1,2} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{p1,2}}.$$

Escrevendo o *momentum* canônico para o elétron do átomo 1 como

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}_{e_1} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{e_1}} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( \hat{x} \frac{\partial}{\partial x_{e_1}} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y_{e_1}} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z_{e_1}} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[ \left( \frac{\partial X_1}{\partial x_{e_1}} \frac{\partial}{\partial X_1} + \frac{\partial x_1}{\partial x_{e_1}} \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \hat{x} + \left( \frac{\partial Y_1}{\partial y_{e_1}} \frac{\partial}{\partial Y_1} + \frac{\partial y_1}{\partial y_{e_1}} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \hat{y} \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\partial Z_1}{\partial z_{e_1}} \frac{\partial}{\partial Z_1} + \frac{\partial z_1}{\partial z_{e_1}} \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \hat{z} \right],\end{aligned}$$

segue, com o auxílio das Eqs. (A.9) e (A.13), que

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}_{e_1} &= \frac{\hbar}{i} \left[ \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \hat{x} + \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial Y_1} + \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \hat{y} + \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial Z_1} + \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \hat{z} \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_1} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right) \\ &= \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_1.\end{aligned}\tag{A.18}$$

Utilizando o mesmo procedimento chegamos às respectivas expressões para os *momenta* canônicos do próton do átomo 1, elétron e próton do átomo 2,

$$\hat{\mathbf{p}}_{p_1} = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right) = \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 - \hat{\mathbf{p}}_1,\tag{A.19}$$

$$\hat{\mathbf{p}}_{e_2} = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_2} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \right) = \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{P}}_2 + \hat{\mathbf{p}}_2,\tag{A.20}$$

$$\hat{\mathbf{p}}_{p_2} = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_2} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \right) = \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{P}}_2 - \hat{\mathbf{p}}_2,\tag{A.21}$$

o qual  $\hat{\mathbf{P}}_1$  e  $\hat{\mathbf{P}}_2$  são os *momenta* canônicos do centro de massa dos átomos 1 e 2, respectivamente, e  $\hat{\mathbf{p}}_1$  e  $\hat{\mathbf{p}}_2$  são os *momenta* canônicos relativos entre os elétrons e prótons dos átomos 1 e 2, respectivamente. Verificamos também que

$$\begin{aligned}\frac{\hat{\mathbf{p}}_{e_1}^2}{m_e} &= \frac{m_e \hat{\mathbf{P}}_1^2}{M^2} + \frac{2}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{m_e} \\ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p_1}^2}{m_p} &= \frac{m_p \hat{\mathbf{P}}_1^2}{M^2} - \frac{2}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{m_p}, \\ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{e_2}^2}{m_e} &= \frac{m_e \hat{\mathbf{P}}_2^2}{M^2} + \frac{2}{M} \hat{\mathbf{P}}_2 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2 + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{m_e}, \\ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p_2}^2}{m_p} &= \frac{m_p \hat{\mathbf{P}}_2^2}{M^2} - \frac{2}{M} \hat{\mathbf{P}}_2 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2 - \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{m_p},\end{aligned}$$

donde concluímos que

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}_{e_1}^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_{p_1}^2}{2m_p} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu}\tag{A.22}$$

e

$$\frac{\hat{\mathbf{P}}_{e_2}^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_{p_2}^2}{2m_p} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_2^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu}. \quad (\text{A.23})$$

Utilizando as Eqs. (A.14)-(A.17) e das Eqs. (A.22) e (A.23), verificamos que o hamiltoniano do átomo (A.3), será escrito, nestas “novas” coordenadas, como

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = & \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_1} \right) + \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}_2^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_2} \right) \\ & + \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{R}}_1 + \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{R}}_2 - \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 \right|} + \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{R}}_1 - \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{R}}_2 + \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 \right|} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_1} \\ & - \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{R}}_2 + \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{R}}_1 + \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 \right|} - \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{R}}_1 + \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{R}}_2 + \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 \right|} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_2}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

A fim de facilitarmos nossa linguagem diremos que  $\mathbf{R}_1$  ( $\hat{\mathbf{R}}_1$ ),  $\mathbf{R}_2$  ( $\hat{\mathbf{R}}_2$ ),  $\mathbf{r}_1$  ( $\hat{\mathbf{r}}_1$ ),  $\mathbf{r}_2$  ( $\hat{\mathbf{r}}_2$ ),  $\hat{\mathbf{P}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{P}}_2$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_1$  e  $\hat{\mathbf{p}}_2$  são coordenadas atômicas.

Definidas as coordenadas atômicas, o passo seguinte é definir as coordenadas para o centro de massa molecular, dada por

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}{2}, \quad (\text{A.25})$$

e coordenada relativa entre os centros de massas dos dois átomos, dada por

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (\text{A.26})$$

Assim,

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad (\text{A.27})$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}. \quad (\text{A.28})$$

De acordo com as Eqs. (A.25) e (A.26) e utilizando o mesmo procedimento para calcular a Eq. (A.18), descrevemos os *momenta* canônicos do centro de massa dos átomos 1 e 2 em função das coordenadas do centro de massa e relativa molecular, como

$$\hat{\mathbf{P}}_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_1} = \frac{\hat{\mathbf{P}}}{2} - \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{A.29})$$

$$\hat{\mathbf{P}}_2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_2} = \frac{\hat{\mathbf{P}}}{2} + \hat{\mathbf{p}}. \quad (\text{A.30})$$

Como utilizado anteriormente, diremos que  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{r}$ ,  $\hat{\mathbf{P}}$  e  $\hat{\mathbf{p}}$  são coordenadas moleculares. Podemos inserir estas coordenadas (centro de massa e relativa molecular) no hamiltonino (A.24),

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = & \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{4M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{M} + \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_1} \right) + \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_2} \right) + \\ & + \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{r}} + \frac{m_p}{M} (\hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}_1) \right|} + \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{r}} + \frac{m_e}{M} (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2) \right|} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_1} \\ & - \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{r}} + \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 + \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 \right|} - \frac{e^2}{\left| \hat{\mathbf{r}} - \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{r}}_1 - \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{r}}_2 \right|} - \frac{e^2}{\hat{\mathbf{r}}_2}. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Verificamos assim, como o hamiltoniano do átomo (A.3) pode ser descrito em termos das coordenadas atômicas e moleculares. A seguir utilizaremos estas mesmas coordenadas para representar o hamiltoniano de interação e na sequência utilizaremos algumas aproximações neste hamiltoniano a fim de representá-lo conforme a literatura mostra.

## A.2 O Hamiltoniano de Interação em termos das coordenadas do centro de massa e relativas atômicas e molecular

Calculados os vetores posição e *momenta* canônicos em termos das coordenadas atômicas e moleculares, Eqs. (A.14)-(A.21) e (A.27)-(A.30), descreveremos a seguir o hamiltoniano de interação em termos destas coordenadas, mas antes, vamos utilizar as Eqs. (A.5) e (A.6) e descrever este hamiltoniano (A.6), como

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha} c} \hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r}_{\alpha}) \cdot \hat{\mathbf{p}}_{\alpha} \quad (\alpha \text{ representa os prótons e elétrons}) \\ = & \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{e1}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e1} - \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{p1}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p1} \right) \\ & + \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{e2}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e2} - \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{p2}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p2} \right) \\ & + \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \left( \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{e1}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e1} - \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{p1}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p1} \right) \\ & + \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger} \left( \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{e2}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e2} - \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{p2}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$



De acordo com as Eqs. (A.14)-(A.19), e utilizando o hamiltoniano anterior, temos

$$\begin{aligned}
 & \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{e1}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e1} - \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{p1}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{P}_{p1} \\
 = & \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_1 + \frac{m_p}{M}\mathbf{r}_1)}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \left( \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_1 \right) - \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_1 - \frac{m_e}{M}\mathbf{r}_1)}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \left( \frac{m_p}{M} \hat{\mathbf{P}}_1 - \hat{\mathbf{p}}_1 \right) \\
 = & e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_p}{M}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{m_e} \right) - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_e}{M}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{m_p} \right) \right] \\
 = & e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} \left[ \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_p}{M}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_e}{M}} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} + \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_p}{M}}}{m_e} + \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_e}{M}}}{m_p} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_1 \right].
 \end{aligned} \tag{A.33}$$

Pelo mesmo raciocínio, segue para os demais termos:

$$\begin{aligned}
 & \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{e2}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e2} - \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{p2}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p2} \\
 = & e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} \left[ \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_p}{M}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_e}{M}} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{\hat{\mathbf{P}}_2}{M} + \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_p}{M}}}{m_e} + \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_e}{M}}}{m_p} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_2 \right],
 \end{aligned} \tag{A.34}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{e1}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e1} - \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{p1}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p1} \\
 = & e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} \left[ \left( e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_p}{M}} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_e}{M}} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} + \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_p}{M}}}{m_e} + \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1 \frac{m_e}{M}}}{m_p} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_1 \right],
 \end{aligned} \tag{A.35}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{e2}}}{m_e} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{e2} - \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{p2}}}{m_p} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{p2} \\
 = & e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} \left[ \left( e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_p}{M}} - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_e}{M}} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \frac{\hat{\mathbf{P}}_2}{M} + \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_p}{M}}}{m_e} + \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2 \frac{m_e}{M}}}{m_p} \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \hat{\mathbf{p}}_2 \right].
 \end{aligned} \tag{A.36}$$

Deste modo, descrevemos as expressões (A.33)-(A.36) que compõem o hamiltoniano (A.32), em função das coordenadas atômicas.

A fim de tornar estas expressões mais compactas, definiremos a seguintes funções

$$\Lambda(\mathbf{r}_{1,2}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{1,2} \frac{m_p}{M}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{1,2} \frac{m_e}{M}}, \tag{A.37}$$

$$\lambda(\mathbf{r}_{1,2}) \equiv \mu \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{1,2} \frac{m_p}{M}}}{m_e} + \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{1,2} \frac{m_e}{M}}}{m_p} \right). \tag{A.38}$$

Assim, podemos escrever este hamiltoniano como,

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left[ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} \left( \Lambda(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} + \lambda(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{\mu} \right) + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} \left( \Lambda(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{P}}_2}{M} + \lambda(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{\mu} \right) \right] + \\ & + \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left[ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} \left( \Lambda^*(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{P}}_1}{M} + \lambda^*(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{\mu} \right) + \right. \\ & \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} \left( \Lambda^*(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{P}}_2}{M} + \lambda^*(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{\mu} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

o qual os asteriscos indicam o termo complexo conjugado. Deste modo, demos o primeiro passo, descrevendo o hamiltoniano de interação em termos das coordenadas atômicas.

A fim de expressarmos o hamiltoniano anterior, de uma mais forma compacta, definiremos as seguintes expressões

$$\mathbf{G}^{(1)} \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \frac{\Lambda(\mathbf{r}_1)}{2M}, \quad (\text{A.40})$$

$$\hat{\mathbf{g}}^{(1)} \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \left( \Lambda(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{M} \right) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \left( \lambda(\mathbf{r}_1) \frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{\mu} \right), \quad (\text{A.41})$$

$$\mathbf{G}^{(2)} \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \frac{\Lambda(\mathbf{r}_2)}{2M}, \quad (\text{A.42})$$

$$\hat{\mathbf{g}}^{(2)} \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \left( \Lambda(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{M} \right) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}}{2}} \left( \lambda(\mathbf{r}_2) \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{\mu} \right), \quad (\text{A.43})$$

Assim, descreveremos o hamiltoniano (A.39), como

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left[ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{G}^{(1)} \hat{\mathbf{P}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{\mathbf{g}}^{(1)} \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{G}^{(2)} \hat{\mathbf{P}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{\mathbf{g}}^{(2)} \right] \\ & + \frac{e}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left[ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{G}^{*(1)} \hat{\mathbf{P}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{\mathbf{g}}^{*(1)} \right. \\ & \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{G}^{*(2)} \hat{\mathbf{P}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{\mathbf{g}}^{*(2)} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

ou preferivelmente

$$\hat{H}_I = \frac{e}{c} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[ \mathbf{G}^{(\alpha)} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{g}}^{(\alpha)} \right] + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[ \mathbf{G}^{*(\alpha)} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{g}}^{*(\alpha)} \right] \right\} \quad (\text{A.45})$$

sendo  $\alpha = 1, 2$ .

### A.3 Simplificação para o Hamiltoniano de Interação

Utilizando o hamiltoniano (A.45), consideraremos o centro de massa molecular com o referencial na origem, deste modo  $\mathbf{R} = 0$  o qual implica que  $\hat{\mathbf{P}} = 0$ , deste modo o hamiltoniano será escrito como:

$$\hat{H}_I = \frac{e}{c} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{g}}^{(\alpha)} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \hat{\mathbf{g}}^{*(\alpha)} \right]. \quad (\text{A.46})$$

Utilizando a expansão de dipolo ( $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\alpha} \approx 1$ ), uma vez que  $r_1$  e  $r_2 \ll 1$ , segue, de acordo com as Eqs. (A.37) e (A.38) que  $\Lambda(\mathbf{r}_\alpha) = 0$  e  $\lambda(\mathbf{r}_\alpha) = 1$ . Assim, de acordo com as Eqs. (A.41) e (A.43), temos

$$\hat{\mathbf{g}}^{(\alpha)} \equiv \frac{\hat{\mathbf{p}}_\alpha}{\mu},$$

Deste modo, o hamiltoniano (A.46) poderá ser reescrito como

$$\hat{H}_I = \frac{e}{c} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \left( \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \right) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \frac{\hat{\mathbf{p}}_\alpha}{\mu}. \quad (\text{A.47})$$

Aplicando a relação de completeza, podemos representar  $\hat{H}_I$ , como

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \sum_{l'} |l\rangle \langle l| \hat{H}_I |l'\rangle \langle l'| = \sum_{l'} |l'\rangle \langle l| \langle l'| \hat{H}_I |l\rangle \\ &= \sum_{l'} \langle l'| \hat{H}_I |l\rangle \sigma_{l'l}, \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

o qual  $\sigma_{l'l}$  é dado por

$$\sigma_{l'l} = |l'\rangle \langle l|$$

e  $\{|l\rangle\}$  é uma base de autoestados do operador  $\hat{H}_0$ , com  $\hat{H}_0 |l\rangle = E_l |l\rangle$ , o qual

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}_\alpha}{\mu} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \mathbf{r}_\alpha, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} \right] = \frac{1}{i\hbar} \left[ \mathbf{r}_\alpha, \hat{H}_0 \right].$$

Assim, descrevemos o hamiltoniano (A.47), como

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= \frac{e}{c} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle l' | \frac{\hat{\mathbf{p}}_\alpha}{\mu} | l \rangle \\ &= \frac{e}{c} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \frac{1}{i\hbar} \langle l' | [\hat{H}_0, \mathbf{r}_\alpha] | l \rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle l' | e\mathbf{r}_\alpha | l \rangle (E_l - E_{l'}) \\ &= i \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle l' | e\mathbf{r}_\alpha | l \rangle \omega_{ll'}\end{aligned}$$

sendo  $E_l - E_{l'} = \hbar\omega_{ll'}$ .

Podendo  $\omega_{ll'}$  assumir os seguintes valores:

$$\omega_{ll'} = \begin{cases} |\omega_{ll'}|, & \text{se } \omega_{ll'} \geq 0 \\ -|\omega_{ll'}|, & \text{se } \omega_{ll'} < 0, \end{cases}$$

nosso hamiltoniano poderá ser escrito em duas partes

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} \geq 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle l' | e\mathbf{r}_\alpha | l \rangle \omega_{ll'} \\ &\quad - i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} < 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} \sigma_{l'l} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle l' | e\mathbf{r}_\alpha | l \rangle |\omega_{ll'}|,\end{aligned}$$

trocando, para o segundo termo da direita da igualdade,  $l$  com  $l'$ , temos

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} \geq 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \underbrace{\sigma_{l'l} \langle l' | e\mathbf{r}_\alpha | l \rangle}_{\mathbf{d}_{\alpha, l'l}} |\omega_{ll'}| \\ &\quad - i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} > 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \underbrace{\sigma_{ll'} \langle l | e\mathbf{r}_\alpha | l' \rangle}_{\mathbf{d}_{\alpha, l'l}^*(\alpha)} |\omega_{ll'}|.\end{aligned}$$

Segue que

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} \geq 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} (\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l} |\omega_{ll'}| - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{ll'} \mathbf{d}_{\alpha, l'l}^* |\omega_{ll'}|) + \\ &\quad + i \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l \\ \omega_{ll'} > 0}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} (-\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{ll'} \mathbf{d}_{\alpha, l'l}^* |\omega_{ll'}| + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l} |\omega_{ll'}|).\end{aligned}$$

Trocando, novamente, para o segundo termo da direita da igualdade,  $l$  com  $l'$ , teremos

$$\hat{H}_I = i \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda} L^3}} |\omega_{l'l}| \left( \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l} - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l}^* \right).$$

Considerando que só os termos ressonantes contribuem ( $\omega_{l'l} \approx \omega_{\mathbf{k}, \lambda}$ ),

$$\hat{H}_I = i \sum_{\alpha, \mathbf{k}, \lambda, l', l} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2 \omega_{\mathbf{k}, \lambda}}{L^3}} \left( \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l} - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \sigma_{l'l} \mathbf{d}_{\alpha, l'l} \right),$$

e que  $\mathbf{d}_{\alpha, l'l} = \mathbf{d}_{\alpha, l'l'}$ , teremos

$$\hat{H}_I = -\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{d}}_1 - \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2, \quad (\text{A.49})$$

o sinal negativo, provém da carga do elétron e  $\hat{\mathbf{d}}_\alpha = (\sigma_{l'l} + \sigma_{l'l'}) \mathbf{d}_{\alpha, l'l}$ , como visto na Eq. (2.28). Este hamiltonino, Eq. (A.49) é o hamiltonino que representa a interação entre dois átomos e um campo de radiação eletromagnético quantizado, como representado na literatura.

## Apêndice B

### Dedução do hamiltoniano de interação entre o campo quântico de vácuo e o sistema de dois átomos

Para deduzirmos o hamiltoniano de interação entre o campo quântico de vácuo e o sistema de dois átomos (2.25), devemos inicialmente substituir a Eq. (2.23)

$$\hat{\mathbf{E}}_Q(\mathbf{R}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \right]$$

na Eq. (2.24)

$$\hat{H}_{V-A} = -\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{E}_Q(\hat{\mathbf{R}}_1, t) - \hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \mathbf{E}_Q(\hat{\mathbf{R}}_2, t),$$

no qual resultará na seguinte expressão expressão

$$\begin{aligned} \hat{H}_{V-A} = & -\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_1) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_1) \right] \\ & -\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_2) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Descrevendo  $\hat{\mathbf{R}}_1$  e  $\hat{\mathbf{R}}_2$  em função das coordenadas do centro de massa e relativa

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}_1 &= \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \\ \hat{\mathbf{R}}_2 &= \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2}, \end{aligned}$$

temos que o hamiltoniano (B.1) será escrito como,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{V-A} = & i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right. \\ & \left. - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right\} \cdot (-\hat{\mathbf{d}}_1) \\ & + i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right. \\ & \left. - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right\} \cdot (-\hat{\mathbf{d}}_2) \end{aligned}$$

podendo ser reescrito como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{V-A} = & i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \\ & \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \cdot \left( \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2} + \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \right) \right. \\ & + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \cdot \left( \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2} - \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \right) \\ & - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \cdot \left( \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2} + \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \right) \\ & \left. - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right\} \cdot \left( \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2} - \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \right). \end{aligned}$$

Reorganizando os termos, segue que

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{V-A} = & i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \\
 & \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right. \\
 & \left. - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right\} \\
 & \cdot \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \\
 & + i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \\
 & \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right. \\
 & \left. - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} - \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left[ -i\mathbf{k} \cdot \left( \hat{\mathbf{R}}_{CM} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \right\} \\
 & \cdot \frac{-\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2}.
 \end{aligned}$$

Separando os termos do exponencial do centro de massa e da coordenada relativa,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{V-A} = & -i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left( i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) \right] \\
 & \left[ \exp \left( i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) + \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \cdot \frac{\hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2}{2} \\
 & - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right] + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) \right] \\
 & \left[ \exp \left( i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) - \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \right] \cdot \frac{\hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2}{2i}.
 \end{aligned}$$

chegamos à expressão para o hamiltoniano (2.25),

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{V-A} = & -i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \cos \left( i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \\
 & \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left( i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) \right] \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left( \hat{\mathbf{d}}_1 + \hat{\mathbf{d}}_2 \right) \\
 & - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \sin \left( i\mathbf{k} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{2} \right) \\
 & \left[ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \exp \left[ i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right] + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t) \exp \left( -i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{CM} \right) \right] \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \left( \hat{\mathbf{d}}_1 - \hat{\mathbf{d}}_2 \right).
 \end{aligned}$$



## Apêndice C

### As equações de população e coerências.

A seguir calcularemos as expressões que descrevem as populações e coerências dadas pelas Eqs. (2.34)-(2.37). Para a primeira equação,

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \hat{H} \right],$$

segue com auxílio do hamiltoniano (2.33) que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \iint d^3 r' d^3 p' \frac{\mathbf{p}'}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \right. \\ &+ \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \iint d^3 r' d^3 p' V_1(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{S} \hat{S}^\dagger \right] \\ &+ \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \iint d^3 r' d^3 p' V_2(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\ &+ \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \right] \\ &- \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \frac{\hbar}{2} \Omega \left( e^{i\omega t} \hat{S} + e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right) \right] \\ &\left. + \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger \right) \right] \right\}. \quad (\text{C.1}) \end{aligned}$$

O passo seguinte será calcularmos cada um dos comutadores presentes na expressão acima. Mas antes, faz-se necessário calcularmos  $[\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}')]$ , para isso utilizaremos a definição para o operador de Wigner (2.10), ao qual é descrita a seguir

$$\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 s \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right| \exp \left[ -i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s}}{\hbar} \right]. \quad (\text{C.2})$$

Assim

$$\begin{aligned}
 \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') &= \int \int d^3s d^3s' \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \left| \mathbf{r}' - \frac{\mathbf{s}'}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} \right| \right. \\
 &\quad \left. \exp \left[ -i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{p}' \cdot \mathbf{s}'}{\hbar} \right] \right. \\
 &= \int \int d^3s d^3s' \delta \left( \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} - \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} \right) \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} \right| \\
 &\quad \exp \left[ -i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{p}' \cdot \mathbf{s}'}{\hbar} \right].
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

Utilizando a Eq. (2.11)

$$\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right| = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{s}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

e fazendo a seguinte mudança de variáveis,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2} &= \mathbf{y}, \\
 \mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2} &= \mathbf{z},
 \end{aligned}$$

temos

$$|\mathbf{y}\rangle \langle \mathbf{z}| = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{z} - \mathbf{y}) \right] \hat{f} \left( \frac{\mathbf{z} + \mathbf{y}}{2}, \mathbf{p} \right)$$

que equivale a

$$\left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} \right| = \int d^3q \exp \left[ i \frac{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} - \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2})}{\hbar} \right] \hat{f} \left( \frac{\mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} + \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}}{2}, \mathbf{q} \right). \tag{C.4}$$

Aplicando (C.4) em (C.3), temos

$$\begin{aligned}
& \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int \int d^3s d^3s' \delta\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} - \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2}\right) \left| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right\rangle \left\langle \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} \right| \\
& \quad \exp\left[-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{p}' \cdot \mathbf{s}'}{\hbar}\right] \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int \int d^3s d^3s' \delta\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} - \mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2}\right) \\
& \quad \int d^3q \exp\left[i \frac{\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} - \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2}\right)}{\hbar}\right] \exp\left[-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} + \mathbf{p}' \cdot \mathbf{s}'}{\hbar}\right] \\
& \quad \hat{f}\left(\frac{\mathbf{r}' + \frac{\mathbf{s}'}{2} + \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}}{2}, \mathbf{q}\right) \\
&= \frac{2^3}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3s \int d^3q \exp\left[i \frac{\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{r}' + \left(\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}\right) - \mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2}\right)}{\hbar}\right] \\
& \quad \exp\left[-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} + 2\mathbf{p}' \cdot \left(\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}\right)}{\hbar}\right] \hat{f}\left(\frac{\mathbf{r}' + \left(\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}\right) + \mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2}}{2}, \mathbf{q}\right) \\
&= \frac{2^3}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3s \int d^3q \exp\left[i \frac{2(\mathbf{q} - \mathbf{p}') \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \mathbf{s} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}')}{\hbar}\right] \hat{f}\left(\mathbf{r}' - \frac{\mathbf{s}}{2}, \mathbf{q}\right) \\
&= \frac{2^6}{(2\pi\hbar)^6} \int_{+\infty}^{-\infty} (-d^3r) \int d^3q \exp\left[i \frac{2(\mathbf{q} - \mathbf{p}') \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - 2(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}')}{\hbar}\right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \\
&= \frac{1}{(\pi\hbar)^6} \int d^3r \int d^3q \exp\left[-2i \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}') - (\mathbf{q} - \mathbf{p}') \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{\hbar}\right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{q}).
\end{aligned}$$

Assim, segue que

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^6} \int d^3\bar{r} \int d^3\bar{p} \exp\left[-2i \frac{(\mathbf{r}' - \bar{\mathbf{r}}) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}') - (\bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}') \cdot (\mathbf{r}' - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar}\right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) + c.c.
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Tendo em mãos o comutador  $\left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right]$ , calcularemos a seguir os comutadores presentes na Eq. (C.1).

## C.1 Comutadores

### C.1.1 • Momentum:

O primeiro comutador a calcularmos, é com relação ao *momentum*, para isso utilizaremos a Eq. (C.5)

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \iint d^3 r' d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \hat{S} \hat{S}^\dagger \iint d^3 r' d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(\pi\hbar)^6} \int \int d^3 \bar{r}' d^3 \bar{p}' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \\
&\quad \int d^3 \bar{r} \int d^3 \bar{p} \exp \left[ -\frac{2i(\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + \mathbf{r}' \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) - \bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})}{\hbar} \right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar} \frac{(\pi\hbar)^3}{(\pi\hbar)^6} \int d^3 \bar{r} \int d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \\
&\quad \int d^3 \bar{p} \delta(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \exp \left[ -\frac{2i(\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) - \bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})}{\hbar} \right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(\pi\hbar)^3} \int d^3 \bar{r} \int d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar} \right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{(\pi\hbar)^3} \int d^3 \bar{r} \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar} \right] \int d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r})}{\hbar} \right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) + c.c.
\end{aligned}$$

Calculando o termo

$$\begin{aligned}
\int d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r})}{\hbar} \right] &= \left( -\frac{\hbar^2}{8\mu} \right) \nabla^2 \int d^3 p' \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r})}{\hbar} \right] \\
&= \left( -\frac{\hbar^2}{8\mu} \right) (\pi\hbar)^3 \nabla^2 \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}),
\end{aligned}$$

teremos que

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \iint d^3 r' d^3 p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{8\mu} \right) \int d^3 \bar{r} \exp \left[ -\frac{2i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})) \right] \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \nabla^2 \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + c.c. \\
&= \left( i \frac{\hbar}{8\mu} \right) \hat{S} \hat{S}^\dagger \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int d^3 \bar{r} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \exp \left( -2i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} \right) \cdot \int d^3 \bar{r} \exp \left( 2i \frac{\mathbf{p} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{\hbar} \right) \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \right\} + c.c.
\end{aligned}$$

Sendo

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) = -\frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}} f(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}),$$

temos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{S}\hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \iint d^3r' d^3p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\ &= i \frac{\hbar}{8\mu} \hat{S}\hat{S}^\dagger \left\{ -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int d^3\bar{r} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \exp \left[ -2i \frac{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar} \right] \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}} \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \exp \left( -2i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} \right) \cdot \int d^3\bar{r} \exp \left( 2i \frac{\mathbf{p} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{\hbar} \right) \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}} \delta(\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \right\} + c.c., \end{aligned}$$

temos também que

$$\int d^3r f(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}_0).$$

Assim,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}\hat{S}^\dagger, \iint d^3r' d^3p' \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu} \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\ &= i \frac{\hbar}{8\mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}} \left[ \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \exp \left( -2i \frac{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}{\hbar} \right) \right]_{\bar{\mathbf{r}}=\mathbf{r}} \right. \\ & \quad \left. - \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \exp \left( -2i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}} \left[ \exp \left( 2i \frac{\mathbf{p} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{\hbar} \right) \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \right]_{\bar{\mathbf{r}}=\mathbf{r}} \right] \right\} \hat{S}\hat{S}^\dagger + c.c. \\ &= i \frac{\hbar}{8\mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + 2i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right] - \left[ -2i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \left( 2i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \right) \right] \right\} \hat{S}\hat{S}^\dagger \\ & \quad + c.c. \\ &= i \frac{\hbar}{8\mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + 2i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right] - \left[ 4 \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - 2i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \right] \right\} \hat{S}\hat{S}^\dagger + c.c. \\ &= i \frac{\hbar}{8\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + 4i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - 4 \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \right\} \hat{S}\hat{S}^\dagger \\ & \quad - i \frac{\hbar}{8\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - 4i \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - 4 \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{p}) \right\} \hat{S}\hat{S}^\dagger \\ &= -\frac{\hbar \mathbf{p}}{\mu \hbar} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}\hat{S}^\dagger. \end{aligned}$$

Para as demais equações (2.35), (2.36) e (2.37), o cálculo segue com o mesmo procedimento.

## C.1.2 •Potenciais:

O segundo comutador a calcularmos é em relação aos potenciais. Assim,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \iint d^3r' d^3p' V_1(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \iint d^3r' d^3p' V_1(\mathbf{r}') \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^6} \iint d^3\bar{r} d^3\bar{p} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) \iint d^3r' d^3p' e^{-\frac{2i}{\hbar}[\mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + \mathbf{r}' \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) - \bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r}]} + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^6} \int \int d^3\bar{r} d^3\bar{p} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) e^{-\frac{2i}{\hbar}(-\bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})} \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{-\frac{2i}{\hbar} \mathbf{r}' \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \int d^3p' e^{-\frac{2i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot (\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r})} \\
&\quad + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^6} \int \int d^3\bar{r} d^3\bar{p} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) e^{-\frac{2i}{\hbar}(-\bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})} \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{-\frac{2i}{\hbar} \mathbf{r}' \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \delta(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) (\pi\hbar)^3 + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^3} \int \int d^3\bar{r} d^3\bar{p} \hat{f}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) \delta(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) e^{-\frac{2i}{\hbar}(-\bar{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} + \bar{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r})} \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{-\frac{2i}{\hbar} \mathbf{r}' \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} + c.c. \\
&= \frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^3} \left\{ \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{-\frac{2i}{\hbar}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right. \\
&\quad \left. - \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{\frac{2i}{\hbar}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right\} \\
&= -\frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^3} \left\{ \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{\frac{2i}{\hbar}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right. \\
&\quad \left. - \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \int d^3r' V_1(\mathbf{r}') e^{-\frac{2i}{\hbar}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right\}.
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Para a primeira parte da equação anterior substituiremos  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}$  e para a segunda parte  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}$ , desta forma descreveremos esta equação como

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \iint d^3r' d^3p' V_1(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \right] \\
&= -\frac{1}{i\hbar(\pi\hbar)^3} \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(-d^3K)}{2^3} V_1\left(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right. \\
&\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(d^3K)}{2^3} V_1\left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}'\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right\} \\
&= -\frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d^3K \left[ V_1\left(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}\right) - V_1\left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}'\right) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})} \right\} \\
&= \int d^3\bar{p} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) J_1(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}),
\end{aligned}$$

o qual

$$J_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3U \left[ V_1\left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}\right) - V_1\left(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}\right) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{U}}, \tag{C.7}$$

e

$$\begin{aligned}
& \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \iint d^3 r' d^3 p' V_2(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\
&= \iint d^3 r' d^3 p' V_2(\mathbf{r}') \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger, \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\
&= \iint d^3 r' d^3 p' V_2(\mathbf{r}') \left[ \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{S} \hat{S}^\dagger \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{f}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} \hat{S} \hat{S}^\dagger \right] = 0.
\end{aligned}$$

Calculado estes comutadores, descrevemos a Eq. (2.34) como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger &= -\frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger \\
&+ \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) J_1(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} \hat{S}^\dagger \\
&- \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger \right).
\end{aligned} \tag{C.8}$$

Para as equações (2.35)-(2.37) utilizamos o mesmo procedimento com relação ao cálculo dos comutadores, obtendo

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} &= -\frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} \\
&+ \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) J_2(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger \hat{S} \\
&+ \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger \right),
\end{aligned} \tag{C.9}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} &= -\frac{\mathbf{p}}{\mu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \\
&- \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_1(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S} \\
&+ \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_2(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} \\
&+ \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right),
\end{aligned} \tag{C.10}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= -\frac{\mathbf{p}}{\mu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \\
&+ \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_1(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger \\
&- \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_2(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \\
&- \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger,
\end{aligned} \tag{C.11}$$

com

$$J_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \equiv \frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 U \left[ V_2(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}) - V_2(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot \mathbf{p}} \tag{C.12}$$

e

$$R_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int d^3 U V_{1,2} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot \mathbf{p}}. \tag{C.13}$$

Tendo em vista que

$$e^{i\omega t} \frac{\partial}{\partial t} \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{i\omega t} \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right) - i\omega \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \tag{C.14}$$

e

$$e^{-i\omega t} \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right) + i\omega \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{-i\omega t}, \tag{C.15}$$

reescrevemos (C.10) e (C.11) como

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} &= i\Delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
&- \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
&+ \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
&+ \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) e^{i\omega t},
\end{aligned} \tag{C.16}$$



$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} &= -i\Delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
&+ \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
&- \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
&- \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega t},
\end{aligned} \tag{C.17}$$

sendo  $\Delta$ , denominado *detuning*, descrito de forma detalhada no apêndice D.

Tendo as Eqs. (C.8), (C.9), (C.16) e (C.17), o passo seguinte será calcularmos as integrais presentes nestas equações. Para isso, expandiremos inicialmente os termos dos potenciais em série de Taylor, truncado-a para a primeira ordem,

$$V_{1,2}(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}) \approx V_{1,2}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}), \tag{C.18}$$

$$V_{1,2}(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}) \approx V_{1,2}(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) \tag{C.19}$$

e aplicaremos nas definições (C.7), (C.12) e (C.13), de modo que

$$\begin{aligned}
J_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{2}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3U \left[ \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot \mathbf{p}} \\
&= \nabla_{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{p}) \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{C.20}$$

$$\begin{aligned}
R_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3S \left[ V_{1,2}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{U} \cdot \mathbf{p}} \\
&= \delta(\mathbf{p}) \frac{V_{1,2}(\mathbf{r})}{i\hbar} + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{p}) \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{C.21}$$

Assim, as Eqs. (C.8), (C.9), (C.16) e (C.17) serão reescritas como

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_g(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger &= -\frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger),
\end{aligned} \tag{C.22}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_e(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} &= \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] \\
&- \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger)
\end{aligned} \tag{C.23}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} &= i \left( \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
&+ \left[ \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \right] \cdot \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
&+ \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) e^{i\omega t},
\end{aligned} \tag{C.24}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} &= -i \left[ \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
&+ \left[ \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \right] \cdot \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
&- \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\
&+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) e^{-i\omega t} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger.
\end{aligned} \tag{C.25}$$

Como está abordado no apêndice D, estamos considerando que  $V_{1,2}(\mathbf{r}) = V_{g,e}(\mathbf{r}) + E_{g,e}$ , sendo  $E_{g,e}$  constantes.

Deduzidas as equações acima, o passo seguinte é eliminarmos os operadores de campo eletromagnético ( $\hat{a}$  e  $\hat{a}^\dagger$ ) que aparecem associados aos operadores de excitação ( $\hat{S}^\dagger$ ) e decaimentos ( $\hat{S}$ ) atômicos, através da aproximação de Weisskopf-Wigner [29, 30] (o cálculo desta aproximação está no apêndice E). E a fim de obtermos as Eqs. (2.34)-(2.37) expressarmos os operadores em termos do valor médio ( $\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger \rangle \equiv \rho_{11}$ ,  $\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger \hat{S} \rangle \equiv \rho_{22}$ ,  $\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \rangle \equiv \rho_{12}$  e  $\langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \rangle \equiv \rho_{21}$ ).

Uma relevante observação à ser feita é com relação a expansão dos potenciais (C.18) e (C.19). Caso resolvessemos truncar a expansão com uma ordem maior, como é mostrado a seguir,

$$\begin{aligned}
V_{1,2}(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U}) &\approx V_{1,2}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{U}^2}{4} \cdot \nabla^2 V_{1,2}(\mathbf{r}) \\
V_{1,2}(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{U}) &\approx V_{1,2}(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{U}}{2} \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{U}^2}{4} \cdot \nabla^2 V_{1,2}(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

a Eq. (C.21) apresentaria um termo a mais:

$$R_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p}) \frac{V_{1,2}(\mathbf{r})}{i\hbar} + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{p}) \cdot \nabla V_{1,2}(\mathbf{r}) - i\hbar \frac{1}{8} \nabla_{\mathbf{p}}^2 \delta(\mathbf{p}) \cdot \nabla^2 V_{1,2}(\mathbf{r}).$$

Conseqüentemente, as Eqs. (C.24) e (C.25) também apresentariam mais um termo, conforme é mostrado a seguir, ao utilizarmos a Eq. (C.24),

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{S} e^{i\omega t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= i \left[ \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right. \\ &\quad \left. + \hbar \frac{1}{8} (\nabla^2 V_g(\mathbf{r}) - \nabla^2 V_e(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) \right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &\quad + \frac{i}{2} \Omega [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega t} (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \end{aligned}$$

## Apêndice D

### A presença do *detuning* nas equações de movimento

Apresentaremos, a seguir, os cálculos que nos levam ao aparecimento do termo do *detuning*, presente inicialmente nas Eqs. (2.40) e (2.41). Para tal vamos valer das Eqs. (C.14) e (C.15) reescrevendo as Eqs. (C.10) e (C.11), como

$$\begin{aligned}
 & \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\
 = & i\omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} - \hat{S} e^{i\omega t} \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_1(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \\
 & + \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_2(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} + \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger), \tag{D.1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
 = & -i\omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} + \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_1(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
 & - \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_2(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}} - \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\
 & - \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega t} \tag{D.2}
 \end{aligned}$$

Como visto no apêndice anterior, através da Eq. (C.21)

$$R_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{i\hbar (2\pi\hbar)^3} \int d^3 U V_{1,2} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{U} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{U}}.$$

Temos também que os potenciais, podem ser escritos como

$$V_1(\mathbf{r}) = V_g(\mathbf{r}) + E_g$$

e

$$V_2(\mathbf{r}) = V_e(\mathbf{r}) + E_e,$$

o qual

$$V_{g,e}(|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) = 0.$$

No apêndice seguinte, poderemos ver esta transformação de uma forma mais detalhada. Assim,

$$\begin{aligned} R_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int d^3U \left[ V_{e,g} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U} \right) + E_{g,e} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{U}} \\ &= \underbrace{\frac{1}{i\hbar(2\pi\hbar)^3} \int d^3U \left[ V_{e,g} \left( \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{U} \right) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{U}}}_{R_{g,e}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} + \frac{E_{g,e}}{i\hbar} \delta(\mathbf{p}), \end{aligned}$$

A Eq. (D.1), poderá ser escrita como

$$\begin{aligned} &\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &= i\omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &\quad - \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} - \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \frac{E_g}{i\hbar} \delta(\mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &\quad + \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} + \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) \frac{E_e}{i\hbar} \delta(\mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &\quad + \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right), \end{aligned}$$

ou por outra

$$\begin{aligned} &\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &= i\omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} - \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} - \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \frac{E_g}{i\hbar} \\ &\quad + \int d^3\bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} + \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \frac{E_e}{i\hbar} \\ &\quad + \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right), \end{aligned}$$

sendo  $i \frac{E_g - E_e}{\hbar} = -i\omega_0$ , podemos somá-lo ao termo  $i\omega$  que aparece após a igualdade,

$$i\omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} - i\omega_0 \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} = i\Delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t},$$

o qual chamamos  $\Delta$  de *detuning*, ou seja, a diferença entre a frequência do associada aos operadores atômicos e a frequência entre os estados, em sua parte

assintótica. Deste modo, a equação de movimento, em questão, será escrita como

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ = & i\Delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} - \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ & + \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S} e^{i\omega t} + \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] \\ & + \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\omega t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger). \end{aligned}$$

Para a Eq. (D.2), o procedimento utilizado será o mesmo, que implicará na seguinte equação,

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\ = & -i\Delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} + \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_g(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \\ & - \int d^3 \bar{\mathbf{p}} \hat{f}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{p}}) R_e(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} - \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}] \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot (\hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger) \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

Assim, demonstramos como se dá o aparecimento de *detuning* presente nas Eqs. (2.40) e (2.41).

## Apêndice E

### Eliminação dos operadores de campo das equações de população e coerência

Para eliminarmos os operadores de campo, presentes nas Eqs. (2.38)-(2.41), utilizaremos o hamiltoniano (2.32), reescrito a seguir, e a equação de movimento de Heisenberg para o operador de campo  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$  ( $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} = \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(t)$  ( $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t)$ ) e para os operadores de excitação (desexcitação) atômicos  $\hat{S}^\dagger$  ( $\hat{S}$ ) =  $\hat{S}^\dagger(t)$  ( $\hat{S}(t)$ ). Deste modo segue,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V_1(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S} \hat{S}^\dagger + V_2(\hat{\mathbf{r}}) \hat{S}^\dagger \hat{S} + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} - \frac{\hbar}{2} [\Omega \hat{S} e^{i\omega t} + \Omega \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t}] + i\hbar \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} (-\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S}^\dagger + \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger),$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}, \hat{H}] \\ &= -i\omega_{\mathbf{k},\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S}, \end{aligned}$$

assim, podemos facilmente verificar que

$$\frac{d}{dt} (\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\omega t}) = i(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) e^{i\omega t} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} + g_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\omega t} \hat{S}. \quad (\text{E.1})$$

Segue, para o operador de criação de um fóton,  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger = \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(t)$ ,

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger, \hat{H}] \\ &= i\omega_{\mathbf{k},\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S}^\dagger, \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} (\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger e^{-i\omega t}) = -i(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) e^{-i\omega t} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + g_{\mathbf{k},\lambda} e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger. \quad (\text{E.2})$$

Para o operador de decaimento atômico

$$\begin{aligned}\hat{S} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{S}, \hat{H}] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ (V_1(\hat{\mathbf{r}}) - V_2(\hat{\mathbf{r}})) \hat{S} + \frac{\hbar\Omega}{2} (\hat{S}\hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger\hat{S}) e^{-i\omega t} - i\hbar \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} (\hat{S}\hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger\hat{S}) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \right].\end{aligned}$$

De acordo com a figura (E.1), podemos observar que a diferença de energia  $\hbar\Delta(R)$  entre o estado excitado e a energia do laser equivale a

$$\begin{aligned}\hbar\Delta(R) &= V_g(R) - V_e(R) + \hbar\Delta \\ &= V_g(R) - V_e(R) - \hbar \left( \frac{E_e - E_g}{\hbar} \right) + \hbar\omega \\ &= V_g(R) - V_e(R) - (\hbar\omega_0 - \hbar\omega) \\ &= \hbar\omega - \hbar\omega_0 + [V_e(R) - V_g(R)],\end{aligned}\tag{E.3}$$

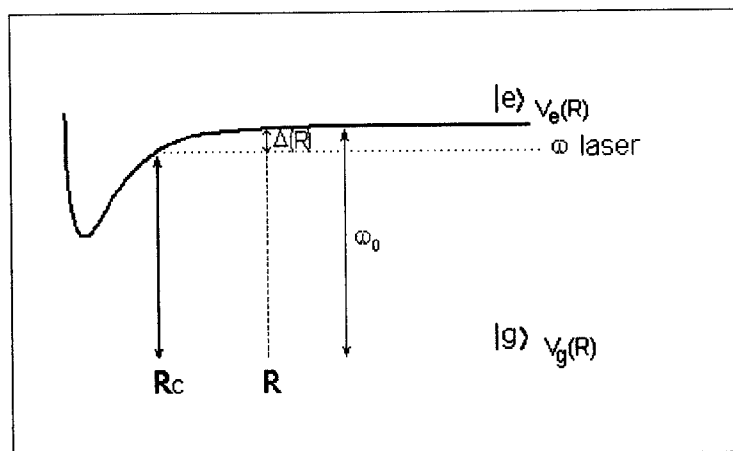


Figura E.1: Gráfico ilustrando as diferenças de energia.

sendo  $R_c$ , o ponto de Condon,  $V_g(R)$  e  $V_e(R)$  correspondem aos potenciais para o sistema, no estado fundamental e excitado, respectivamente, e  $\Delta(R)$  é definido como  $< 0$ . Semelhante ao caso dos operadores de campo, segue que

$$\frac{d}{dt} \left( e^{i\omega t} \hat{S} \right) = i\Delta(R) \hat{S} e^{i\omega t} - \left( \frac{i\Omega}{2} (\hat{S}\hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger\hat{S}) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} (\hat{S}\hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger\hat{S}) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\omega t} \right).\tag{E.4}$$

Conseqüentemente

$$\frac{d}{dt} \left( e^{i\omega t} \hat{S}^\dagger \right) = -i\Delta(R) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} + \left( \frac{i\Omega}{2} (\hat{S}^\dagger\hat{S} - \hat{S}\hat{S}^\dagger) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} (\hat{S}^\dagger\hat{S} - \hat{S}\hat{S}^\dagger) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger e^{-i\omega t} \right).\tag{E.5}$$



Fazendo a seguinte mudança de variáveis,

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} = e^{i\omega t} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \quad (\text{E.6})$$

$$\hat{\sigma} = e^{i\omega t} \hat{S}, \quad (\text{E.7})$$

temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ e^{-i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} \right] &= g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{\sigma}^{-i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} \\ \frac{d}{dt} \left[ e^{-i\Delta(R)t} \hat{\sigma} \right] &= -i \left( \frac{\Omega}{2} - i \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} \right) (\hat{\sigma} \hat{\sigma}^\dagger - \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma}) e^{-i\Delta(R)t}, \end{aligned}$$

que ao integrarmos resulta em,

$$e^{-i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(t) = e^{-i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t'} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(t') + \int_{t'}^t g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{\sigma}(t'') e^{-i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t''} dt'' \quad (\text{E.8})$$

$$e^{-i\Delta(R)t''} \hat{\sigma}(t'') = e^{-i\Delta(R)t} \hat{\sigma}(t) - i \int_t^{t''} \left( \frac{\Omega}{2} - i \sum_{\mathbf{k},\lambda} g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} \right) (\hat{\sigma} \hat{\sigma}^\dagger - \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma}) e^{-i\Delta(R)t} dt''' \quad (\text{E.9})$$

Temos que para um pequeno intervalo de tempo, o período de  $\Omega$ , é grande, não causando uma grande perturbação, ou seja  $\Omega t \ll 1$ ; sendo  $g_{\mathbf{k},\lambda} \propto \frac{1}{\sqrt{V}}$ , mas para todos os modos de  $\mathbf{k}$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $g_{\mathbf{k},\lambda} \rightarrow 0$ , desta forma a Eq. (E.9), poderá ser escrita como

$$\hat{\sigma}(t'') = e^{i(t''-t)} \hat{\sigma}(t).$$

Substituindo essa nova equação em (E.8), temos para  $t' \rightarrow 0$ ,

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(t) = \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{\sigma}(t) \int_0^t e^{i[\Delta(R)-(\omega-\omega_{\mathbf{k}})](t''-t)} dt'',$$

considerando  $t \gg \frac{1}{\Omega}$ ;  $t \rightarrow \infty$ , portanto

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(t) = \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{i(\omega-\omega_{\mathbf{k}})t} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{\sigma}(t) \int_0^\infty e^{i[\Delta(R)-(\omega-\omega_{\mathbf{k}})](t''-t)} dt'',$$

fazendo as substituições (E.6) e (E.7), temos

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) &= \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S} \int_0^\infty e^{i[\Delta(R)-(\omega-\omega_{\mathbf{k}})](t''-t)} dt'' \\ &= \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S} \left[ \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)) - iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

segue para  $\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(t)$ , o mesmo procedimento, o qual

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(t) = \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger(0) e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} + g_{\mathbf{k},\lambda} \hat{S}^\dagger \left[ \pi \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R)) + iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right]. \quad (\text{E.11})$$

Sustituindo as Eqs. (E.10) e (E.11), nas Eqs. (C.22)-(C.25), teremos os seguintes resultados,

$$\begin{aligned}
 & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_g(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \hat{S}^\dagger \\
 = & -\frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] + \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} \left\{ \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(0) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right\} \right. \\
 & \left. + g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S}^\dagger \left[ \pi \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R)) + iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right] \right\} \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + g_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{S} \left[ \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)) - iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right] \right\} \\
 & \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger.
 \end{aligned}$$

Trabalhando com os termos da equação acima temos

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left\langle \hat{S} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(0) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right\rangle = 0,$$

o qual, não contribui com o valor esperado a ser tomado no final dos cálculos que produzem as equações acopladas, o mesmo vale para o termo complexo conjugado. Calculando o termo

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^2 [\pi \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R))] \\
 = & \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar V} (\vec{\mu}_M \cdot \vec{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 [\pi \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R))] \\
 = & \pi \frac{2\pi}{\hbar V} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda=1}^2 \int d^3k (\vec{\mu}_M \cdot \vec{\epsilon}_{\mathbf{k}, \lambda})^2 \omega_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R)) \\
 = & \frac{1}{\hbar 4\pi} |\vec{\mu}_M|^2 \int_0^\infty k^2 \omega_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R)) dk \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 = & \frac{1}{\hbar 4\pi} \frac{4}{3} 2\pi |\vec{\mu}_M|^2 \int_0^\infty \frac{\omega_{\mathbf{k}}^3}{c^3} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Delta(R)) d\omega_{\mathbf{k}} \\
 = & \frac{2}{3\hbar c^3} |\vec{\mu}_M|^2 (\omega - \Delta(R))^3 \\
 = & \frac{\Gamma}{2}.
 \end{aligned} \tag{E.12}$$

Sendo assim,

$$\begin{aligned}
 & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_e(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) \left\langle \hat{S}^\dagger \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right\rangle \\
 = & \left\langle \frac{i}{2} \Omega \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \hat{S}^\dagger \hat{S} \dot{\hat{f}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \Gamma \right\rangle,
 \end{aligned}$$

do mesmo modo para a Eq.(C.22), temos

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \nabla V_g(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) \langle \hat{S} \hat{S}^\dagger \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle \\ &= \left\langle -\frac{i}{2} \Omega \left[ e^{i\omega t} \hat{S} - e^{-i\omega t} \hat{S}^\dagger \right] \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \hat{S}^\dagger \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \Gamma \right\rangle, \end{aligned}$$

segue para a Eq.(C.24),

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \vec{\nabla} \right] \langle \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \rangle &= \left\langle i \left( \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \right. \\ &+ \left[ \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \right] \cdot \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \\ &+ \frac{i}{2} \Omega \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[ \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right] \\ &+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left\langle \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) \right\rangle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) e^{i\omega t} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^2 \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \\ &\left. \left\{ \hat{S} \left[ \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)) - iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right] \right\} \right\rangle \end{aligned}$$

trabalhando com os termos, temos que

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda} \left\langle \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) e^{i\omega t} \right\rangle = 0,$$

como visto anteriormente,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^2 \left( \hat{S}^\dagger \hat{S} - \hat{S} \hat{S}^\dagger \right) \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \left\{ \hat{S} \left[ \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)) - \right. \right. \\ & \left. \left. iP \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right) \right] \right\} \\ &= - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^2 \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \pi \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)) \\ & \quad + i \hat{S} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} g_{\mathbf{k}, \lambda}^2 P \left( \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}} - \omega + \Delta(R)} \right), \end{aligned}$$

este último termo dá origem ao *Lamb-Shift* [46, 48, 49], unindo-se ao primeiro termo da Eq. (C.24),

$$i \Delta e^{i\omega t} \hat{S} \tilde{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

assim

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \rangle \\ &= i \left( \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right) \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \rangle + \left[ \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \right] \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \rangle + \\ & \quad + \frac{i}{2} \Omega \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left( \hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S} \right) \rangle - \frac{\Gamma}{2} \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S} e^{i\omega t} \rangle, \end{aligned} \tag{E.13}$$

para o termo complexo conjugado, Eq. (C.25), temos

$$\begin{aligned}
 & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \rangle \\
 = & -i \left( \Delta + \frac{V_g(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r})}{\hbar} \right) \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \rangle + \left[ \frac{\nabla V_g(\mathbf{r}) + \nabla V_e(\mathbf{r})}{2} \right] \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \rangle \\
 & - \frac{i}{2} \Omega \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) (\hat{S} \hat{S}^\dagger - \hat{S}^\dagger \hat{S}) \rangle + \frac{\Gamma}{2} \langle \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \hat{S}^\dagger e^{-i\omega t} \rangle. \tag{E.14}
 \end{aligned}$$

Temos então, as equações de população e coerência, livre dos operadores de campo eletromagnético quântico.

## Apêndice F

### Atividade Óptica

Atividade óptica é a propriedade que certos materiais possuem de rodar o plano de polarização de um feixe de luz linearmente polarizada, como indicado na figura F.1. O ângulo de rotação  $\theta$  do plano de polarização depende da distância  $d$  percorrida pela luz no meio e de uma característica intrínseca desse material, chamada de *poder rotatório*. Costuma-se definir o poder rotatório específico como sendo o ângulo rodado por unidade de comprimento. Olhando para a direção  $z > 0$ , se a luz rodar para a direita o material é chamado de destro-rotatório e se rodar para a esquerda, levo-rotatório. Alguns exemplos de meios opticamente ativos são: quartzo cristalino (com a luz se propagando na direção do eixo óptico), clorato de sódio e alguns tipos de açúcares.

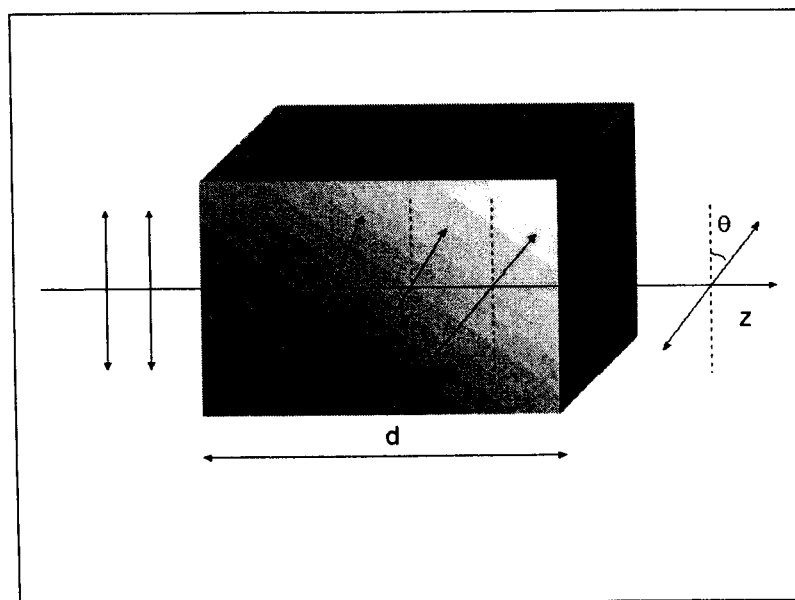


Figura F.1: Rotação do plano de polarização da luz devido à atividade óptica do meio.

## Apêndice G

### Obtenção de ondas circularmente polarizadas

Demonstraremos aqui como podemos obter, através da superposição de duas ondas polarizadas, duas ondas circularmente polarizadas. Seja  $\mathbf{E}_I$  uma onda incidente, propagando-se na direção  $z\hat{z}$ ,  $\mathbf{E}_R$  uma onda refletida, propagando-se na direção  $-z\hat{z}$  e  $\theta$ , o ângulo relativo entre essas duas ondas, de modo a obedecerem o sistema de coordenadas da figura G.1.

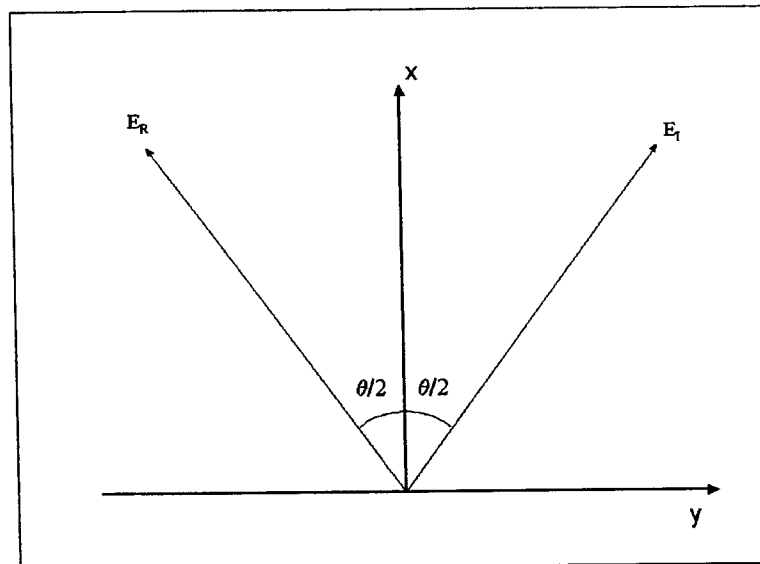


Figura G.1: Representação de dois campos em um sistema de coordenadas.

Sejam  $\mathbf{E}_I$  e  $\mathbf{E}_R$  descritos, respectivamente, por

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_I &= E_0 \left( \hat{x} \cos \frac{\theta}{2} + \hat{y} \sin \frac{\theta}{2} \right) \cos(k_z z - \omega t), \\ \mathbf{E}_R &= E_0 \left( \hat{x} \cos \frac{\theta}{2} - \hat{y} \sin \frac{\theta}{2} \right) \cos(-k_z z - \omega t).\end{aligned}$$

Somando os campos, temos

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{E}_I}{E_0} + \frac{\mathbf{E}_R}{E_0} &= \hat{\mathbf{x}} \cos \frac{\theta}{2} [\cos(k_z z - \omega t) + \cos(k_z z + \omega t)] + \\ &\quad \hat{\mathbf{y}} \sin \frac{\theta}{2} [\cos(k_z z - \omega t) - \cos(k_z z + \omega t)] \\ &= 2 \left( \cos \frac{\theta}{2} \cos k_z z \cos \omega t \right) \hat{\mathbf{x}} + 2 \left( \sin \frac{\theta}{2} \sin k_z z \sin \omega t \right) \hat{\mathbf{y}}. \end{aligned}$$

Seque que,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_I + \mathbf{E}_R &= \hat{\mathbf{x}} E_0 \cos \omega t \left( \cos \left( \frac{\theta}{2} + k_z z \right) + \cos \left( \frac{\theta}{2} - k_z z \right) \right) + \\ &\quad - \hat{\mathbf{y}} E_0 \sin \omega t \left( \cos \left( k_z z + \frac{\theta}{2} \right) - \cos \left( k_z z - \frac{\theta}{2} \right) \right), \end{aligned}$$

ou, por outra,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_I + \mathbf{E}_R &= E_0 \cos \left( \frac{\theta}{2} - k_z z \right) (\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t + \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t) \\ &\quad + E_0 \cos \left( \frac{\theta}{2} + k_z z \right) (\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t - \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t). \end{aligned}$$

Assim, obtemos duas ondas, uma circularmente polarizada à direita, descrita por

$$\sigma_+ = E_0 \cos \left( \frac{\theta}{2} - k_z z \right) (\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t + \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t),$$

e outra circularmente polarizada à esquerda, descrita por

$$\sigma_- = E_0 \cos \left( \frac{\theta}{2} + k_z z \right) (\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t - \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t).$$

Agora para calcularmos a distância entre os nós de  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ , tomemos o caso quando

$$\left( \frac{\theta}{2} - k_z z \right) = 0 \quad (\text{argumento do seno de } \sigma_+)$$

e

$$\left( \frac{\theta}{2} + k_z z' \right) = 0 \quad (\text{argumento do seno de } \sigma_-).$$

A distância será dada por  $|\Delta z| = |z' - z|$ ,

$$\begin{aligned} z &= \frac{\theta}{2} \frac{1}{k_z}, \\ z' &= -\frac{\theta}{2} \frac{1}{k_z}. \end{aligned}$$

Portanto,

$$|\Delta z| = \left| \frac{\theta}{2} \frac{1}{k_z} - \left( -\frac{\theta}{2} \frac{1}{k_z} \right) \right| = \frac{\theta}{k_z} = \frac{\theta \lambda}{2\pi},$$

pois  $k_z = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

## Apêndice H

### O potencial de confinamento de átomos

Para deduzirmos o potencial de confinamento dos átomos dado pelas Eqs. (4.1) e (4.2), partiremos do pressuposto de que o potencial de interação do momento de dipolo induzido por um campo é dado por [50],

$$U_{dip}(x) \propto \langle |E(x, t)|^2 \rangle_T,$$

o qual  $\langle \rangle_T$  denota a média temporal e  $E(r, t)$ , o campo elétrico que, em nosso caso, é representado por uma onda estacionária:

$$E(x, t) = \sin(kx) \cos(\omega t).$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle E^2(x, t) \rangle &= \langle \sin^2(kx) \cos^2(\omega t) \rangle_T \\ &= \frac{1}{2} \sin^2(kx). \end{aligned}$$

Como temos três feixes ortogonais entre si, teremos um potencial total do tipo

$$U(x, y, z) \propto \sin^2(kx) + \sin^2(ky) + \sin^2(kz),$$

ou, se preferirmos,

$$U(x, y, z) = U_o [\sin^2(kx) + \sin^2(ky) + \sin^2(kz)].$$

Assim, para  $kx, ky, kz \ll 1$ , o potencial acima se reduz a um potencial de oscilador harmônico isotrópico,

$$U(x, y, z) = U_o k^2 [x^2 + y^2 + z^2].$$



# Apêndice I

## A equação de Schrödinger em uma transformação galileana

Sendo a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (\text{I.1})$$

e  $T$ , uma transformação responsável pela seguinte mudança nas coordenadas:

$$T : \begin{cases} x' = x(x, t) \\ t' = t(x, t) \end{cases} \iff T^{-1} : \begin{cases} x = x(x', t') \\ t = t(x', t') \end{cases},$$

poderemos descrever a função de onda como

$$\psi(x, t) = \psi(x(x', t'), t(x', t')) = \psi'(x', t').$$

Derivando com relação a  $t$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} \psi'(x', t') = \frac{\partial \psi'(x', t')}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{\partial \psi'(x', t')}{\partial t'} \frac{\partial t'}{\partial t}. \quad (\text{I.2})$$

Fazendo a seguinte transformação galileana:

$$\begin{aligned} x' &= x - v_0 t, \\ t' &= t, \end{aligned}$$

a Eq. (I.2) pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -v_0 \frac{\partial \psi'(x', t')}{\partial x'} + \frac{\partial \psi'(x', t')}{\partial t'} \quad (\text{I.3})$$

e a primeira e segunda derivadas espaciais são, respectivamente,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \psi'(x', t') = \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t') \frac{\partial x'}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t'} \psi'(x', t') \frac{\partial t'}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t'), \\
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t') = \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t') \frac{\partial x'}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t'} \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t') \frac{\partial t'}{\partial x} \\
 &= \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \psi'(x', t').
 \end{aligned}
 \tag{I.4}$$

Substituindo as Eqs. (I.3) e (I.4) na Eq. (I.1), temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \psi'(x', t') + V(x, t) \psi'(x', t') = i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial t'} - v_0 \frac{\partial}{\partial x'} \right] \psi'(x', t'). \tag{I.5}$$

Seja  $\bar{\psi}(x', t')$  a função de onda em um novo referencial,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \bar{\psi}(x', t') + \bar{V}(x', t') \bar{\psi}(x', t') = i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \bar{\psi}(x', t'),$$

o qual

$$\bar{V}(x', t') \equiv V(x(x', t'), t(x', t')) = V(x, t). \tag{I.6}$$

Definindo

$$\bar{\psi}(x', t') = e^{i\theta} \psi'(x', t'), \tag{I.7}$$

sendo

$$\theta = \theta(x', t') \equiv \alpha x' + \beta t'$$

temos,

$$\frac{\partial}{\partial t'} \bar{\psi}(x', t') = i\beta \bar{\psi}(x', t') + e^{i\theta} \frac{\partial}{\partial t'} \psi'(x', t'), \tag{I.8}$$

$$\frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') = i\alpha \bar{\psi}(x', t') + e^{i\theta} \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t')$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} \bar{\psi}(x', t') = -\alpha^2 \bar{\psi}(x', t') + 2i\alpha e^{i\theta} \frac{\partial}{\partial x'} \psi'(x', t') + e^{i\theta} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \psi'(x', t'). \tag{I.9}$$

Substituindo as Eqs. (I.8) e (I.9) na Eq. (I.5), temos

$$\begin{aligned}
 &-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ e^{-i\theta} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \bar{\psi}(x', t') + e^{-i\theta} \alpha^2 \bar{\psi}(x', t') - 2i\alpha e^{-i\theta} \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - 2\alpha^2 e^{-i\theta} \bar{\psi}(x', t') \right] \\
 &+ \bar{V}(x', t') \bar{\psi}(x', t') e^{-i\theta} \\
 &= i\hbar \left[ e^{-i\theta} \frac{\partial}{\partial t'} \bar{\psi}(x', t') - e^{-i\theta} i\beta \bar{\psi}(x', t') \right] - i\hbar v_0 \left[ e^{-i\theta} \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - e^{-i\theta} i\alpha \bar{\psi}(x', t') \right].
 \end{aligned}$$

Multiplicando a equação anterior por  $e^{i\theta}$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \bar{\psi}(x', t') + \alpha^2 \bar{\psi}(x', t') - 2i\alpha \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - 2\alpha^2 \bar{\psi}(x', t') \right] \\
 & + \bar{V}(x', t') \bar{\psi}(x', t') \\
 = & i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial t'} \bar{\psi}(x', t') - i\beta \bar{\psi}(x', t') \right] - i\hbar v_0 \left[ \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - i\alpha \bar{\psi}(x', t') \right].
 \end{aligned}$$

Reagrupando os termos:

$$\begin{aligned}
 & 2i\alpha \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - \underbrace{i\alpha \bar{\psi}(x', t')} \right) - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \bar{\psi}(x', t')} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \bar{\psi}(x', t')} \\
 & + \bar{V}(x', t') \bar{\psi}(x', t') \\
 = & \underline{i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \bar{\psi}(x', t')} + \underline{\hbar\beta \bar{\psi}(x', t')} - i\hbar v_0 \frac{\partial}{\partial x'} \bar{\psi}(x', t') - \underline{\hbar v_0 \alpha \bar{\psi}(x', t')},
 \end{aligned}$$

os termos sublinhados por “  ” correspondem à equação de Schrödinger. Para os termos sublinhados, por “  ” e para os não sublinhados, chegamos às seguintes relações, respectivamente,

$$\begin{aligned}
 \alpha^2 \frac{\hbar}{2m} &= \beta - \alpha v_0, \\
 \alpha &= -\frac{v_0 m}{\hbar}.
 \end{aligned}$$

Assim encontramos o valores de  $\alpha$  e  $\beta = -\frac{v_0^2 m}{2\hbar}$ , que, ao substituirmos na Eq. (I.7), nos dão

$$\begin{aligned}
 \bar{\psi}(x', t') &= e^{-i\frac{v_0 m}{\hbar} x' - i\frac{v_0^2 m}{2\hbar} t'} \psi'(x', t') \\
 &= e^{-i\frac{v_0 m}{\hbar} (x - v_0 t) - i\frac{v_0^2 m}{2\hbar} t} \psi(x, t).
 \end{aligned}$$

Para  $t = 0$ ,

$$\bar{\psi}(x', 0) = e^{-i v_0 \frac{m}{\hbar} x} \psi(x, 0).$$

Assim, chegamos à expressão para um pacote de ondas, levando em consideração o movimento relativo a um referencial.

## Apêndice J

### A equação de movimento da matriz de Wigner

Para deduzirmos a Eq. (5.6), recorreremos inicialmente a Eq. (5.5) com o intuito de calcularmos  $\frac{\partial}{\partial t}\mathbb{W}(x, p, t)$ , deste modo

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbb{W}(x, p, t) \equiv \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right), \quad (\text{J.1})$$

utilizando a Eq. (5.4), segue que

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) = \frac{\partial \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right)}{\partial t} \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right) + \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right) \frac{\partial \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right)}{\partial t},$$

com o auxílio da Eq. (5.1), temos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \\ &= \frac{\partial \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right)}{\partial t} \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right) + \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right) \frac{\partial \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right)}{\partial t} \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right) - \mathbb{V}\left(x + \frac{s}{2}\right) \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right) \right] \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right) \\ & \quad - \frac{i}{\hbar} \mathbb{F}\left(x + \frac{s}{2}, t\right) \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right) - \mathbb{F}^\dagger\left(x - \frac{s}{2}, t\right) \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \right], \end{aligned}$$

deste modo reescrevemos a Eq. (J.1) como

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{i\hbar}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t)}{\partial x^2} \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) - \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \frac{\partial^2 \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t)}{\partial x^2} \right] \times \\ & \quad \times \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \\ & \quad - \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{i}{\hbar} \left[ \mathbb{V}(x + \frac{s}{2}) \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \right. \\ & \quad \left. - \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \mathbb{V}(x - \frac{s}{2}) \right] \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right). \end{aligned}$$

Utilizando a definição (5.7) e a Eq. (5.4), temos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{i\hbar}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t)}{\partial x^2} \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) - \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \frac{\partial^2 \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t)}{\partial x^2} \right] \times \\ & \quad \times \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)], \end{aligned}$$

vamos agora reescrevê-la como

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= \frac{4}{2\pi\hbar} \frac{i\hbar}{2\mu} \int_{-\infty}^{\infty} ds \left[ \frac{\partial^2 \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t)}{\partial s^2} \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) - \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \frac{\partial^2 \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t)}{\partial s^2} \right] \times \\ & \quad \times \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)], \end{aligned}$$

ou preferivelmente

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= -\frac{i}{\mu\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{\partial}{\partial s} \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \frac{\partial}{\partial s} \left[ \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \right] \\ & \quad + \frac{i}{\mu\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{\partial}{\partial s} \left[ \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \right] \frac{\partial^2}{\partial s^2} \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \\ & \quad + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)], \end{aligned}$$

ao trabalhamos com a integral, segue que

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= -\frac{i}{\pi\mu} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{\partial \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t)}{\partial s} \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \left(-i\frac{p}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \\ & \quad + \frac{i}{\pi\mu} \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \left(-i\frac{p}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \frac{\partial \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t)}{\partial s} \\ & \quad + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)], \end{aligned}$$

ou por outra forma

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ &= -\frac{p}{\mu} \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{\partial}{\partial x} \mathbb{F}(x + \frac{s}{2}, t) \mathbb{F}^\dagger(x - \frac{s}{2}, t) \exp\left(-i\frac{ps}{\hbar}\right) \\ & \quad + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)]. \end{aligned}$$

Assim, utilizando a definição Eq. (5.5), juntamente com a Eq. (5.4), chegamos a Eq. (5.6)

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) = -\frac{p}{\mu} \mathbb{W}(x, p, t) + \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)]. \quad (\text{J.2})$$

# Apêndice K

## A equação de movimento de $Q(x,y,t)$

Como abordado, a Eq. (5.10) origina-se da transformada de Fourier da Eq. (5.9) com respeito a variável  $p$ . Deste modo

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{W}(x, p, t) \\ = & - \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \mathbb{W}(x, p, t) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) + \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)] \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} dp \mathbb{S}(\mathbb{W}(x, p, t)) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right). \end{aligned} \quad (\text{K.1})$$

Vamos agora trabalhar com cada uma das integrais separadamente

• **Primeira integral:**

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \mathbb{W}(x, p, t) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) = -\frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \int_{-\infty}^{\infty} dp \mathbb{W}(x, p, t) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right),$$

utilizando a definição (5.11), segue que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \mathbb{W}(x, p, t) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) = -\frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} Q(x, y, t).$$

• **Segunda integral:**

Para resolvermos esta integral utilizaremos a definição (5.7).

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)] \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \\ = & \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[ \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \right] \exp\left(i\frac{p}{\hbar}(y - s)\right) \\ & - \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left[ \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \mathbb{D}\left(x + \frac{s}{2}, x - \frac{s}{2}, t\right) \right] \exp\left(i\frac{p}{\hbar}(y + s)\right), \end{aligned}$$

deste modo

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)] \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \\ = & \frac{i}{\hbar} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{D}\left(x - \frac{s}{2}, x + \frac{s}{2}, t\right) \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \right] \delta(y - s) \\ & - \frac{i}{\hbar} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} ds \mathbb{V}\left(x - \frac{s}{2}\right) \mathbb{D}\left(x + \frac{s}{2}, x - \frac{s}{2}, t\right) \right] \delta(y + s) \\ = & \frac{i}{\hbar} \left[ \mathbb{D}\left(x - \frac{y}{2}, x + y, t\right) \mathbb{V}\left(x - \frac{y}{2}\right) \right] - \frac{i}{\hbar} \left[ \mathbb{V}\left(x + \frac{y}{2}\right) \mathbb{D}\left(x - \frac{y}{2}, x + \frac{y}{2}, t\right) \right]. \end{aligned}$$

Utilizando a definição (5.11), chegamos a seguinte expressão para a integral

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{i}{\hbar} [\mathbb{J}(x, p, t) - \mathbb{J}^\dagger(x, p, t)] \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) \\ = & \frac{i}{\hbar} \left[ \mathbb{Q}(x, y, t) \mathbb{V}\left(x - \frac{y}{2}\right) - \mathbb{V}\left(x + \frac{y}{2}\right) \mathbb{Q}(x, y, t) \right] \end{aligned}$$

• **Terceira Integral:**

A expressão para esta integral será simples, como podemos observar a seguir

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \mathbb{S}(\mathbb{W}(x, p, t)) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right) = \mathbb{S}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \mathbb{W}(x, p, t) \exp\left(i\frac{py}{\hbar}\right)\right) = \mathbb{S}(\mathbb{Q}(x, y, t)).$$

Deste modo concluímos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbb{Q}(x, y, t) &= \frac{i\hbar}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \mathbb{Q}(x, y, t) + \frac{i}{\hbar} \left[ \mathbb{Q}(x, y, t) \mathbb{V}\left(x - \frac{y}{2}\right) - \mathbb{V}\left(x + \frac{y}{2}\right) \mathbb{Q}(x, y, t) \right] \\ &+ \mathbb{S}(\mathbb{Q}(x, y, t)). \end{aligned}$$



# Apêndice L

## Dedução da expressão (5.28)

Para deduzirmos a expressão

$$\exp[-i\Delta t\mathbf{M}(r)] = \mathbb{I} \cos(\omega(r)\Delta t) - i\frac{\mathbf{M}(r)}{\omega(r)} \sin(\omega(r)\Delta t),$$

expandiremos inicialmente o termo correspondente ao exponencial,

$$\begin{aligned} \exp[-i\Delta t\mathbf{M}(r)] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[-i\Delta t\mathbf{M}(r)]^n}{n!} \\ &= \mathbb{I} + (-i\Delta t\mathbf{M}(r)) + \frac{(-i\Delta t\mathbf{M}(r))^2}{2} + \frac{(-i\Delta t\mathbf{M}(r))^3}{3!} + \dots, \end{aligned} \tag{L.1}$$

tendo em vista que

$$\mathbf{M}(r) = \begin{bmatrix} -\frac{\Delta(r)}{2} & \Omega \\ \Omega & \frac{\Delta(r)}{2} \end{bmatrix},$$

segue juntamente com o auxílio da Eq. (5.29)

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^2(r) &= \frac{\Delta^2(r) + 4\Omega^2}{4} \mathbb{I} = \omega^2(r) \mathbb{I}, \\ \mathbf{M}^3(r) &= \frac{\Delta^2(r) + 4\Omega^2}{4} \mathbf{M}(r) = \omega^2(r) \mathbf{M}(r). \end{aligned}$$

Deste modo podemos reescrever a Eq. (L.1) como

$$\begin{aligned}
 \exp[-i\Delta t M(r)] &= \mathbb{I} + \underbrace{\left[ \frac{(-i\Delta t M(r))^2}{2} + \dots \right]}_{\text{termos de ordem par}} + \underbrace{\left[ (-i\Delta t M(r)) + \frac{(-i\Delta t M(r))^3}{3!} + \dots \right]}_{\text{termos de ordem ímpar}} \\
 &= \mathbb{I} - \mathbb{I} \left[ \frac{(\Delta t \omega(r))^2}{2} + \dots \right] \\
 &\quad + \frac{M(r)}{\omega(r)} \left[ (-i\Delta t \omega(r)) + \frac{(-i\Delta t \omega(r))^3}{3!} + \dots \right] \\
 &= \mathbb{I} \cos(\omega(r) \Delta t) - i \frac{M(r)}{\omega(r)} \sin(\omega(r) \Delta t).
 \end{aligned}$$

Assim, deduzimos a Eq. (5.28).