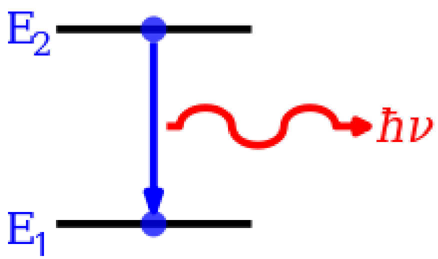
Efeito Purcell na emissão espontânea de um e dois fótons

Defesa de dissertação de mestrado

Mestrando: **Yuri Muniz de Souza**
Orientador: **Carlos Farina de Souza**
Co-orientador: **Wilton Júnior de Melo Kort-Kamp**
14 de Agosto de 2018

Emissão espontânea (EE)

- Átomo excitado, mesmo que isolado de todos os corpos no universo, acaba decaindo para o estado fundamental.



- Razão: Um átomo, mesmo no vácuo, jamais deixa de ser afetado pelas flutuações quânticas do campo.

- Não pode ser entendido somente com mecânica quântica usual, pois nesse contexto o estado excitado é estacionário.

- Porém, na eletrodinâmica quântica (EDQ), um átomo excitado + zero fóton não é um estado estacionário do hamiltoniano do sistema átomo-campo

EE

- O fenômeno é muito presente em nossas vidas. Praticamente toda a luz que vemos é proveniente de emissão espontânea!

Uma breve história

- Einstein em 1916 escreveu uma carta para seu amigo Michele Besso:

“ *A splendid light has dawned on me about the absorption and emission of radiation*”

- Coeficientes A e B de **Einstein (1917)**: introduz a ideia emissão espontânea e estimulada e, com isso, reobtém o espectro de Planck.

Uma breve história

- Einstein calculou ainda a razão entre as taxas de emissão espontânea e estimulada que, para o espectro visível é (para temperatura ambiente):

$$\frac{A_{21}}{B_{21}u(\omega)} = e^{\hbar\omega/k_BT} - 1 \approx 10^{39}.$$

- EE é muito mais comum!

- Mesmo para uma fonte térmica como o **sol** (T = 6000K), a taxa de EE pode ser até **centenas** de vezes maior que a taxa de emissão estimulada.

UMA BREVE HISTÓRIA

- **Dirac (1927)**: "*The quantum theory of the emission and absorption of radiation*".
- Obteve a taxa de emissão espontânea de um átomo utilizando a EDQ.

$$\Gamma_o = \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2 \omega_{eg}^3}{3\pi\epsilon_o \hbar c^3}.$$

- Na verdade, nesse artigo ele desenvolve por completo o formalismo da EDQ **não-relativística** e aplica em processos de emissão e absorção da luz.

O efeito Purcell

- Edward Mills **Purcell** (**1946**) descobre que objetos na vizinhança de sistemas atômicos alteram a taxa de EE

- Razão: a presença de objetos altera as condições de contorno (CC) sobre o campo eletromagnético e, consequentemente, o acoplamento átomo-campo.

O efeito Purcell

- **1966 – Drexhage** realiza a primeira verificação experimental do fenômeno na EE dipolar de uma molécula;

- **1969 – Morawitz** calcula a taxa de EE de um átomo próximo a uma placa perfeitamente condutora;

- **1970 – Barton** estuda o decaimento de um átomo entre duas placas condutoras;

- **1985 – Hulet**, **Hilfer** e **Kleppner** realizam o primeiro experimento onde se observa a supressão da EE

- Hoje o efeito Purcell é estudado em geometrias não-triviais e em novos materiais (cristais fotônicos, ...).

Cálculo da taxa de EE pela EDQ

- A taxa de decaimento espontâneo de um átomo pode ser calculada **perturbativamente**. O hamiltoniano não perturbado é dado por $H_o = H_A + H_F$ e o de **interação** por

$$H_{int} = -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{R}) = -i\sum_{\mathbf{k}p}\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_o}}\left[a_{\mathbf{k}p}\mathbf{d}\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) - a^\dagger_{\mathbf{k}p}\mathbf{d}\cdot\mathbf{A}^*_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\right].$$

- Os modos do campo satisfazem à equação de **Helmholtz** sujeitos às **CC** impostas pela vizinhança do átomo.

- Como o conjunto de estados de um fóton é contínuo, podemos utilizar a **regra de ouro de Fermi** para obter a taxa de transição, que em primeira ordem é dada por

$$w_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^2}|\langle f|H_{int}|i\rangle|^2\delta(\omega_{fi}).$$

Cálculo da taxa de EE pela EDQ

- Obtemos então a taxa de EE de um átomo próximo a uma superfície qualquer,

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k \underline{|\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})|}^2 \boxed{\delta(\omega_k - \omega_{eg})}.$$

- Utilizando os modos do espaço livre, $\boxed{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}}$, reobtemos o resultado de Dirac.

- Por se tratar de um cálculo perturbativo, a regra de ouro de Fermi é válida somente se

$$t \ll \frac{1}{\Gamma}.$$

- Mas... **Aproximação de Weisskopf-Wigner (1930)**:

$$\underline{|c_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}}.$$

REGRAS DE SELEÇÃO PARA A EE DE UM FÓTON

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}).$$

- A taxa de EE de um fóton é diretamente proporcional a $|\mathbf{d}_{eg}|^2$.

- Como $\mathbf{d} = \sum_\alpha e\mathbf{r}_\alpha$, em transições eletrônicas devemos calcular

$$\langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle = \int_0^\infty dr r^3 R^*_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \boxed{\int d\Omega\, \hat{\mathbf{r}}(\theta,\phi) Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) Y_{lm}(\theta,\phi)}.$$

- Esse elemento de matriz é não nulo somente se

$$\Delta l := l - l' = \pm 1 \quad , \quad \Delta m := m - m' = 0, \pm 1.$$

- Esse resultado está diretamente ligado à **conservação do momento angular**, já que o **fóton** tem **spin 1**.

EE E DENSIDADE DE ESTADOS

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k \left| \underline{\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})} \right|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}).$$

- Por outro lado, a taxa de EE depende do acoplamento com o campo EM. Essa dependência pode ser melhor visualizada definindo a densidade local de estados parcial,

$$\rho_l^{\hat{\mathbf{n}}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}p} \hat{\mathbf{n}} \cdot \left[\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) \mathbf{A}^*_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) \right] \cdot \hat{\mathbf{n}}^* \delta(\omega_k - \omega).$$

- Com isso,

$$\boxed{\Gamma = \frac{\pi |d_{eg}|^2 \omega_{eg}}{\epsilon_o \hbar} \rho_l^{\hat{\mathbf{n}}_{eg}}(\mathbf{R}, \omega_{eg}).}$$

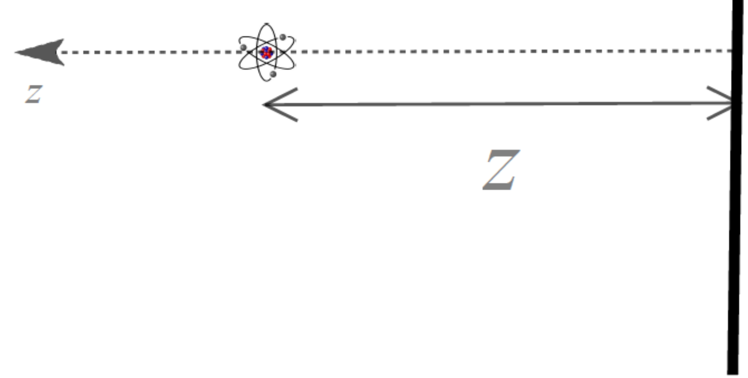
Átomo próximo a uma placa condutora

- Condições de contorno:

$$\mathbf{E}\times\hat{\mathbf{n}}\Big|_{placa}=0 \text{ e } \mathbf{B}\cdot\hat{\mathbf{n}}\Big|_{placa}=0$$

- Modos do campo:

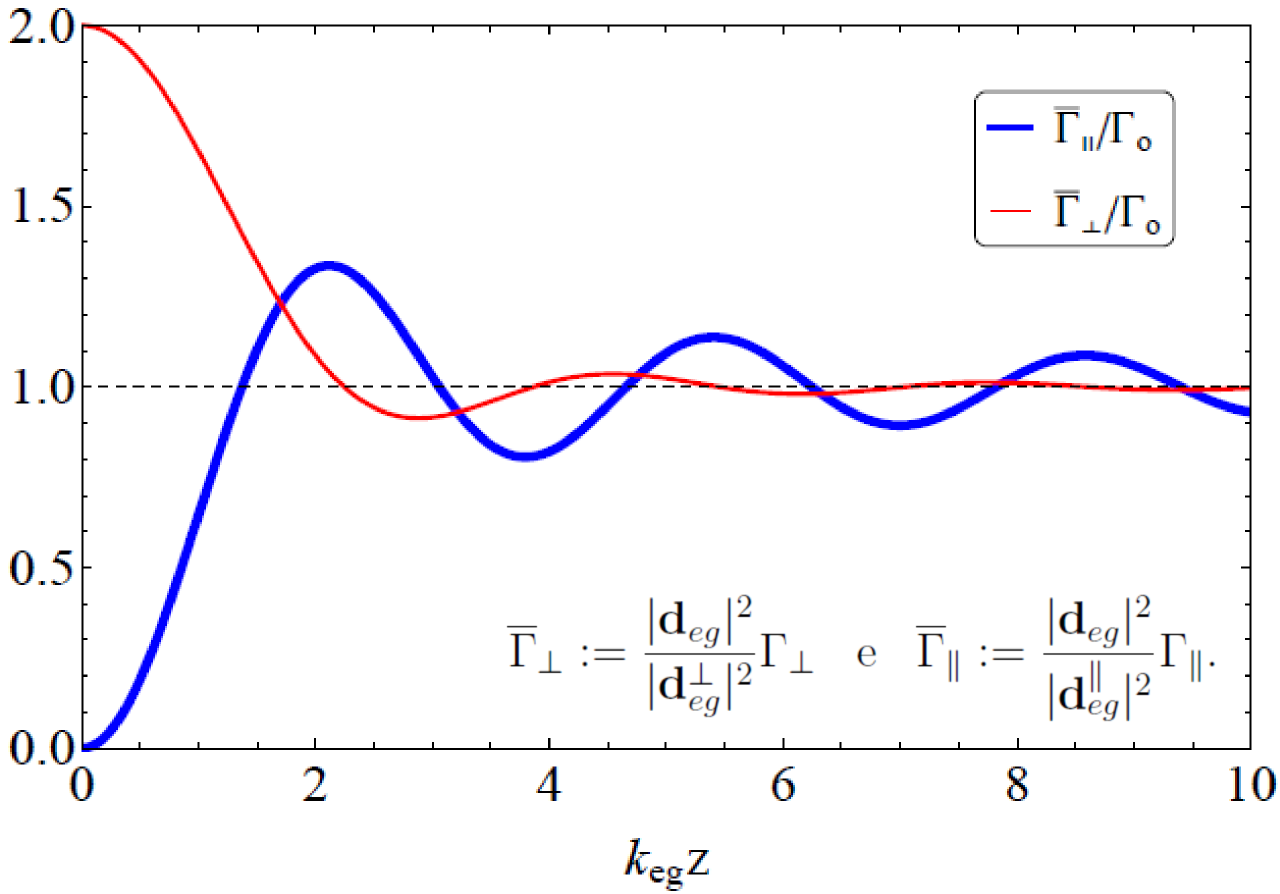
$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{\mathbf{k},1}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2}{V}}\,\mathrm{sen}(k_z z)e^{i\mathbf{k}_{\|}\cdot\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{k}}_{\|}\times\hat{\mathbf{z}}),\\
\mathbf{A}_{\mathbf{k},2}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2}{V}}\frac{1}{k}[k_{\|}\cos(k_z z)\hat{\mathbf{z}} - ik_z\,\mathrm{sen}(k_z z)\hat{\mathbf{k}}_{\|}]e^{i\mathbf{k}_{\|}\cdot\mathbf{r}}.
\end{aligned}$$



Átomo próximo a uma placa condutora

- Devido à simetria do sistema, é possível separar a taxa de EE na soma

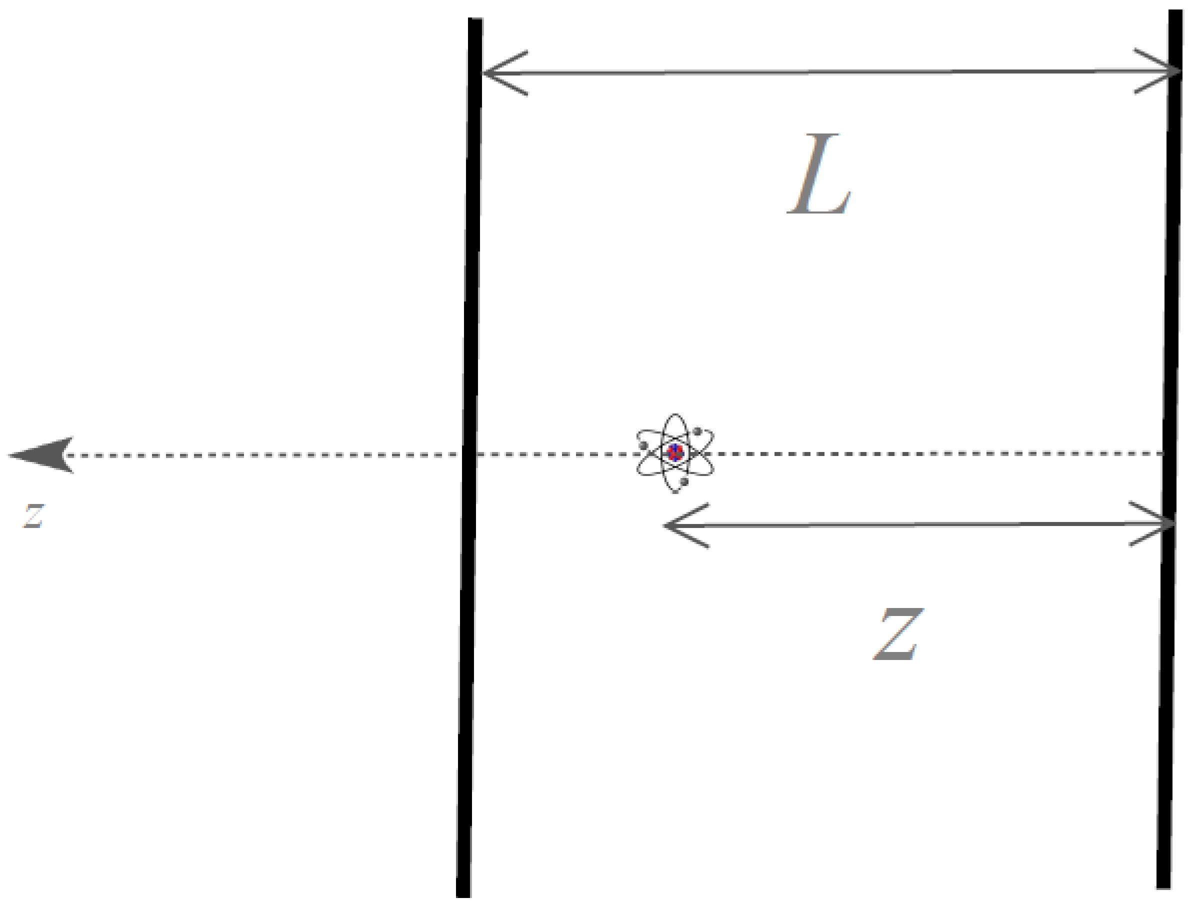
$$\Gamma = \Gamma_{\|} + \Gamma_{\perp}.$$



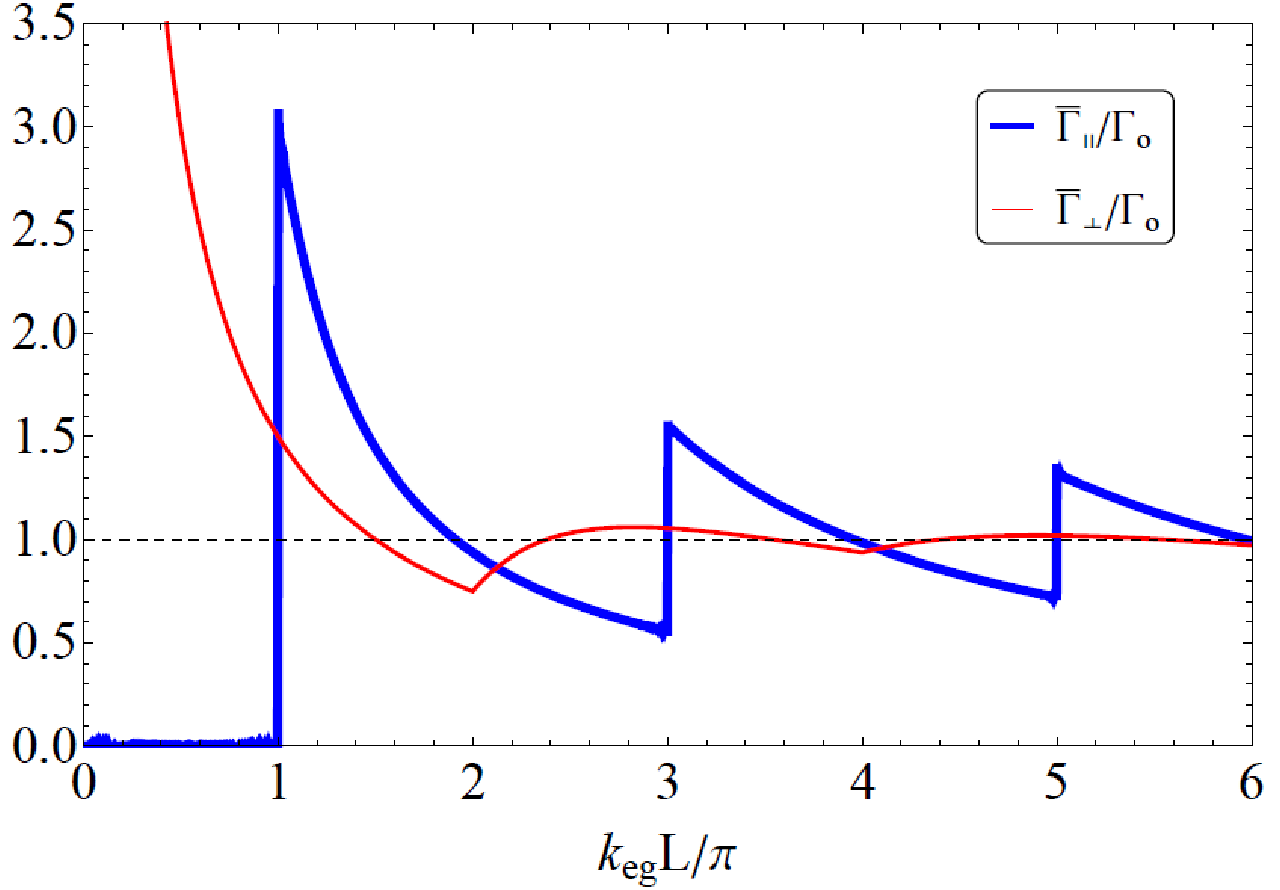
Átomo entre duas placas condutoras

- Os modos do campo são os mesmos, porém

$$k_z^n = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbb{N}.$$



Átomo entre duas placas condutoras



- A EE de um fóton pode ser suprimida!

Emissão espontânea e o diádico de Green

- Pelas equações de Maxwell, pode-se mostrar que

$$\nabla \times \nabla \times \widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) = i\omega\mu_o\widetilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r},\omega).$$

- Essa é a equação de **Helmholtz vetorial** (não-homogênea). Seu resolvente é um diádico e satisfaz

$$\boxed{\nabla \times \nabla \times \mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \mathbb{I}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').}$$

- Os modos do campo são soluções da equação de Helmholtz homogênea, o que permite escrever o diádico de Green em termos dos modos. Com isso,

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = \frac{6\pi c}{\omega_{eg}}\hat{\mathbf{n}}^*_{eg} \cdot [\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega_{eg})] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{eg}.$$

- É conveniente escrever $\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \mathbb{G}^{(0)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) + \mathbb{G}^{(sca)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$, de forma que

$$\boxed{\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = 1 + \frac{6\pi c}{\omega_{eg}}\hat{\mathbf{n}}^*_{eg} \cdot \left[\mathrm{Im}\mathbb{G}^{(sca)}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega_{eg})\right] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{eg}.}$$

EE E RADIAÇÃO DE DIPOLO ELÉTRICO

- O diádico de Green pode ser escrito em termos das amplitudes de campos elétricos gerados por dipolos elétricos puntiformes.

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\mu_o \omega^2 p} \left[\begin{array}{ccc} \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{x}}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{y}}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}) \end{array} \right].$$

- Sabendo isso, é possível escrever

$$\boxed{\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_o c^3}{\omega_{eg}^3 p} \mathrm{Im}\left[\hat{\mathbf{n}}_{eg} \cdot \mathbf{E}^{(sca)}_{p\hat{\mathbf{n}}_{eg}}(\mathbf{R})\right].}$$

- Mapeamos o problema do **cálculo da taxa de EE** de um átomo próximo a uma superfície em um problema de **reflexão do campo elétrico gerado por um dipolo elétrico** pela mesma superfície.

EE DE UM ÁTOMO PRÓXIMO A UM MEIO DIELÉTRICO SEMI-INFINITO

- O problema da reflexão de uma onda EM por um meio homogêneo e semi-infinito é conhecido e leva às conhecidas **equações de Fresnel**.

- Por simplicidade, usamos o **modelo de Lorentz** para o meio material,

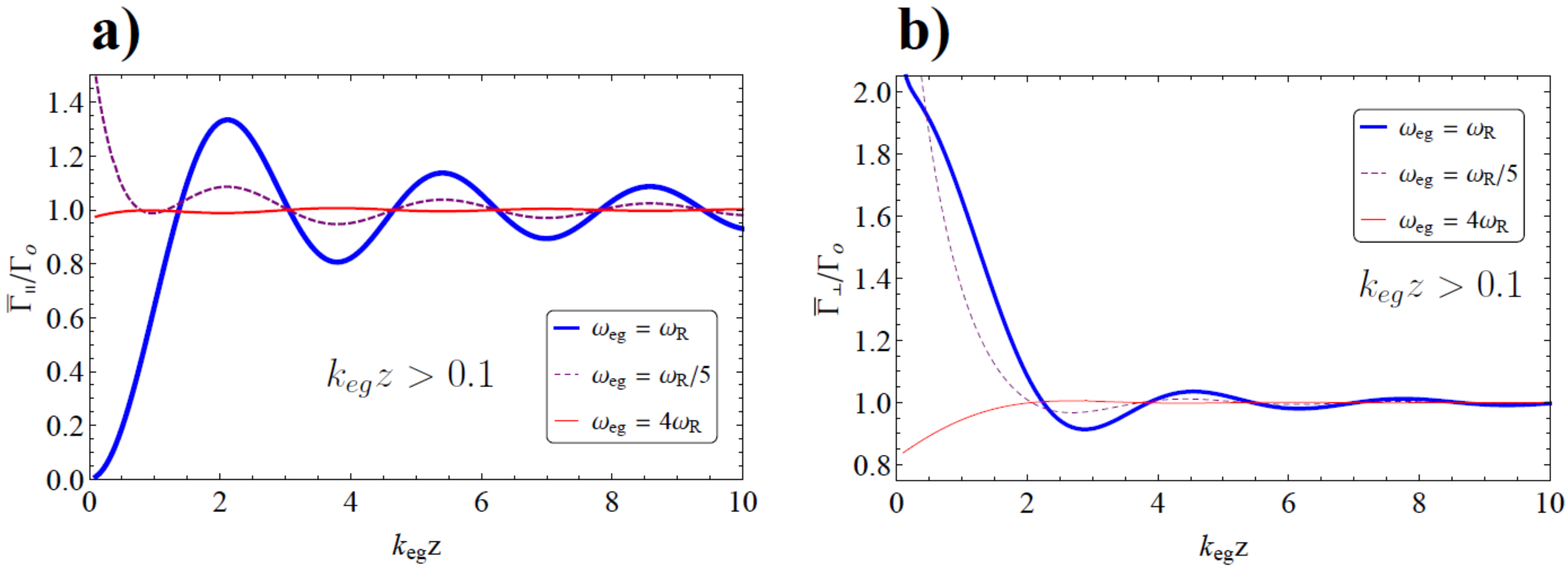
$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_o} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{Rj}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j} .$$

- Como função da distância, a taxa de EE possui dois regimes: campo próximo e campo distante.

- O regime de **campo próximo** é caracterizado por um grande aumento da taxa de decaimento, que se dá majoritariamente pela emissão de ondas evanescentes.

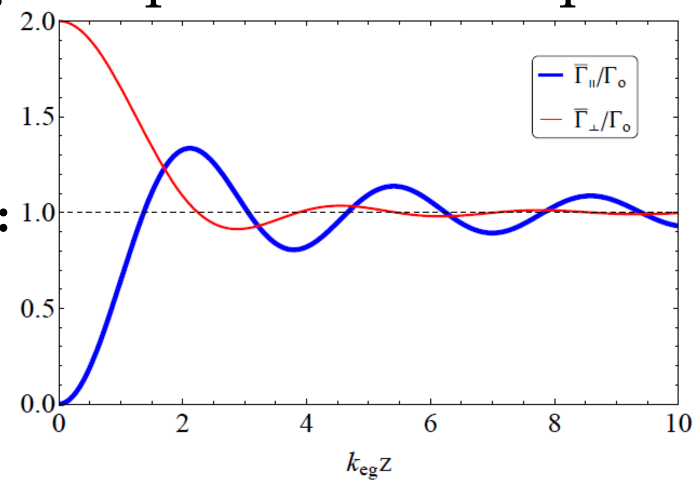
- Veremos a seguir gráficos da taxa de EE apenas no regime de **campo distante**.

EE de um átomo próximo a um meio dielétrico

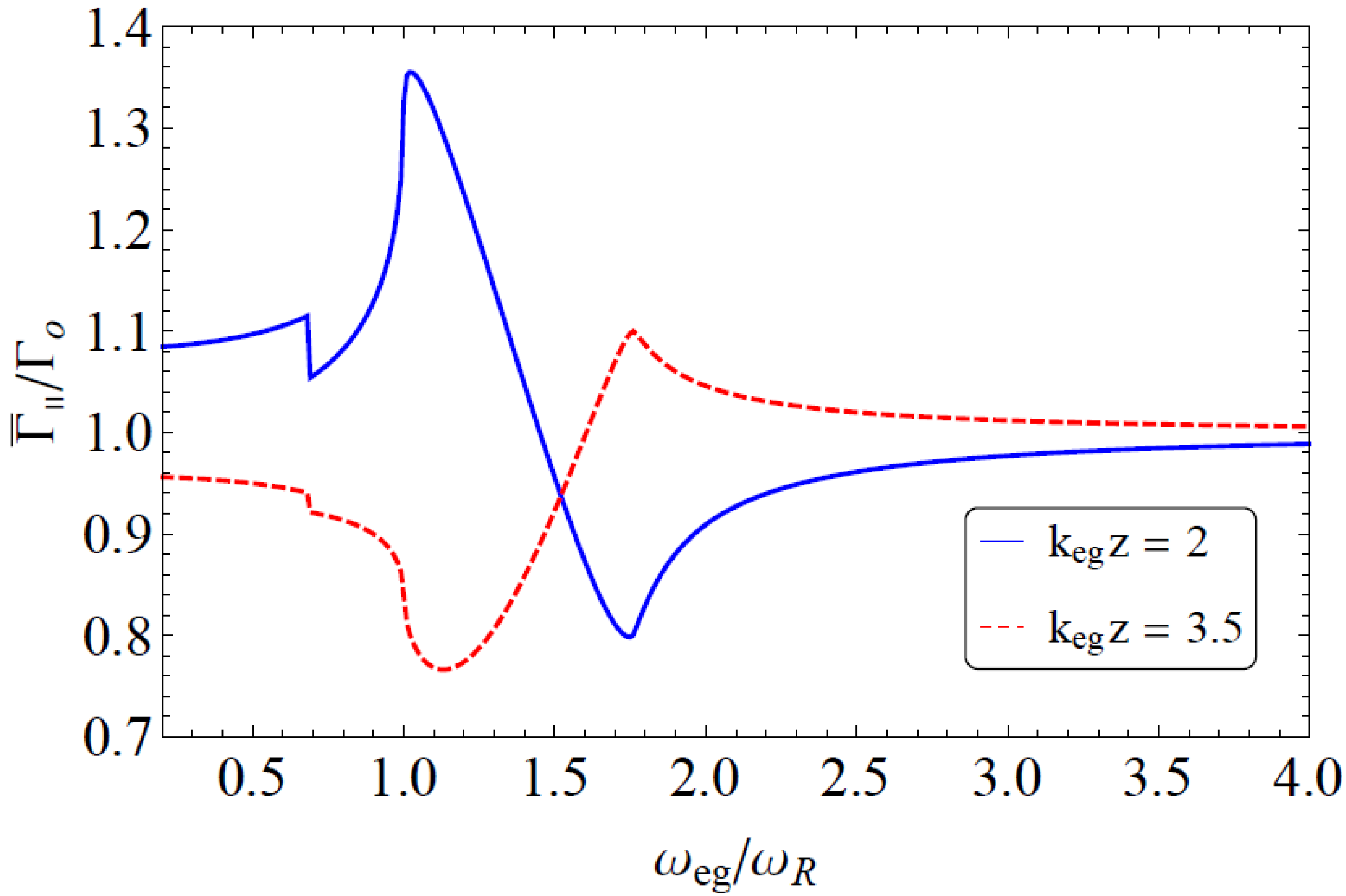


- Pequena influência do dielétrico na taxa de EE, exceto quando a frequência da transição é próxima à frequência de ressonância do material.

Átomo próximo a um condutor perfeito:



EE de um átomo próximo a um meio dielétrico



Emissão espontânea de dois fótons

Emissão espontânea de dois fótons (EEDF)

- Processo de **segunda ordem**, portanto, muito menos provável que a EE de um fóton.

- É um processo relevante quando a EE de um fóton não é possível, por exemplo, devido às regras de seleção.

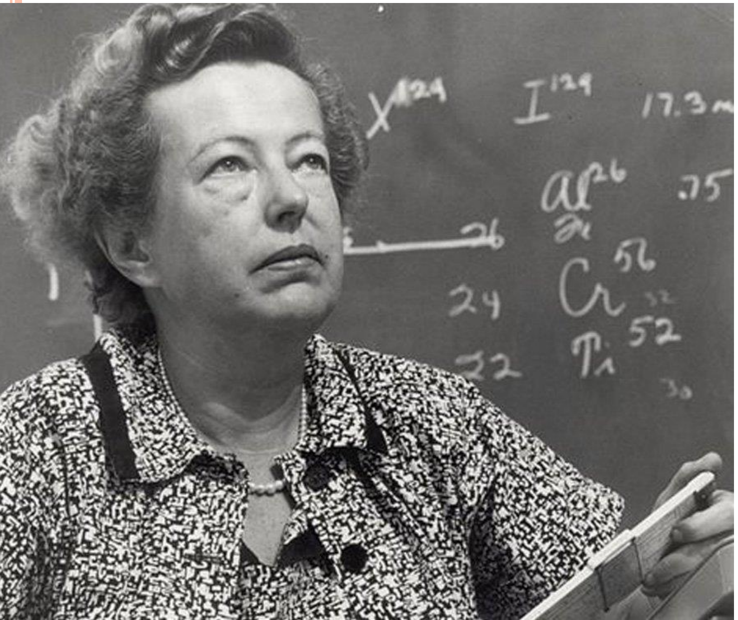
- Ex: transição 2s – 1s no átomo de H.

- Espectro de emissão de **banda larga**.

Uma breve história

- **Maria Göppert-Mayer (1931)** foi a primeira a obter a taxa de decaimento de um átomo pela emissão **simultânea** de dois fótons.

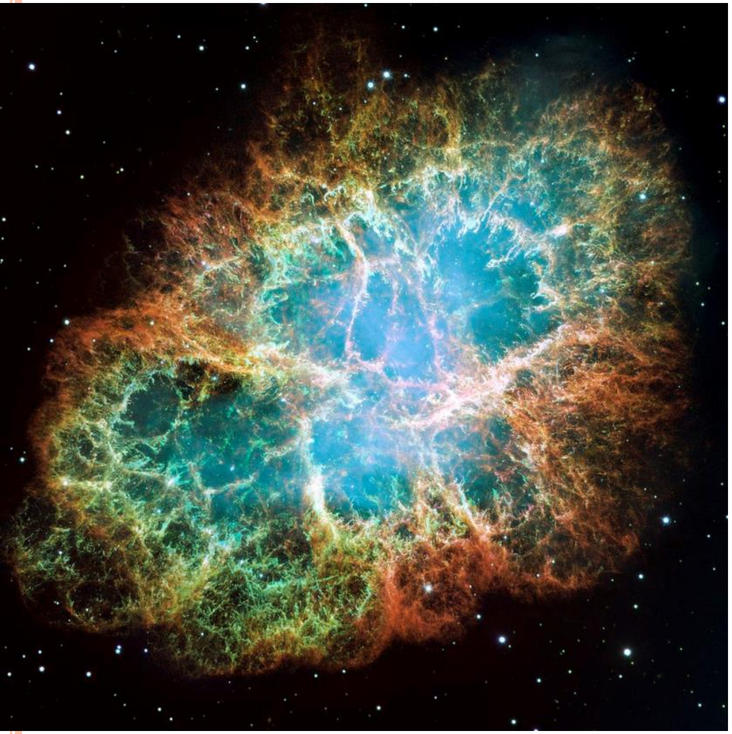
- Não somente isso, seu trabalho foi pioneiro no que diz respeito ao estudo de processos elementares em segunda ordem na EDQ.



Uma breve história

- Em **1940**, **Breit** e **Teller** mostraram que o mecanismo de decaimento dominante na transição 2s – 1s no átomo de H é a EEDF, obtendo $\tau \approx 1/7s$.

- Isso foi capaz de explicar o espectro de emissão de nebulosas planetárias.



Uma breve história

- No entanto, fazer medidas em laboratório do processo de EEDF é complicado.
- **M. Lipeles** e coautores (**1965**) realizaram a primeira verificação experimental do fenômeno.
- Após os trabalhos pioneiros, a EEDF passou a ser investigada em diversos sistemas (**átomos hidrogenóides, átomos de muitos elétrons, materiais semicondutores, pontos quânticos**).

Efeito Purcell e EEDF

- O efeito Purcell na EEDF não é um tema amplamente discutido na literatura, em parte, devido à dificuldade de se observar o fenômeno.

- No entanto, com o crescente progresso em **ótica de campo próximo**, **plasmônica**, **metamateriais** etc, o interesse no tema tem aumentado.

- **N. Rivera *et al***, "*Making two-photon processes dominate one-photon processes using mid-ir phonon polaritons*", PNAS (**2017**)

- Além disso, a EEDF é um processo **mais rico** que a EE de um fóton.

Formalismo

- A taxa de EEDF pode ser obtida utilizando a **regra de ouro de Fermi em segunda ordem**,

$$w^{(2)}_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^4}|M_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}) \quad , \quad M_{fi}(\omega) = \lim_{\eta\to 0^+}\sum_n \frac{\langle f|V|n\rangle\langle n|V|i\rangle}{\omega-\omega_n+i\eta}.$$

- Usando como perturbação o hamiltoniano de interação dipolar, obtemos

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'}\omega_k\omega_{k'}\left|\underline{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\cdot\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})}\right|^2\boxed{\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg})},$$

$$\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'}) := \lim_{\eta\to 0^+}\sum_m\left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em}-\omega_k+i\eta}+\frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em}-\omega_{k'}+i\eta}\right].$$

Formalismo

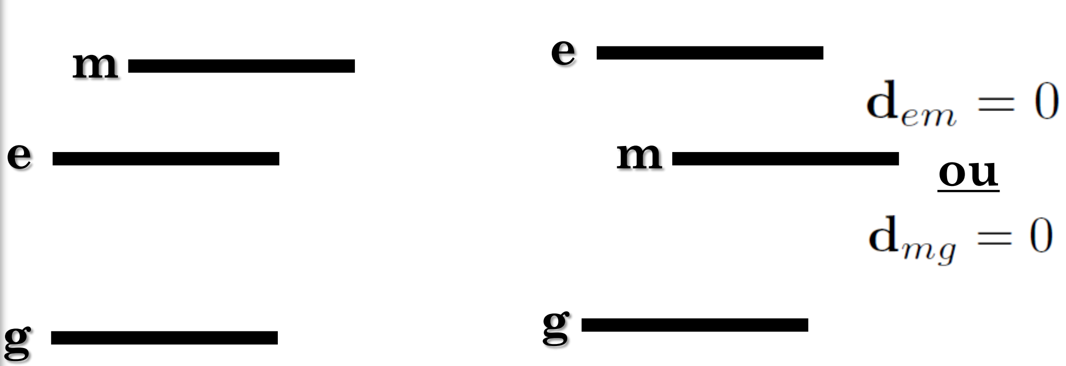
$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'}\omega_k\omega_{k'}|\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\cdot\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})|^2\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg}),$$

$$\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'}) := \lim_{\eta\to 0^+}\sum_m\left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\underline{\omega_{em}-\omega_k}+i\eta}+\frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\underline{\omega_{em}-\omega_{k'}}+i\eta}\right].$$

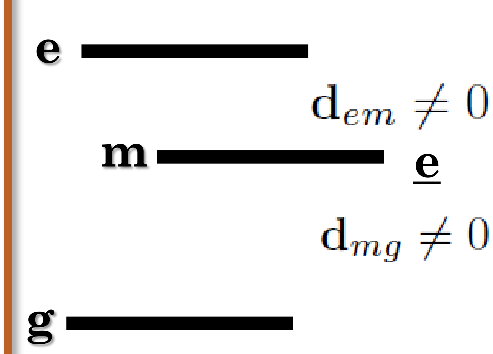
- Deve-se somar sobre **<u>todos</u>** os autoestados de H_A!

- É possível que haja a presença de ressonâncias em algumas situações.

Não ressonante:



Ressonante:



EEDF DE UM ÁTOMO NO ESPAÇO LIVRE

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'}\omega_k\omega_{k'}|\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\cdot\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})|^2\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg}).$$

- Modos do campo no espaço livre: $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{V}}\mathbf{e}_{\mathbf{k}p}$.

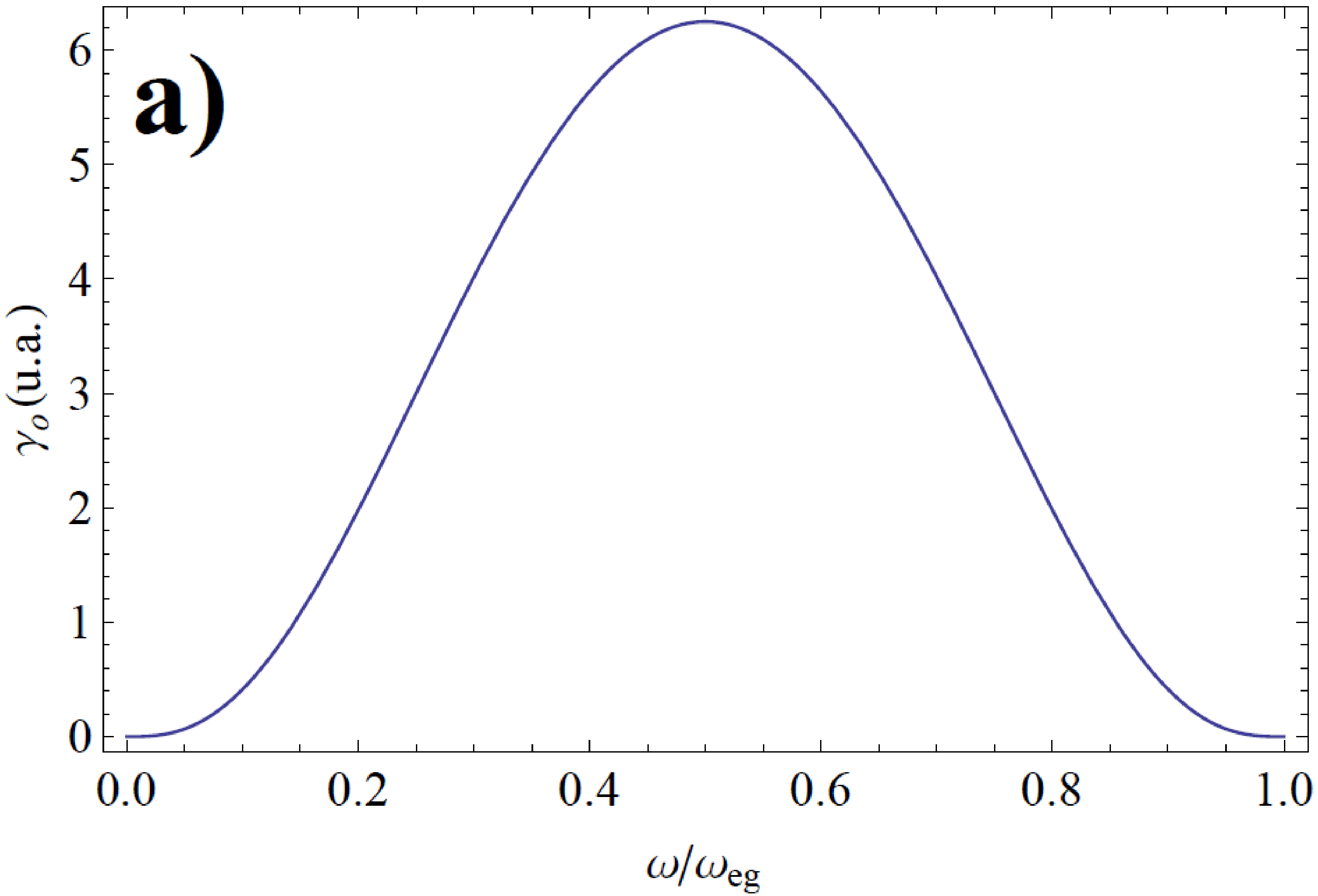
$$\Gamma_o = \int_0^{\omega_{eg}} d\omega\gamma_o(\omega),$$

$$\gamma_o(\omega) = \frac{\mu_o^2}{36\pi^3\hbar^2c^2}\omega^3(\omega_{eg}-\omega)^3|\mathbb{D}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2.$$

- Escrevemos a taxa de EEDF como uma integral da **densidade espectral** de emissão.

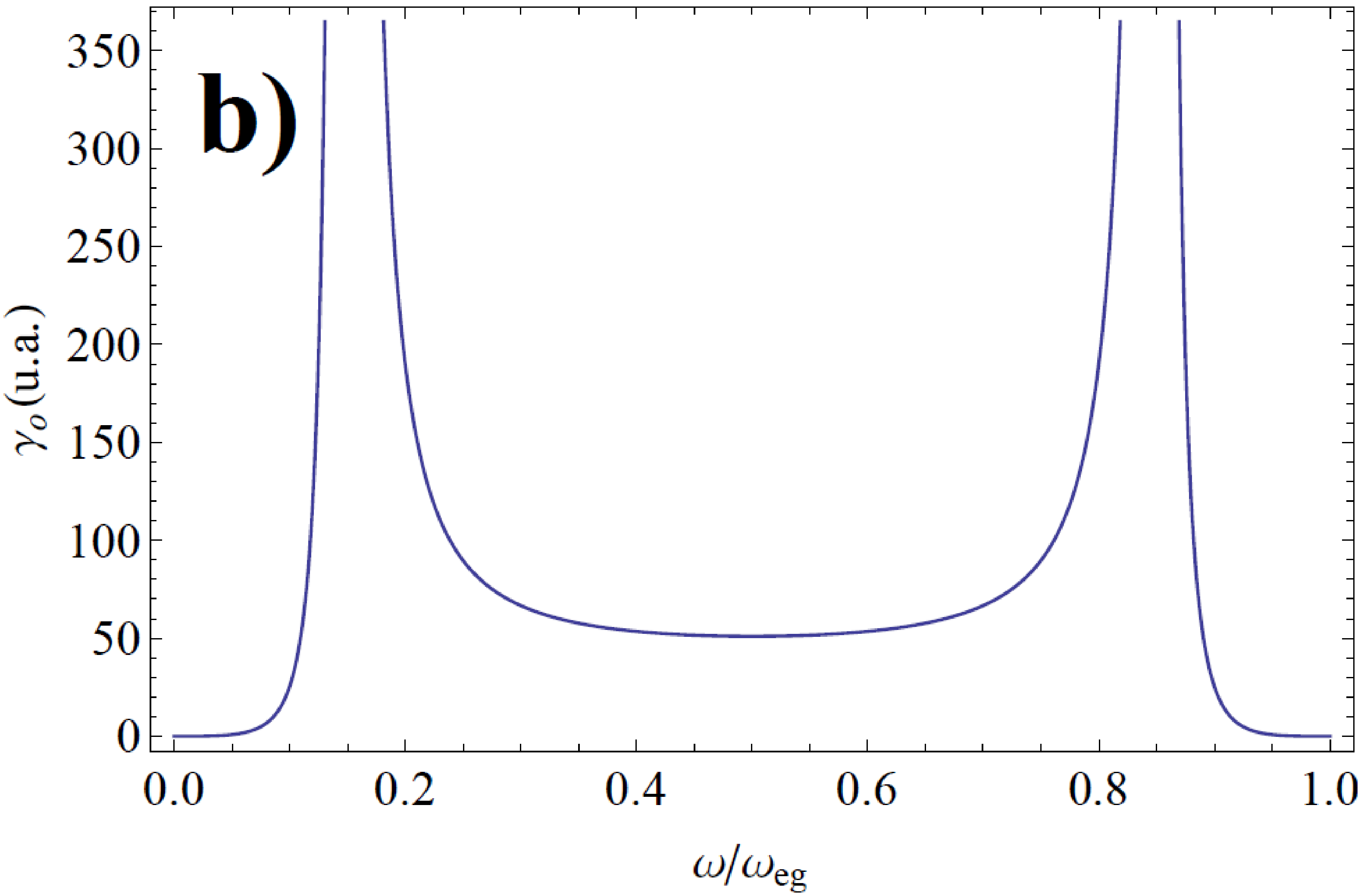
EEDF de um átomo no espaço livre

- Na ausência de ressonâncias:



EEDF de um átomo no espaço livre

- Com um estado intermediário ressonante:



REGRAS DE SELEÇÃO PARA A EEDF

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) := \lim_{\eta \to 0^+} \sum_m \left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em} - \omega_k + i\eta} + \frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em} - \omega_{k'} + i\eta} \right].$$

- A taxa de EEDF **não** é diretamente proporcional a $|\mathbf{d}_{eg}|^2$.

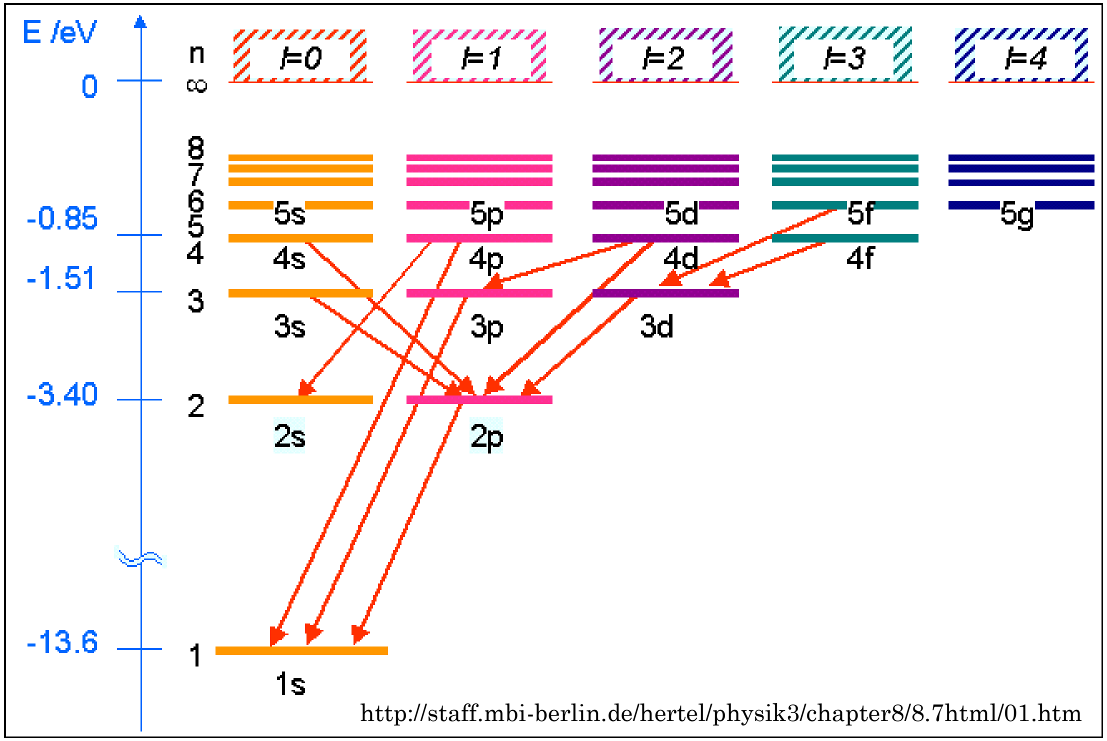
- Pode ser pensada como uma transição **virtual** para um estado intermediário seguida de outra transição para o estado final. Logo, as regras de seleção são

$$\Delta l_{eg} = 0, \pm 2 \text{ e } \Delta m_{eg} = 0, \pm 1, \pm 2.$$

- Transições possíveis pela EEDF não são possíveis pela EE de um fóton, porém...

Regras de seleção para a EEDF

- Em **átomos hidrogenóides**, o único estado que não decai pela EE de um fóton é o estado 2s.



- Átomos de muitos elétrons: outras transições possíveis.
- Além disso, outros sistemas como **moléculas** e materiais **semicondutores**, naturalmente, terão outras regras de seleção para a EEDF.

Transições entre estados s

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) := \lim_{\eta\to 0^+} \sum_m \left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em} - \omega_k + i\eta} + \frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em} - \omega_{k'} + i\eta} \right].$$

- Para cada transição temos uma forma funcional diferente para o diádico.

- Em uma transição entre estados esfericamente simétricos (do tipo s), temos

$$\boxed{\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) = \lim_{\eta\to 0^+} \sum_n d_{en} d_{ng} \left[\frac{1}{\omega_{en} - \omega_k + i\eta} + \frac{1}{\omega_{en} - \omega_{k'} + i\eta} \right] \mathbb{I} =: D(\omega_k, \omega_{k'})\mathbb{I}.}$$

- Em outras transições, o diádico **não** é proporcional à identidade.

Densidade de estados e EEDF.

- Não é imediato identificar a dependência da taxa de EEDF com a densidade local de estados parcial.

- Mas sabemos que apenas os modos que acoplam com os momentos de dipolo das **transições virtuais** devem contribuir.

EEDF E O DIÁDICO DE GREEN

- A taxa de EEDF também pode ser escrita em termos do diádico de Green.

$$\Gamma = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2}\int_0^{\omega_{eg}} d\omega\omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2 \mathrm{Im}\mathbb{G}_{il}(\omega)\mathrm{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega)\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)\mathbb{D}_{ln}^*(\omega,\omega_{eg}-\omega).$$

- Esse resultado constitui uma fórmula geral para a densidade espectral de EEDF,

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2}\omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2 \mathrm{Im}\mathbb{G}_{il}(\omega)\mathrm{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega)\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)\mathbb{D}_{ln}^*(\omega,\omega_{eg}-\omega).$$

O fator Purcell

- Na base que diagonaliza o diádico de Green,

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2}\omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2\sum_{i,j}\mathrm{Im}\mathbb{G}_{ii}(\omega)\mathrm{Im}\mathbb{G}_{jj}(\omega_{eg}-\omega)|\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2.$$

- Vamos definir o **fator Purcell** como

$$\boxed{P_i(\mathbf{R},\omega) := \frac{6\pi c}{\omega}\mathrm{Im}\mathbb{G}_{ii}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega).}$$

- Dessa forma,

$$\boxed{\frac{\gamma(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \sum_{i,j}\frac{|\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2}P_i(\omega)P_j(\omega_{eg}-\omega).}$$

O QUE É O FATOR PURCELL?

- Lembremos que

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = \frac{6\pi c}{\omega_{eg}} \hat{\mathbf{n}}^*_{eg} \cdot [\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega_{eg})] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{eg}.$$

Taxas de EE de **<u>um fóton</u>**

$$P_i(\mathbf{R},\omega) := \frac{6\pi c}{\omega} \mathrm{Im}\mathbb{G}_{ii}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega).$$

- Sabendo **as taxas** de EE de um fóton de um átomo próximo a uma superfície, obtemos imediatamente a densidade espectral de EEDF!

- Note que o fator Purcell é proporcional à densidade local de estados parcial.

Efeito Purcell na EEDF

- Consideraremos três casos: um átomo próximo a **uma placa** condutora, entre **duas placas** condutoras e próximo a um **meio semi-infinito**, homogêneo e dispersivo.

- Por simetria, em todos os casos o **diádico de Green** é **diagonal** na **base cartesiana**.

$$P_1(\omega) = P_2(\omega) = P_{\parallel}(\omega) \; := \; \frac{\overline{\Gamma}_{\parallel}}{\Gamma_o},$$

$$P_3(\omega) = P_{\perp}(\omega) \; := \; \frac{\overline{\Gamma}_{\perp}}{\Gamma_o}.$$

EFEITO PURCELL NA EEDF

- A densidade espectral pode ser escrita como

$$\gamma(\omega) = \gamma_{\|}(\omega) + \gamma_{\perp}(\omega) + \gamma_c(\omega),$$

$$\frac{\gamma_{\|}(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \frac{[|\mathbb{D}_{11}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2 + |\mathbb{D}_{22}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2]}{|\mathbb{D}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2} \underline{P_{\|}(\omega)P_{\|}}(\omega_{eg}-\omega),$$

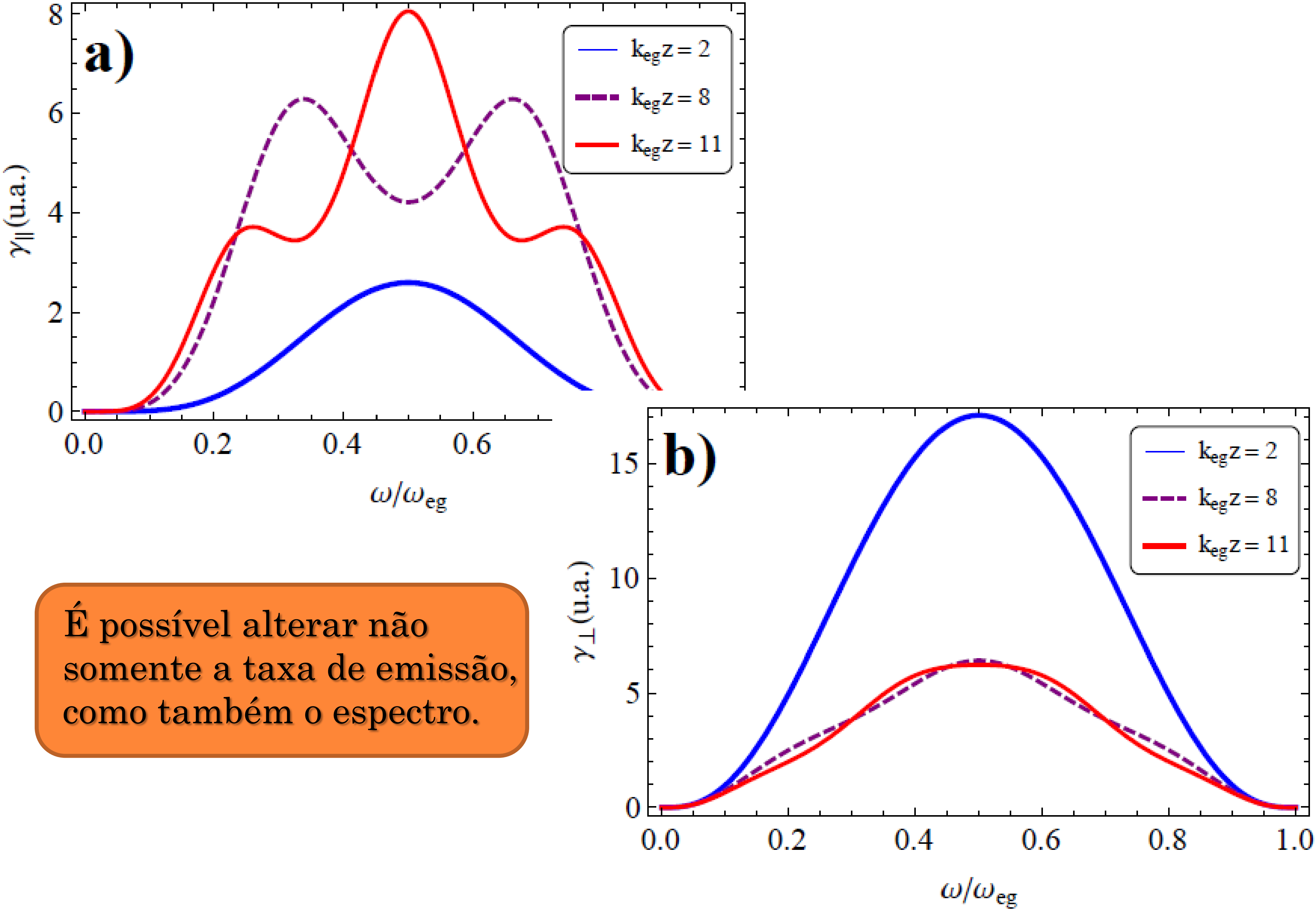
$$\frac{\gamma_{\perp}(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \frac{|\mathbb{D}_{33}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2} \underline{P_{\perp}(\omega)P_{\perp}}(\omega_{eg}-\omega),$$

$$\frac{\gamma_c(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \sum_{i\neq j} \frac{|\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2} P_i(\omega)P_j(\omega_{eg}-\omega).$$

- No caso particular de uma **transição entre estados** s,

$$\frac{\gamma}{\gamma_o} = \frac{2}{3}\frac{\gamma_{\|}}{\gamma_o} + \frac{1}{3}\frac{\gamma_{\perp}}{\gamma_o}.$$

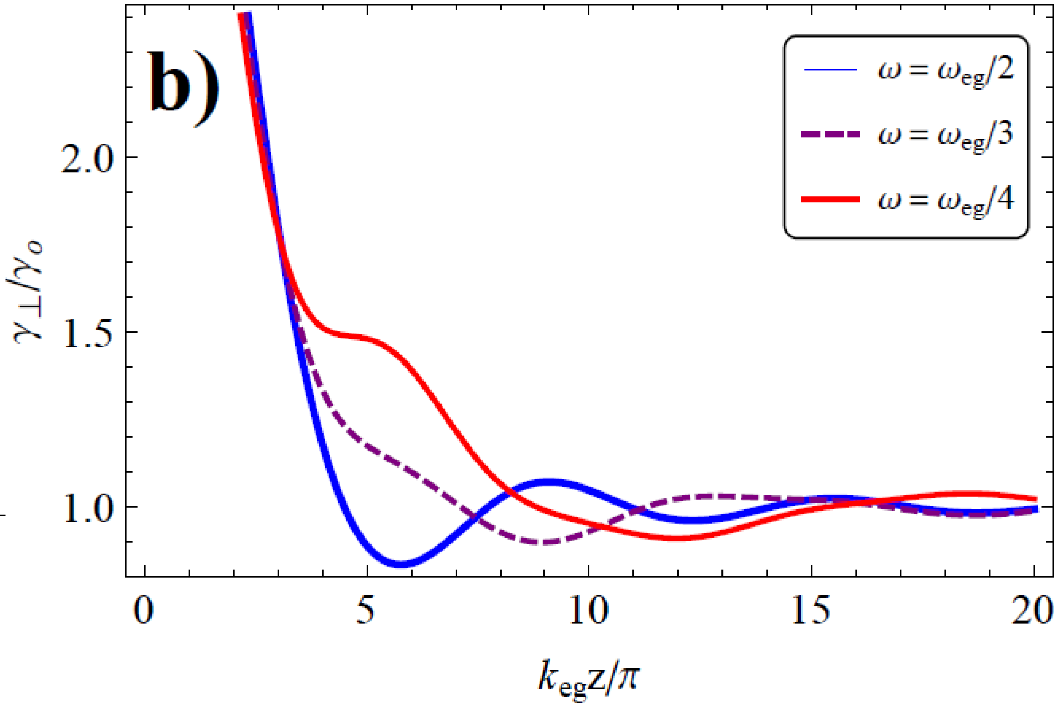
Átomo próximo a uma placa condutora

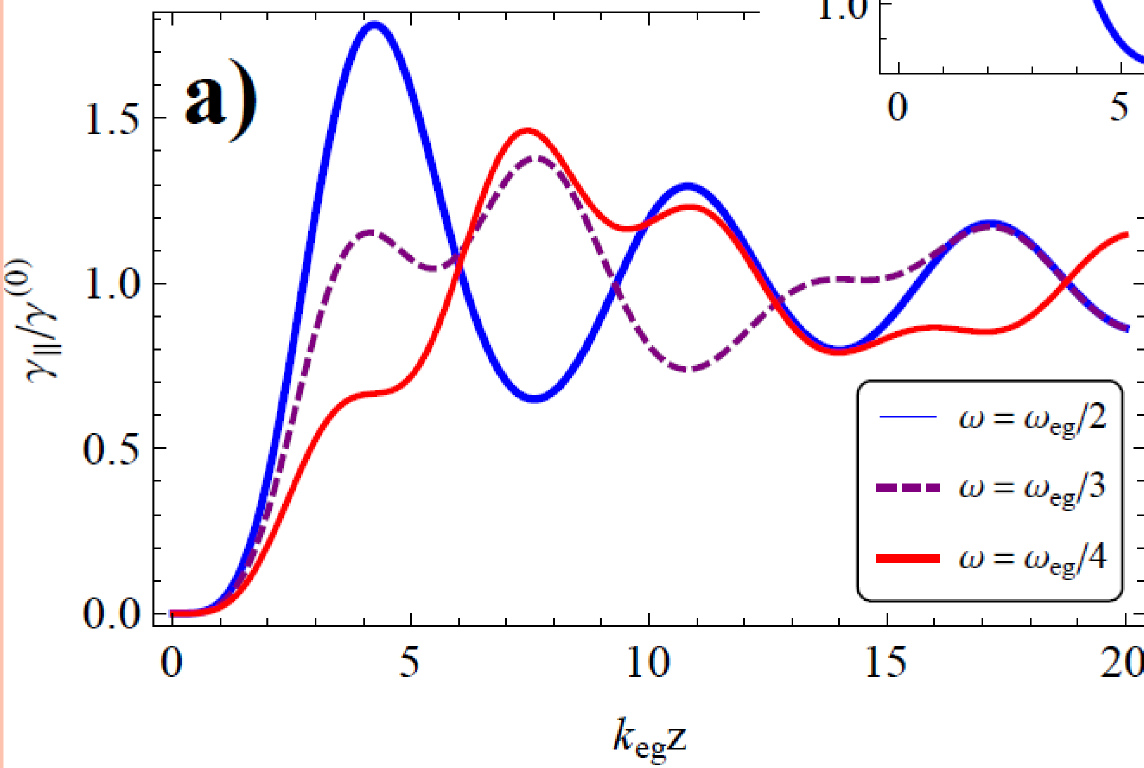


É possível alterar não somente a taxa de emissão, como também o espectro.

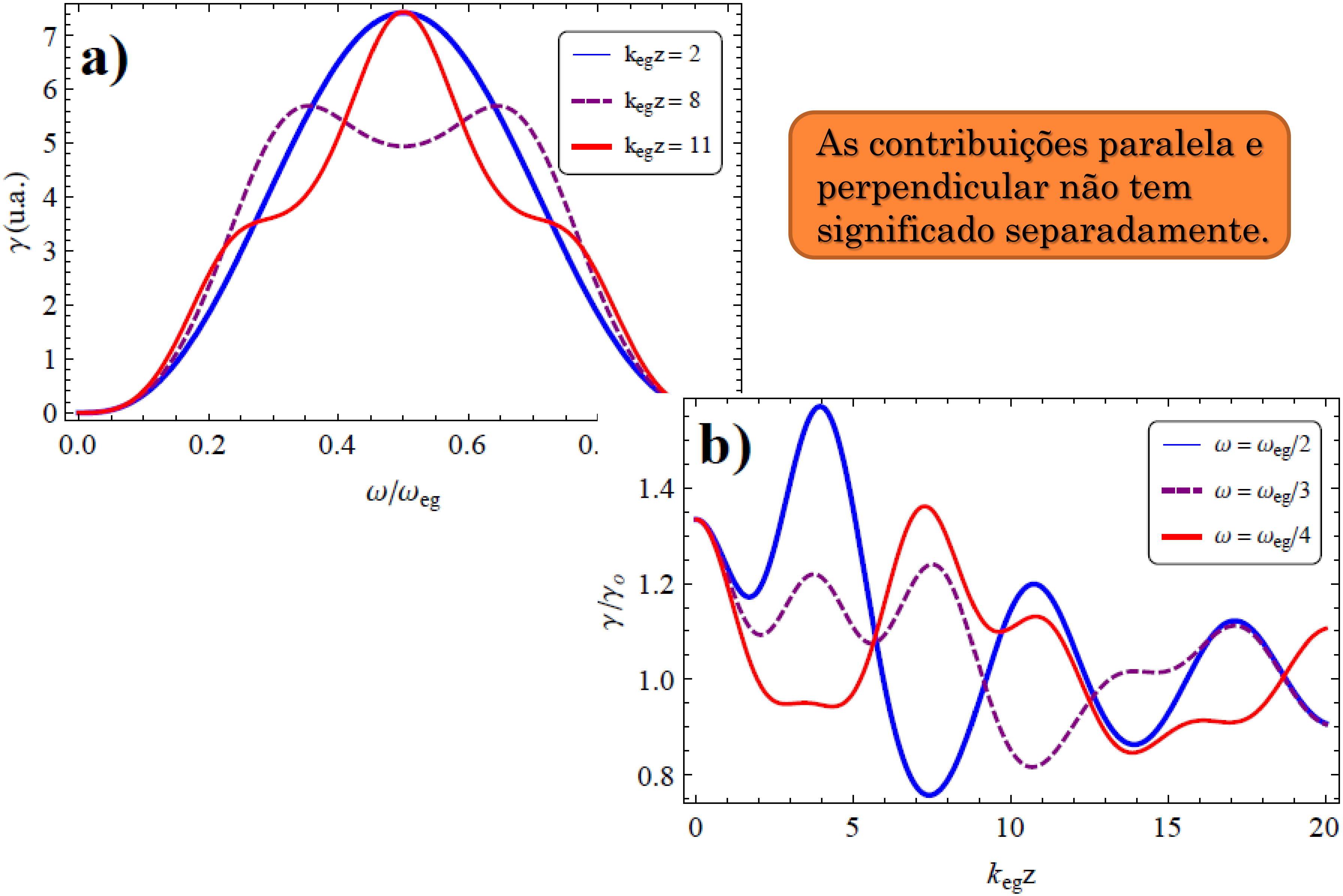
Átomo próximo a uma placa condutora

Oscilações anarmônicas para frequências que não sejam iguais à metade da frequência da transição.



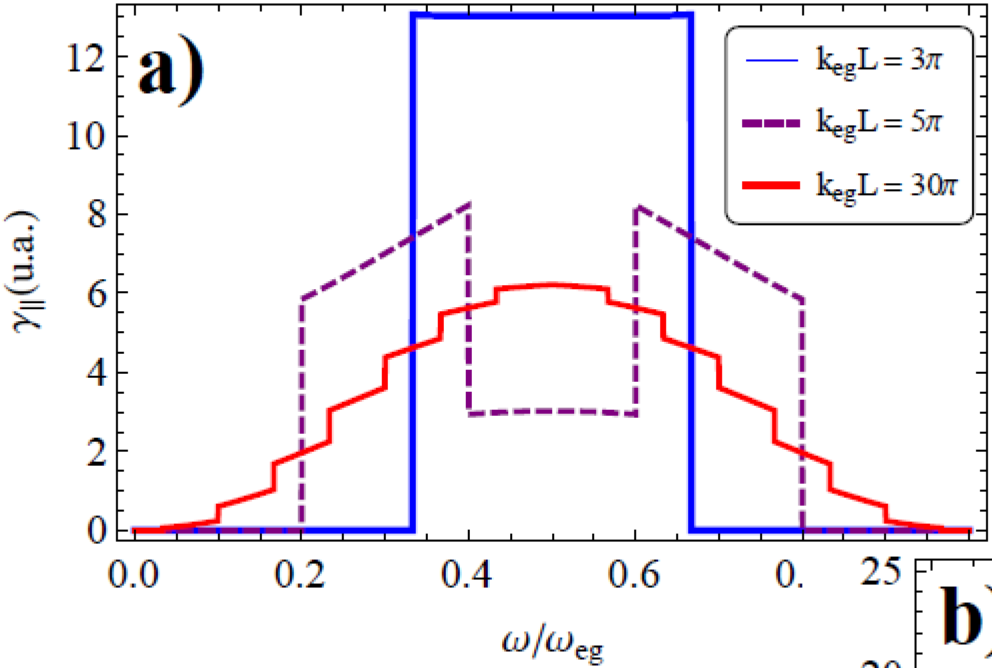


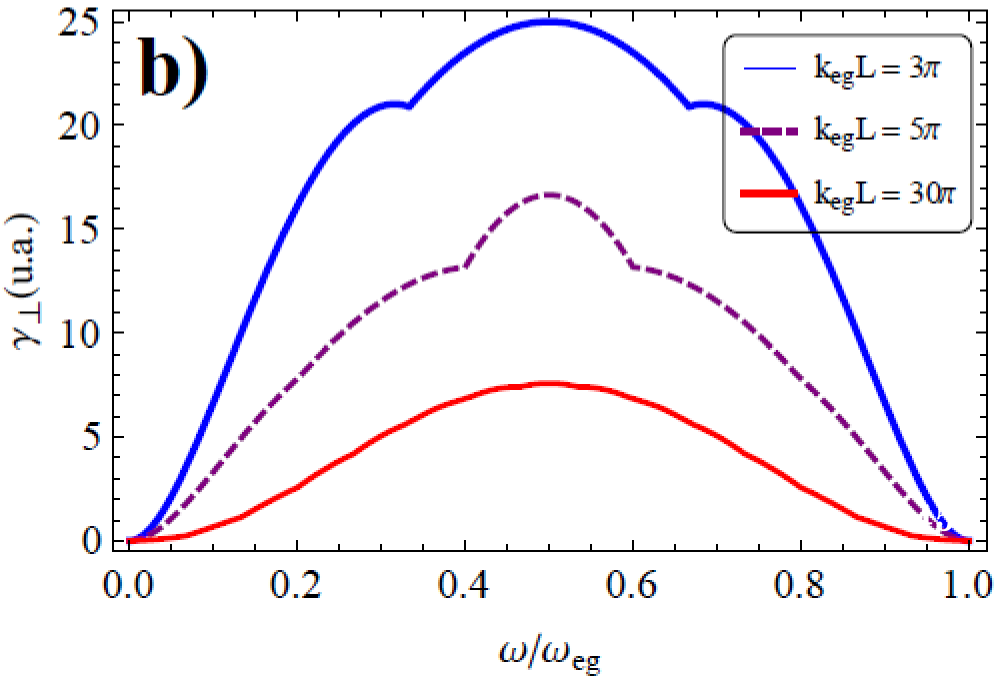
Átomo próximo a uma placa condutora



As contribuições paralela e perpendicular não tem significado separadamente.

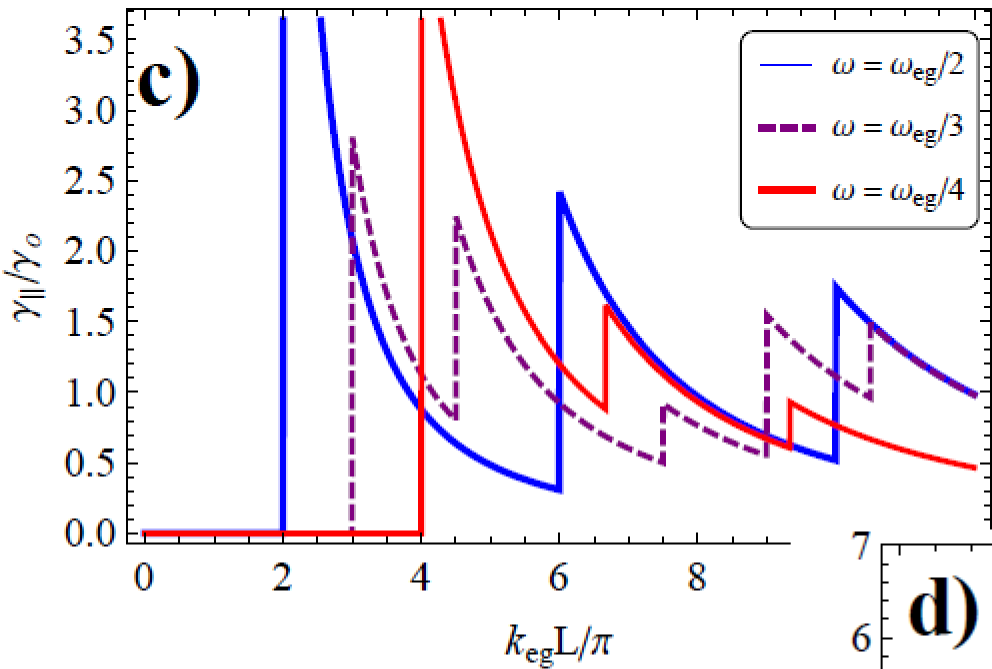
Átomo entre duas placas condutoras



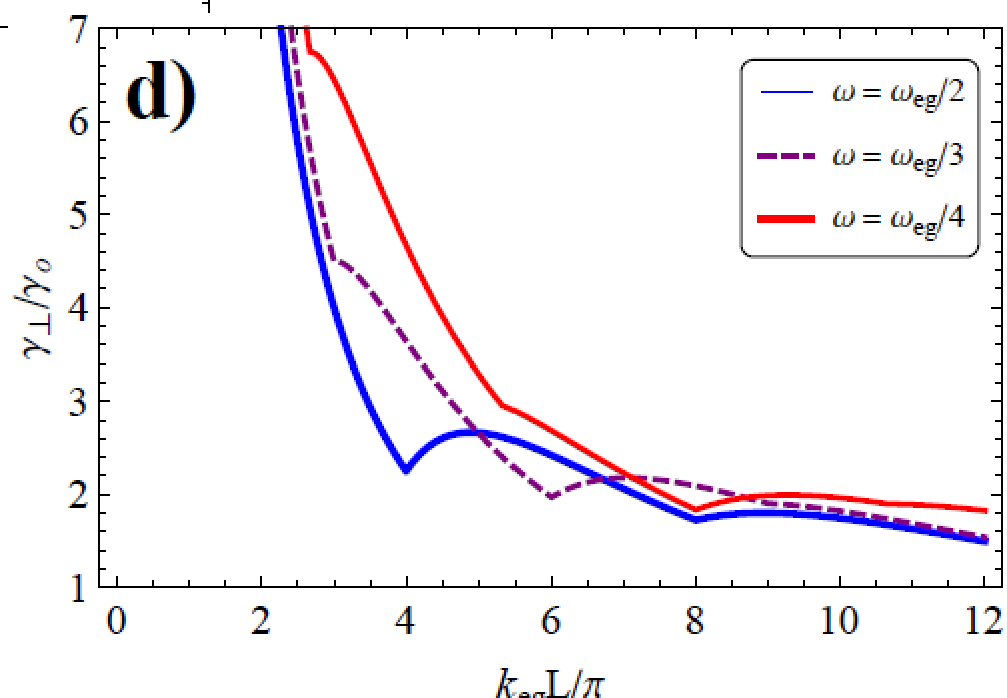


Como reflexo das descontinuidades na densidade de estados, o espectro de emissão também apresenta mudanças abruptas.

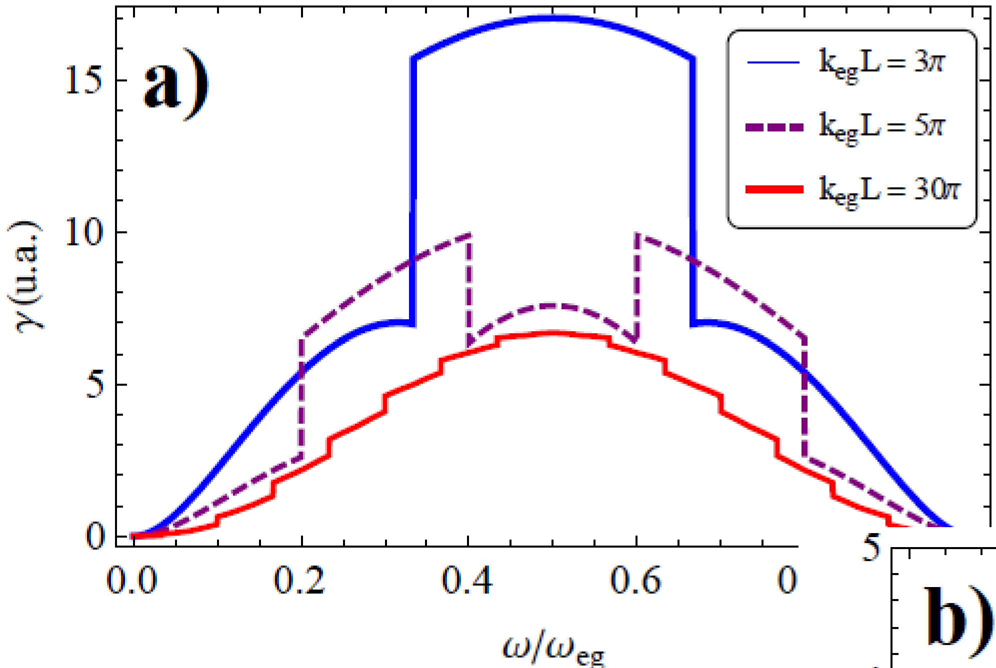
Átomo entre duas placas condutoras



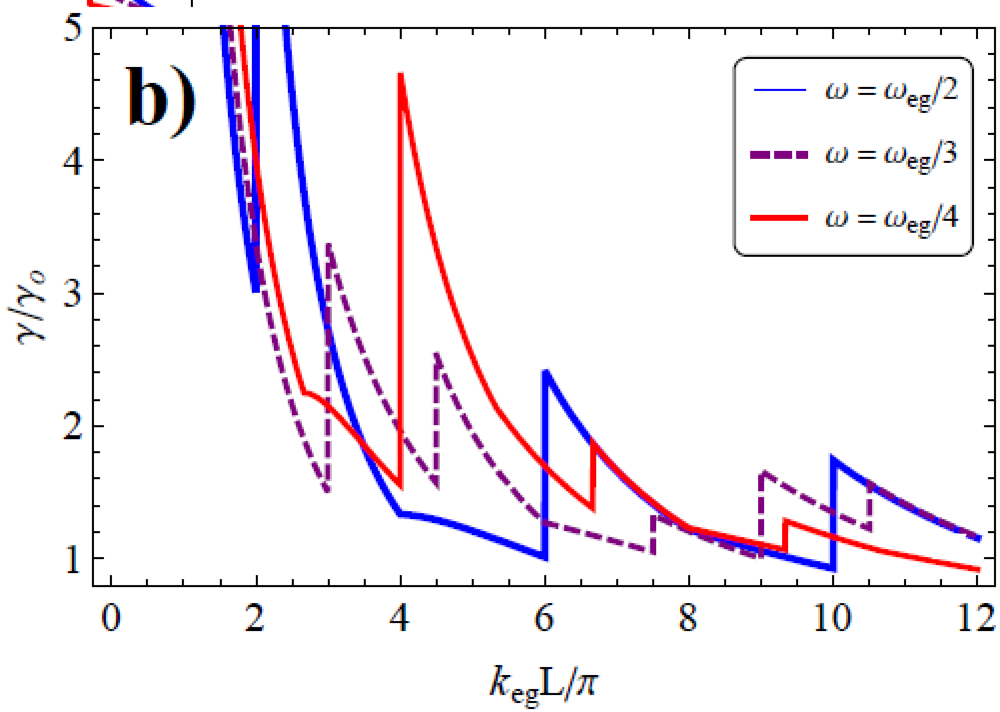
A contribuição paralela é suprimida para curtas distâncias (em todas as frequências).



Átomo entre duas placas condutoras



No entanto, a EEDF não é suprimida nessa situação!

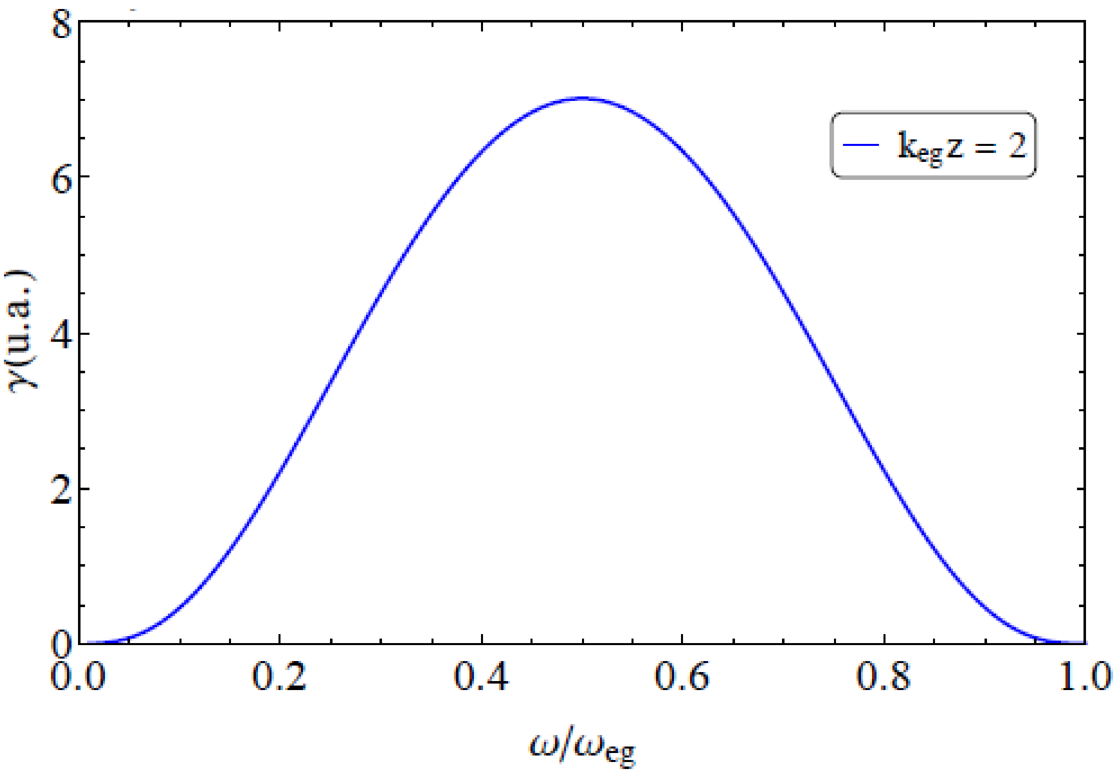


É possível suprimir a EE de um fóton e não suprimir a EEDF.

Átomo próximo a um meio dielétrico

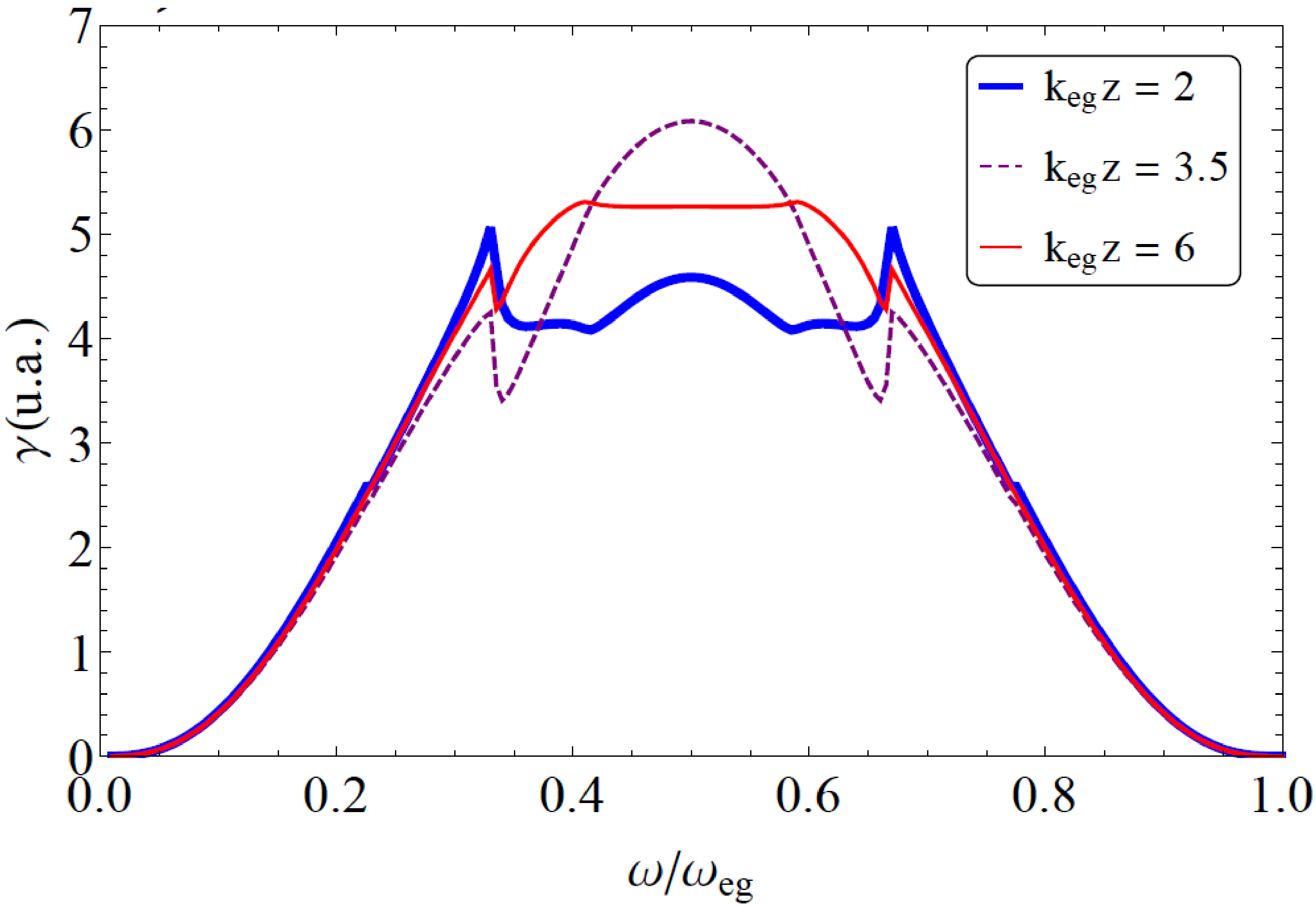
- Existem duas possibilidades: $\omega_{eg} < \omega_R$ e $\omega_{eg} > \omega_R$.

- No **primeiro caso**, no regime de **campo distante** o espectro de emissão não varia muito.



Átomo próximo a um meio dielétrico

- No segundo caso, a ressonância se reflete no espectro de emissão.



Comentários finais

- Realizamos uma **revisão detalhada** do que existe na literatura sobre EE de um e dois fótons.
- Fizemos um **estudo de base** do **efeito Purcell na EEDF** dentro do contexto da **EDQ com CC**.
- Além de **recuperar** alguns **resultados conhecidos** utilizando um **formalismo mais simples**, realizamos alguns avanços no entendimento **conceitua**l do fenômeno
- Mostramos uma maneira muito **simples** de obter o **espectro de EEDF a partir de resultados conhecidos** para a taxa de EE de um fóton.
- Estudamos **três exemplos** de efeito Purcel na EEDF e vimos que as influências de um corpo nas taxas de EE de um e dois fótons são, em geral, **diferentes**.

Perspectivas

- Estudar EE **além da aproximação de dipolo**. Estudar o **efeito Purcell** nos mais diversos tipos de emissão (**1 e 2 fótons** via **dipolo elétrico**, **dipolo magnético**, **quadrupolo elétrico** etc).

- Investigar os aspectos da EE e do efeito Purcell em outros sistemas (**moléculas**, **semicondutores**, **pontos quânticos**, ...).

- Estudar outros aspectos da EEDF, como a **distribuição angular** dos fótons emitidos ou até mesmo o **emaranhamento** dos mesmos.

- Considerar a influência de meios materiais **plasmônicos**, **metamateriais** ou materiais **bidimensionais** sobre a EE.

- Analisar formas de **controle** da EE através do efeito Purcell utilizando materiais cujas propriedades sejam **sintonizáveis** por meio de **agentes externos**.

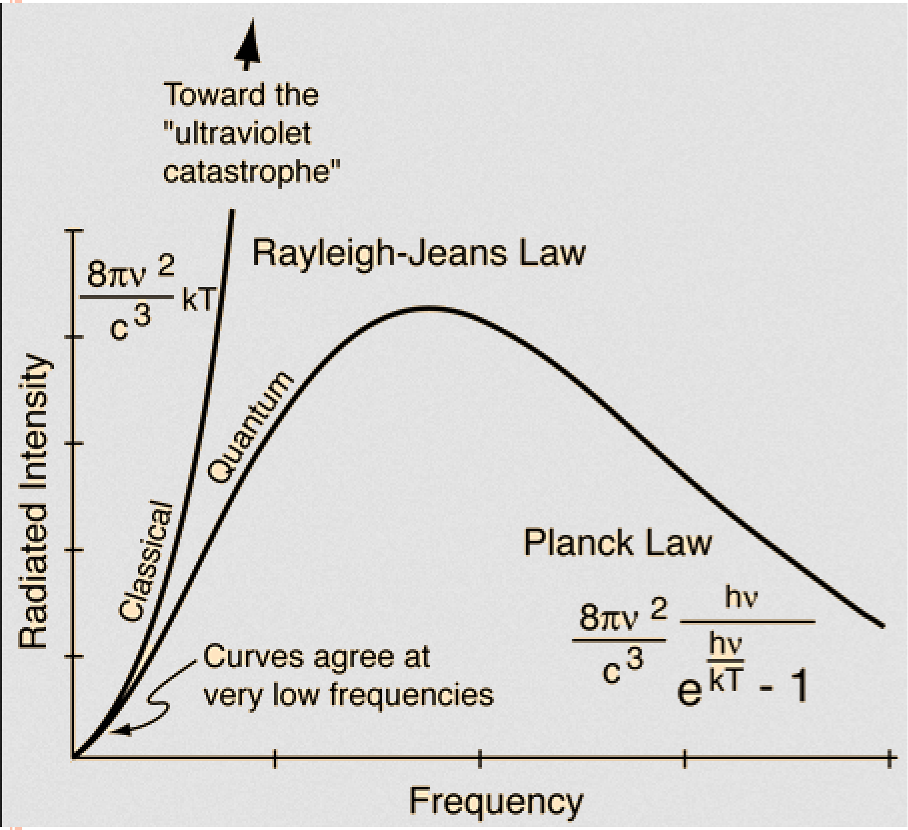
- Estudar os **canais de decaimento** da EE.

OBRIGADO!

Material suplementar

Espectro de emissão de corpo negro

- Teoria de **Planck** sobre radiação de corpo negro (**1900**):



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod6.html

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

Mesmo após o grande avanço de Planck, ainda tentavam entender a origem da lei de Planck de um ponto de vista mais fundamental.

APROXIMAÇÃO DE WEISSKOPF-WIGNER

- Para estudar a evolução temporal do sistema átomo-campo em uma escala de tempo longa em relação a $\frac{1}{\Gamma}$, é necessário um **modelo não-perturbativo** para o sistema.

- Em **1930**, **Weisskopf** e **Wigner** introduziram um modelo aproximado para a evolução temporal do sistema. Nesse modelo, a probabilidade de que o sistema permaneça no estado inicial é

$$|c_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}$$

- Pode-se mostrar que esse resultado decorre da **aproximação Markoviana**, que consiste em supor que o sistema não possui memória.

Aproximação de Weisskopf-Wigner

- Para tempos suficientemente curtos, $|c_i(t)|^2 \approx 1 - \Gamma t$ e identificamos a taxa de transição obtida pela regra de ouro como sendo o inverso do tempo de decaimento τ

- A aproximação de Weisskopf-Wigner é uma ótima aproximação para a evolução temporal do sistema, mas nem sempre.

- A evolução temporal do estado de um átomo em uma **cavidade ressonante**, por exemplo, **não** é dada por um decaimento exponencial.

EE e densidade de estados

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k |\underline{\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})}|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}).$$

- Definindo densidade local de estados como

$$\begin{aligned} \rho_l(\mathbf{r},\omega) &:= \rho_l^{\hat{\mathbf{x}}}(\mathbf{r},\omega) + \rho_l^{\hat{\mathbf{y}}}(\mathbf{r},\omega) + \rho_l^{\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r},\omega) \\ &= \sum_{\mathbf{k}p} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})|^2 \delta(\omega_k - \omega), \end{aligned}$$

- pode-se mostrar que

$$\int d^3\mathbf{r}\rho_l(\mathbf{r},\omega) = \rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}p} \delta(\omega_k - \omega)$$

- A taxa de EE depende da densidade de estados, mas apenas contribuem os estados que **acoplam** com o momento de dipolo da transição.

Taxas de EE de um fóton

- 1 placa:

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{3}{2}\frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\left[\frac{2}{3} - \frac{\mathrm{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)} - \frac{\cos(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^2} + \frac{\mathrm{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^3}\right]$$

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_o} = 3\frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\left[\frac{1}{3} - \frac{\cos(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^2} + \frac{\mathrm{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^3}\right]$$

- 2 placas:

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\frac{3\pi}{2k_{eg}L}\sum_{n=1}^{[k_{eg}L/\pi]} \mathrm{sen}^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right)\left[1 + \frac{n^2\pi^2}{k_{eg}^2 L^2}\right]$$

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\frac{3\pi}{k_{eg}L}\sum_{n=0}^{[k_{eg}L/\pi]} \cos^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right)\left[1 - \frac{n^2\pi^2}{k_{eg}^2 L^2}\right]$$

Média orientacional

- É muito comum situações onde a direção do momento de dipolo da transição seja aleatória. Nesse caso, devemos calcular a média orientacional. Obtemos

$$\boxed{\langle\Gamma\rangle(\mathbf{R}) = \frac{\pi|d_{eg}|^2\omega_{eg}}{3\epsilon_o\hbar}\rho_l(\mathbf{R},\omega_{eg}).}$$

- Para um átomo próximo a uma placa condutora,

$$\langle\Gamma\rangle = \frac{1}{3}\overline{\Gamma}_{\perp} + \frac{2}{3}\overline{\Gamma}_{\parallel}.$$

- A contribuição paralela é o dobro da perpendicular.

Emissão espontânea e o diádico de Green

- Pelas equações de Maxwell, pode-se mostrar que

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\mu_o \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{j}(\mathbf{r},t).$$

- No espaço de frequências,

$$\nabla \times \nabla \times \widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) = i\omega\mu_o\widetilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r},\omega).$$

- Essa equação é a equação de **Helmholtz vetorial** (não-homogênea). Seu resolvente é um diádico e satisfaz

$$\boxed{\nabla \times \nabla \times \mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \mathbb{I}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').}$$

Emissão espontânea e o diádico de Green

- Os modos são soluções da equação de Helmholtz homogênea

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})-\frac{\omega_k^2}{c^2}\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})=-\nabla^2\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})-\frac{\omega_k^2}{c^2}\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})=0$$

- Portanto, a representação espectral do diádico de Green permite escrevê-lo em termos dos modos como

$$\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)=\lim_{\epsilon\to 0^+}\sum_{\mathbf{k}p}c^2\frac{\mathbf{A}^*_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}')\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})}{\omega_k^2-(\omega+i\epsilon)^2}.$$

- O interessante é que sua parte imaginária é dada por

$$\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) \;=\; \frac{\pi c^2}{2\omega}\sum_{\mathbf{k}p}\mathbf{A}^*_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}')\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})\delta(\omega-\omega_k)$$

- de forma que

$$\boxed{\rho_l^{\hat{\mathbf{n}}}(\mathbf{r},\omega)=\frac{2\omega}{\pi c^2}\hat{\mathbf{n}}^*\cdot\left[\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r},\omega)\right]\cdot\hat{\mathbf{n}}.}$$

Média orientacional e diádico de Green

$$\rho_l(\mathbf{r},\omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2}\mathrm{Tr}\left[\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r},\omega)\right]$$

$$\frac{\langle\Gamma\rangle}{\Gamma_o} = \frac{2\pi c}{\omega_{eg}}\mathrm{Tr}\left[\mathrm{Im}\mathbb{G}(\mathbf{R},\mathbf{R},\omega_{eg})\right]$$

EE E RADIAÇÃO DE DIPOLO ELÉTRICO

- Pela definição do diádico de Green,

$$\widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r},\omega) = i\omega\mu_o \int d^3\mathbf{r}''\, \mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}'',\omega)\cdot\widetilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}'',\omega)$$

- Se considerarmos a distribuição de corrente de um **dipolo elétrico puntiforme e oscilante**, obtemos

$$\boxed{\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\cdot\mathbf{p} = \frac{1}{\mu_o\omega^2}\mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})}$$

- O diádico de Green pode ser escrito em termos das amplitudes de campos elétricos gerados por dipolos elétricos puntiformes.

$$\mathbb{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \frac{1}{\mu_o\omega^2 p}\begin{bmatrix} \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{x}}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{y}}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}$$

Identidade de Weyl e representação de espectro angular para o campo

- No calibre de Lorenz,

$$\mathbf{E}_{\mathrm{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = i\omega\left[1+\frac{1}{k^2}\nabla\nabla\cdot\right]\mathbf{A}_{\mathrm{p}}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{A}_{\mathrm{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = -i\mu_o\omega\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathbf{p}.$$

- Identidade de Weyl:

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{i}{2\pi}\int d\mathbf{k}_{\|}\frac{e^{i\mathbf{k}_{\|}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')+ik_z|z-z'|}}{k_z}, \qquad k_z = \begin{cases} \sqrt{k^2-k_{\|}^2} =: \xi, & \text{se} \quad k_{\|}\le k, \\ i\sqrt{k_{\|}^2-k^2} =: i\zeta, & \text{se} \quad k_{\|}>k. \end{cases}$$

- Para um dipolo orientado na direção z:

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(0)}(\mathbf{r}) = p\frac{i\mu_o c^2}{8\pi^2}\int d\mathbf{k}_{\|}\begin{bmatrix} \mp k_x \\ \mp k_y \\ k_{\|}^2/k_z \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_{\|}\cdot\mathbf{r}+ik_z|z-z'|}.$$

Campo elétrico de um dipolo elétrico refletido pela superfície

$$\mathbf{E}^{(sca)}_{p\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}) = p\frac{i\mu_o c^2}{8\pi^2}\int d\mathbf{k}_{\|}\left[-r^p(k_{\|})\right]\begin{bmatrix} k_x \\ k_y \\ -k_{\|}^2/k_z \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_{\|}\cdot\mathbf{r}+ik_z(z+z')}.$$

- Após efetuar a integral em x e y, na coincidência:

$$\mathbf{E}^{(sca)}_{p\hat{\mathbf{z}}}(z') = p\hat{\mathbf{z}}\frac{i\mu_o c^2}{4\pi}\int_0^\infty dk_{\|}\, r^p(k_{\|})\frac{k_{\|}^3}{k_z}e^{2ik_z z'}.$$

- Com isso, pode-se obter

$$\frac{\Gamma_\perp}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^\perp|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\left\{1+\frac{3}{2}\int_0^{k_{eg}} dk_{\|}\,\frac{k_{\|}^3}{k_{eg}^3\xi}\mathrm{Re}\left[r^p(k_{\|})e^{2i\xi z}\right]+\frac{3}{2}\int_{k_{eg}}^\infty dk_{\|}\,\frac{k_{\|}^3}{k_{eg}^3\zeta}\mathrm{Im}\left[r^p(k_{\|})\right]e^{-2\zeta z}\right\}$$

EE e coeficientes de Fresnel

- EE átomo próximo a um **meio semi-infinito, homogêneo e dispersivo.**

$$\frac{\Gamma_\perp}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\left\{1 + \frac{3}{2}\int_0^{k_{eg}} dk_\parallel \, \frac{k_\parallel^3}{k_{eg}^3 \xi} \mathrm{Re}\left[r^p(k_\parallel) e^{2i\xi z}\right] + \frac{3}{2}\int_{k_{eg}}^{\infty} dk_\parallel \, \frac{k_\parallel^3}{k_{eg}^3 \zeta} \mathrm{Im}\left[r^p(k_\parallel)\right] e^{-2\zeta z}\right\}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Gamma_\parallel}{\Gamma_o} &= \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\left\{1 + \frac{3}{4}\int_0^{k_{eg}} dk_\parallel \, \frac{k_\parallel}{k_{eg}^3 \xi} \mathrm{Re}[(k_{eg}^2 r^s(k_\parallel) - \xi^2 r^p(k_\parallel)) e^{2i\xi z}]\right\} \\ &+ \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2}\frac{3}{4}\int_{k_{eg}}^{\infty} dk_\parallel \, \frac{k_\parallel}{k_{eg}^3 \zeta} \mathrm{Im}[k_{eg}^2 r^s(k_\parallel) + \zeta^2 r^p(k_\parallel)] e^{-2\zeta z}.\end{aligned}$$

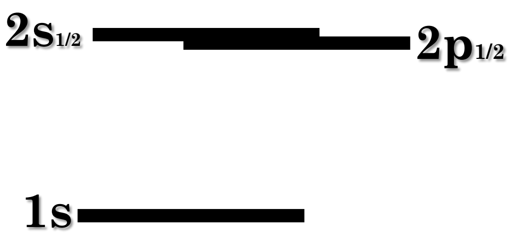
- Em geral, o átomo também pode decair emitindo **ondas evanescentes.**

$$k_z = \begin{cases} \sqrt{k^2 - k_\parallel^2} =: \xi, & \text{se} \quad k_\parallel \le k, \\ i\sqrt{k_\parallel^2 - k^2} =: i\zeta, & \text{se} \quad k_\parallel > k. \end{cases}$$

Metaestabilidade do estado 2s do átomo de H

- A transição **2s – 1s** do átomo de H, em princípio, é uma transição **ressonante** devido ao **desvio Lamb**

$$\Gamma_o = \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2 \omega_{eg}^3}{3\pi \epsilon_o \hbar c^3}.$$



- Porém, a taxa de transição pela EE de um fóton entre os estados $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ é muito pequena.

Fórmulas para a EEDF omitidas

$$\gamma(\omega) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\omega(\omega_{eg}-\omega)\sum_{i,j}\rho_l^{\mathrm{e}_i}(\omega)\rho_l^{\mathrm{e}_j}(\omega_{eg}-\omega)|\mathbb{D}_{ij}(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2.$$

- Para uma transição entre estados s:

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'}\omega_k\omega_{k'}|D(\omega_k,\omega_{k'})|^2|\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}|^2\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg}),\\
\gamma(\omega) &= \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2}\omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2\mathrm{Tr}[\mathrm{Im}\mathbb{G}(\omega)\cdot\mathrm{Im}\mathbb{G}(\omega_{eg}-\omega)]|D(\omega,\omega_{eg}-\omega)|^2,\\
\frac{\gamma(\omega)}{\gamma_o(\omega)} &= \frac{1}{3}\sum_i P_i(\omega)P_i(\omega_{eg}-\omega).
\end{aligned}$$