



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FÍSICA

## Efeito Purcell na emissão espontânea de um e dois fótons

**Yuri Muniz de Souza**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

**Orientador: Carlos Farina de Souza**

**Coorientador: Wilton Júnior de Melo  
Kort-Kamp**

Rio de Janeiro

Agosto de 2018

# Resumo

## Efeito Purcell na emissão espontânea de um e dois fótons

Yuri Muniz de Souza

Orientador: Carlos Farina de Souza

Coorientador: Wilton Júnior de Melo Kort-Kamp

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

O processo de emissão espontânea (EE) é um dos fenômenos mais impressionantes que ocorrem na natureza. O fenômeno consiste no decaimento de um emissor quântico excitado (por exemplo átomos ou moléculas), mesmo quando ele está isolado de todos os outros corpos no Universo, pela emissão de um ou mais fótons. Trata-se de um fenômeno cuja explicação mais adequada se dá no contexto da eletrodinâmica quântica (EDQ). Em 1946, Edward Mills Purcell mostrou que, ao contrário do que se imaginava na época, o tempo de vida de um emissor não é uma propriedade intrínseca do emissor, mas pode ser substancialmente alterado pela presença de corpos na vizinhança do mesmo. Por esse motivo, a influência de corpos na taxa de EE ficou conhecida como efeito Purcell. Esta dissertação tem como objetivo fazer uma revisão detalhada sobre EE de um fóton e o efeito Purcell, além de fazer um estudo de base do efeito Purcell na EE de dois fótons (EEDF), assunto muito pouco explorado na literatura.

O primeiro capítulo é uma revisão de EDQ em baixas energias voltada para o estudo

da interação átomo-campo. Começamos pela quantização de um sistema de partículas carregadas interagindo com o campo eletromagnético que, nessa teoria, também é quantizado. Escrevemos os operadores de campo supondo que eles satisfaçam uma condição de contorno (CC) arbitrária, que pode ser imposta, por exemplo, pela presença de objetos. Posteriormente, tratamos do caso onde o sistema de partículas é localizado, formando por exemplo um átomo ou uma molécula. Deduzimos rigorosamente o hamiltoniano de interação dipolar, deixando claro o regime de validade da chamada aproximação de dipolo. Encerramos o capítulo discutindo algumas aplicações da teoria além do tema da dissertação, a saber, o desvio Lamb, a força de Casimir-Polder entre um átomo e uma parede perfeitamente condutora e o efeito Casimir.

No segundo capítulo, iniciamos nossa discussão sobre EE e efeito Purcell. Após uma introdução histórica ao assunto, introduzimos o formalismo para o cálculo da taxa de EE de um fóton por um emissor próximo a uma superfície arbitrária. Discutimos que fatores influenciam o tempo de vida de um átomo, deduzindo as regras de seleção para a EE de um fóton e estudando a influência da densidade de estados do campo eletromagnético na EE, fundamental para a compreensão do efeito Purcell. Investigamos, então, o caso de um átomo próximo a uma placa plana perfeitamente condutora e um átomo entre duas placas paralelas perfeitamente condutoras. Discutimos, ainda, a conexão entre a taxa de EE e o tensor de Green da equação de Helmholtz vetorial e calculamos a taxa de EE de um átomo próximo a um meio semi-infinito, homogêneo e dispersivo.

O último capítulo é reservado ao estudo detalhado da EEDF, sendo este realizado nos mesmos moldes do capítulo anterior. Derivamos uma fórmula para o cálculo da EEDF de um átomo próximo a uma superfície arbitrária. Discutimos as regras de seleção para a EEDF, assim como a influência da densidade de estados do campo na emissão. Em seguida, mostramos que a taxa de EEDF também pode ser escrita em termos do tensor de Green, o que permite estabelecer uma relação entre as taxas de EE de um e dois fótons. Com o objetivo de comparar o efeito Purcell na EE de um fóton e na EEDF, calculamos

a taxa de EEDF de um átomo próximo a uma placa perfeitamente condutora e entre duas placas perfeitamente condutoras. Encerramos a dissertação ilustrando o formalismo desenvolvido em uma situação mais complicada, a saber, a EEDF de um átomo próximo a um material dispersivo.

**Palavras-chave:** eletrodinâmica quântica, emissão espontânea, emissão de dois fótons, efeito Purcell.

# Abstract

## Purcell effect on the spontaneous emission of one and two photons

Yuri Muniz de Souza

**Orientador:** Carlos Farina de Souza

**Coorientador:** Wilton Júnior de Melo Kort-Kamp

*Abstract* da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Spontaneous emission (SE) is one of the most remarkable phenomena present in nature. This phenomenon consists on the decay of an excited quantum emitter (e.g. atoms or molecules), even when it is isolated from all other bodies in the Universe, by the emission of one or more photons. It is a phenomenon whose most adequate explanation resides in quantum electrodynamics (QED) theory. In 1946, Edward Mills Purcell has shown that, contrary to what was imagined at the time, the lifetime of an emitter is not an intrinsic property of it, but can be substantially modified by the presence of bodies in the vicinity of the emitter. For this reason, the influence of the environment on the SE rate is known as Purcell effect. This dissertation aims to make a detailed review of SE and the Purcell effect, as well as study the Purcell effect in two-photon SE (TPSE), a subject not very explored in the literature.

The first chapter is a review of QED in low energies focused on the study of the atom-field interaction. We begin by quantizing a system of charged particles interacting

with the electromagnetic field which, in this theory, is also quantized. We write the field operators assuming that they satisfy an arbitrary boundary condition (BC), which can be imposed, for example, by the presence of objects. Subsequently, we consider the situation where the particles are localized, constituting an atom or a molecule. We rigorously derive the dipole interaction Hamiltonian, making clear the validity regime of the so-called dipole approximation. We conclude this chapter by discussing some applications of the theory beyond the subject of the present dissertation, namely, the Lamb shift, the Casimir-Polder force between an atom and a perfectly conducting wall and the Casimir effect.

In the second chapter, we start our discussion on SE and Purcell effect. After a historical review of the subject, we introduce the formalism for calculating the one-photon SE rate by an emitter close to an arbitrary surface. We discuss which factors influence the lifetime of an atom, deducing the selection rules for the one-photon SE and studying the influence of the electromagnetic field density of states on the SE rate, fundamental for a better understanding of the Purcell effect. We then investigate the case where an atom is placed near a perfectly conducting flat plate and then between two perfectly conducting parallel plates. We also discuss the connection between the SE rate and the Green's dyadic of the vectorial Helmholtz equation and calculate the SE rate of an atom near a semi-infinite, homogeneous and dispersive medium.

The last chapter is reserved for a detailed study of the TPSE, which is carried out in the same way as in the previous chapter. We derive a formula for the TPSE calculation of an atom near an arbitrary surface. Then we discuss the selection rules for the TPSE, as well as the influence of the field density of states on the emission. Next, we show that the TPSE rate can also be written in terms of the Green's dyadic, which allows us to establish a relation between the SE rates of one and two photons. In order to compare the Purcell effect on the one-photon SE and on the TPSE, we calculate the TPSE rate of an atom near a perfectly conducting plate and between two perfectly conducting plates. We conclude the dissertation by illustrating the developed formalism in a more complicated

situation, namely, the TPSE of an atom in the vicinity of a dispersive material.

**Keywords:** quantum electrodynamics, spontaneous emission, two-photon emission, Purcell effect.

# Sumário

<b>Sumário</b>	<b>viii</b>
<b>Introdução</b>	<b>xi</b>
<b>1 Eletrodinâmica quântica em baixas energias</b>	<b>1</b>
1.1 Quantização do campo eletromagnético no calibre de Coulomb . . . . .	2
1.1.1 Eletrodinâmica no espaço recíproco . . . . .	3
1.1.2 Formalismo lagrangiano e hamiltoniano da eletrodinâmica clássica .	9
1.1.3 Quantização canônica no calibre de Coulomb . . . . .	11
1.1.4 EDQ com condições de contorno periódicas . . . . .	15
1.1.5 EDQ com condições de contorno genéricas . . . . .	16
1.2 Interação átomo-campo . . . . .	17
1.2.1 Hamiltoniano de acoplamento mínimo . . . . .	17
1.2.2 A aproximação de dipolo . . . . .	20
1.2.3 Outras possíveis formulações da EDQ . . . . .	21
1.2.4 O hamiltoniano de interação dipolar . . . . .	22
1.3 Alguns efeitos do vácuo quântico . . . . .	26
1.3.1 Desvio Lamb . . . . .	27
1.3.2 Força de Casimir-Polder entre um átomo e uma parede condutora .	32
1.3.3 Efeito Casimir . . . . .	34

<b>2</b>	<b>Emissão espontânea e efeito Purcell</b>	<b>37</b>
2.1	Breve histórico da emissão espontânea . . . . .	38
2.1.1	Coeficientes A e B de Einstein . . . . .	38
2.1.2	Efeito Purcell . . . . .	40
2.2	Formalismo geral . . . . .	42
2.2.1	Evolução temporal de sistemas quânticos interagentes e a regra de ouro de Fermi . . . . .	42
2.2.2	Aproximação de Weisskopf-Wigner . . . . .	47
2.2.3	Emissão espontânea de um fóton . . . . .	49
2.2.4	Densidade de estados e emissão espontânea . . . . .	52
2.2.5	Regras de seleção . . . . .	53
2.3	O efeito Purcell . . . . .	55
2.3.1	Átomo próximo a uma placa condutora . . . . .	56
2.3.2	Átomo entre duas placas condutoras . . . . .	60
2.4	Emissão espontânea e o tensor de Green . . . . .	64
2.4.1	O tensor de Green da equação de onda . . . . .	65
2.4.2	Tensor de Green e densidade de estados . . . . .	67
2.4.3	Emissão espontânea e radiação de dipolo . . . . .	70
2.4.4	Emissão espontânea de um átomo próximo a um meio dispersivo semi-infinito . . . . .	72
<b>3</b>	<b>Emissão espontânea de dois fótons</b>	<b>79</b>
3.1	Breve histórico da emissão espontânea de dois fótons . . . . .	80
3.2	Formalismo geral . . . . .	82
3.2.1	Regra de ouro de Fermi para transições em 2 <sup>a</sup> ordem . . . . .	82
3.2.2	Emissão espontânea de dois fótons . . . . .	85
3.2.3	Densidade de estados e as regras de seleção para a EEDF . . . . .	89

3.2.4	EEDF e o tensor de Green da equação de onda . . . . .	90
3.2.5	O fator Purcell: uma conexão entre as taxas de EE de um e dois fótons . . . . .	92
3.2.6	Transições entre estados esfericamente simétricos . . . . .	94
3.3	Efeito Purcell na EEDF . . . . .	96
3.3.1	Átomo próximo a uma placa condutora . . . . .	97
3.3.2	Átomo entre duas placas condutoras . . . . .	100
3.3.3	EEDF de um átomo próximo a um dielétrico . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo alternativo das densidades espectrais de EEDF</b>	<b>112</b>
A.1	Átomo próximo a uma placa condutora . . . . .	113
A.2	Átomo entre duas placas condutoras . . . . .	114

# Introdução

Uma das características mais marcantes e revolucionárias trazida pela teoria quântica no início do século XX é a ideia de que alguns fenômenos físicos observáveis podem ser atribuídos ao vácuo. Ao contrário do que se pensava antes do surgimento da mecânica quântica, o vácuo não pode ser pensado como um simples espaço vazio, inerte e que não responde e não se altera sob nenhuma ação ou estímulo externo sobre ele. Na eletrodinâmica quântica (EDQ), teoria que descreve a interação da radiação com a matéria no contexto da física quântica, o vácuo é caracterizado por constantes flutuações do campo eletromagnético, além de uma energia infinita, a chamada energia de ponto zero do vácuo [1]. De fato, pode-se mostrar que o princípio de incerteza de Heisenberg implica a existência da energia de ponto zero, assim como a existência de outras flutuações quânticas, como flutuações nas distribuições de cargas e correntes em átomos.

A EDQ é a teoria mais fundamental da interação da radiação com a matéria que existe. Dependendo da situação, é possível descrever a matéria de forma não relativística. Isso é possível sempre que a escala de energia do fenômeno for muito baixa quando comparada à energia de repouso das partículas envolvidas. Caso contrário, é imprescindível uma descrição relativística do sistema. Ao longo dessa dissertação, trataremos sempre de fenômenos não relativísticos. Nesse sentido, podemos dizer que investigaremos fenômenos da EDQ em baixas energias.

Um dos fenômenos da EDQ e que pode ser atribuído diretamente à energia de ponto zero do vácuo é o chamado efeito Casimir, proposto por H.B.G. Casimir em 1948 [2]. Esse efeito consiste, basicamente, na força atrativa entre duas placas planas e paralelas,

neutras e perfeitamente condutoras localizadas no vácuo. Classicamente, a energia de interação eletromagnética entre as duas placas é nula. A força de Casimir é, portanto, genuinamente quântica e, como propôs Casimir, sua origem pode ser explicada pela alteração na energia de ponto zero do campo eletromagnético causada pela presença das placas. Como veremos em uma seção desta dissertação, Casimir mostrou que, apesar de a energia do vácuo no espaço livre ser infinita, podemos medir variações dessa energia se introduzirmos corpos no espaço que modificarão as condições de contorno sobre os modos do campo eletromagnético, alterando assim as frequências permitidas desses modos e, por conseguinte, a energia de ponto zero do vácuo.

A EDQ é hoje considerada a teoria mais bem sucedida da física, sendo capaz de explicar tanto o efeito Casimir como também as forças dispersivas, processos de absorção e emissão estimulada de luz, a emissão espontânea, o desvio Lamb e o momento de dipolo magnético anômalo do elétron [3]. Nesses dois últimos, a EDQ fornece os maiores acordos entre teoria e experimento já alcançados, com uma concordância de mais de dez algarismos significativos [4]. Longe de ser uma teoria do passado, os efeitos da EDQ não só intrigam físicos até hoje, como também constituem tópicos de pesquisa atuais. A grande área da interação da radiação com a matéria, hoje, é dominada por trabalhos onde se investigam vários efeitos, como as forças dispersivas, a transferência de energia ressonante e a própria força de Casimir. Podemos dizer que o interesse atual nesses temas reside em estudar esses fenômenos em situações não-triviais, onde talvez alguns comportamentos geralmente observados nas situações mais comuns sejam modificados, como também na busca de um controle maior das várias formas de interação da radiação com a matéria.

Um desses fenômenos da EDQ de interesse atual é o tema central dessa dissertação, a emissão espontânea (EE). A EE consiste no decaimento de um átomo excitado, mesmo que ele esteja isolado de todos os outros corpos do universo e que não haja campos eletromagnéticos externos aplicados, pela emissão de um ou mais fótons. Esse é um

fenômeno surpreendente mesmo do ponto de vista de mecânica quântica elementar pois, nessa teoria, os estados excitados de um átomo são estados estacionários. A EE só foi bem entendida com o advento da eletrodinâmica quântica. Nessa teoria, o estado de um átomo excitado no vácuo não é mais um estado estacionário do sistema átomo-campo, o que dá origem ao decaimento espontâneo. Em particular, a EE pode ser entendida como uma emissão estimulada pelas flutuações quânticas do vácuo<sup>1</sup>.

Ao contrário do que se poderia imaginar, o tempo de vida de um emissor não depende somente de suas propriedades, mas também do ambiente ao seu redor. Edward Mills Purcell fez essa previsão em 1946, contrariando o conhecimento comum da época de que a taxa de EE deveria depender somente das propriedades do emissor [7]. Desde então, essa dependência ficou conhecida como efeito Purcell e já foi muito estudada no decaimento de um átomo pela emissão de um único fóton, processo muito mais comum na natureza do que processos envolvendo a emissão simultânea de vários fótons. Pode-se dizer que o trabalho de Purcell constituiu o marco inicial da chamada EDQ de cavidades (EDQC). Desse modo, a presença de corpos na vizinhança de um emissor pode aumentar, diminuir, ou até mesmo suprimir a EE.

A possibilidade de se obter um controle do decaimento espontâneo por meio do efeito Purcell é muito promissora por várias razões. Uma delas é que o interesse na manipulação de átomos, moléculas e outros sistemas em estados excitados é enorme. O efeito Purcell se apresenta como uma possível forma de controle do tempo de vida de um átomo. Além disso, podemos por exemplo utilizar o tempo de decaimento de um emissor como uma sonda para investigarmos propriedades de certos materiais, já que algumas delas estão codificadas, de alguma maneira, no tempo de vida do átomo e também em outros aspectos da EE.

Apesar de a EE de um fóton ser muito comum, em alguns casos outros tipos de

---

<sup>1</sup>Na verdade, a taxa de EE possui duas contribuições: flutuações quânticas do vácuo e reação de radiação [5]. Pode-se mostrar que essa separação das duas contribuições é uma condição necessária para que as taxas de variação dos operadores de campo sejam hermitianas [6]

decaimento são relevantes. Isso acontece, por exemplo, quando a EE de um fóton é proibida devido às regras de seleção. Nessa situação, o decaimento pela emissão simultânea de dois fótons pode ser o processo dominante. A emissão espontânea de dois fótons (EEDF) é um fenômeno extremamente rico pois, nesse decaimento, qualquer combinação de frequência dos fótons emitidos que satisfaça à conservação de energia é permitida. Isso resulta em um espectro de emissão de banda larga, ao contrário do que ocorre na emissão de um fóton, onde o fóton emitido deve ter energia igual à energia da transição atômica.

Originalmente, a EEDF foi estudada na transição  $2s \rightarrow 1s$  em átomos de hidrogênio e hélio. A razão para isso é que, nesses sistemas, o estado  $2s$  é o único estado que não decai pela EE de um fóton, sendo chamado de estado metaestável. Outro motivo é o fato de que o espectro de emissão de algumas nebulosas planetárias não pode ser explicado por nenhuma outra forma de decaimento, sendo majoritariamente devido à EEDF. Todavia, o estudo desse fenômeno se desenvolveu e começou a ser investigado também em outros sistemas. A EEDF passou a ser estudada em átomos de muitos elétrons e, até mesmo, em materiais semicondutores. A busca de sistemas onde a EEDF se mostra presente deu origem a alguns trabalhos importantes em óptica e física atômica.

Recentemente, o estudo desse processo foi retomado devido ao fato de que estados do campo de dois fótons desempenham um papel fundamental em óptica, em particular na área de informação quântica. Controlar a geração e as propriedades de um par de fótons é de extremo interesse e uma das formas de se fazer isso é utilizando o efeito Purcell. O crescente progresso em óptica de campo próximo, plasmônica e metamateriais, trazem grandes perspectivas para essa área, que tem atraído o interesse de diversos grupos de pesquisa [8, 9]. A imposição de condições apropriadas para o aumento da taxa de EEDF de um sistema pode dar origem a novas e mais eficientes fontes de pares de fótons. É bem provável que, em um futuro próximo, possamos escolher com que frequências, em que direções e em que estados de polarização os fótons serão produzidos. Essa dissertação se apresenta como um trabalho onde busca-se entender, de um ponto de vista fundamental,

qual a influência de corpos nas taxas de EE de um e dois fótons e como é possível utilizar esse efeito para controlar a EE.

A dissertação está dividida em quatro capítulos. O primeiro está voltado para a exposição do formalismo da EDQ, a ser utilizado nos capítulos subsequentes. Mostramos como é possível fazer uma descrição quântica, não relativística, de um sistema de partículas carregadas que interagem com o campo eletromagnético. Nessa descrição, tanto as partículas como os campos são quantizados. Nosso maior interesse é estudar a interação de um átomo com o campo e, para isso, desenvolvemos o ferramental apropriado para esse estudo. Com a finalidade de entendermos melhor alguns aspectos da EDQ, além de apreciar alguns dos ricos efeitos que essa teoria é capaz de explicar, discutimos como exemplos introdutórios o desvio Lamb, a força de Casimir-Polder entre um átomo e uma parede perfeitamente condutora e o efeito Casimir padrão. O capítulo 2 está dedicado ao estudo da EE e do efeito Purcell, desde sua história até a descrição quantitativa desse fenômeno. Começamos o estudo pelo caso mais comum, a EE de um fóton. Apresentamos alguns exemplos do efeito Purcell e, posteriormente, deduzimos uma fórmula para a taxa de EE de um fóton em termos do tensor de Green da equação de Helmholtz vetorial. Essa fórmula é uma ferramenta poderosa no estudo do efeito Purcell, permitindo o cálculo de taxas de decaimento para átomos próximos a qualquer material. No capítulo 3, nos dedicamos exclusivamente ao estudo da EEDF. Também deduzimos algumas fórmulas para o cálculo da taxa de decaimento. Mostramos que o efeito Purcell na EEDF pode ser estudado de um modo relativamente simples se calcularmos as taxas de EE de um fóton na mesma situação. Como aplicações do formalismo desenvolvido, calculamos as taxas de EEDF em algumas situações, a saber, um átomo próximo a uma placa condutora, entre duas placas condutoras paralelas entre si e próximo a um meio dielétrico semi-infinito. No segundo caso, mostramos que não é possível que haja supressão da EEDF, em contraste com a EE de um fóton. No último capítulo tecemos alguns comentários gerais sobre a dissertação e perspectivas para futuros trabalhos nessa área.



# Capítulo 1

## Eletrodinâmica quântica em baixas energias

Neste capítulo faremos uma breve exposição da EDQ em baixas energias direcionada ao estudo de fenômenos físicos de nosso interesse, como a emissão espontânea. Apesar de já haver muito material sobre o assunto na literatura, abordaremos esse tópico visando estabelecer uma notação e chamar atenção para alguns detalhes e sutilezas que serão de extrema relevância para a compreensão dos problemas a serem tratados nos próximos capítulos. É importante salientar que este capítulo não tem como objetivo ser completo. Para uma discussão detalhada, recomendo o excelente livro *Photons and atoms: introduction to quantum electrodynamics* de C. Cohen-Tannoudji [10], referência principal na escrita deste capítulo.

Começaremos apresentando o formalismo da EDQ, com a quantização de um sistema de partículas carregadas interagindo com o campo eletromagnético. Discutiremos as alterações que devem ser feitas devido à possível presença de condições de contorno sobre os campos. Ao longo dessa dissertação, suporemos que as partículas estejam localizadas no espaço, formando um conjunto de átomos, moléculas, etc. Estudaremos então, a interação dos átomos com o campo de radiação, obtendo diferentes hamiltonianos para o sistema, equivalentes entre si, e deixando explícitas as vantagens e desvantagens de cada um deles. Por fim, consideraremos alguns exemplos importantes de efeitos da EDQ.

## 1.1 Quantização do campo eletromagnético no calibre de Coulomb

Nosso ponto de partida para a quantização de um sistema formado por  $N$  partículas carregadas interagindo com campos eletromagnéticos será considerar para os campos as equações de Maxwell microscópicas, a saber

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_o} \rho(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t), \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_o \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (1.4)$$

onde  $c = (\mu_o \epsilon_o)^{-1/2}$ . As distribuições de cargas e correntes são descritas por

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}), \quad (1.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}), \quad (1.6)$$

onde  $q_{\alpha}$  é a carga elétrica da  $\alpha$ -ésima partícula,  $\mathbf{r}_{\alpha}$  seu vetor posição no instante  $t$ ,  $\mathbf{v}_{\alpha} = \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}$  e a soma em  $\alpha$  se estende pelo conjunto de  $N$  partículas. Supondo movimentos não-relativísticos, a dinâmica das partículas é regida pela segunda lei de Newton, ou seja,

$$m_{\alpha} \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_{\alpha}(t) = q_{\alpha} [\mathbf{E}(\mathbf{r}_{\alpha}(t), t) + \mathbf{v}_{\alpha}(t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_{\alpha}(t), t)] \quad , \quad \alpha = 1, \dots, N, \quad (1.7)$$

onde  $m_{\alpha}$  é a massa da  $\alpha$ -ésima partícula. Não iremos considerar nessa exposição a presença de meios materiais arbitrários, que necessitariam de um tratamento diferenciado no que diz respeito aos campos dentro da matéria [11,12]. Todavia, materiais não dissipativos podem, sob certas circunstâncias, ser tratados dentro desse formalismo a partir da imposição de condições de contorno sobre os campos.

### 1.1.1 Eletrodinâmica no espaço recíproco

A fim de fazer a quantização de um sistema de partículas e campos, é extremamente conveniente escrever os campos em termos de suas transformadas de Fourier espaciais. Para um campo  $F(\mathbf{r}, t)$  genérico, escrevemos

$$F(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \tilde{F}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \tilde{F}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{r} F(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.8)$$

Devido à realidade dos campos, suas transformadas de Fourier devem satisfazer  $\tilde{F}^*(\mathbf{k}, t) = \tilde{F}(-\mathbf{k}, t)$ . A motivação maior para essa transformação é que ela nada mais é que uma expansão em ondas planas, conjunto completo de soluções das equações de Maxwell homogêneas (na verdade é apenas uma expansão na parte espacial, solução da equação de Helmholtz homogênea). Sendo o nosso objetivo final estudar o campo de radiação, toda a informação sobre a influência das distribuições de cargas e correntes sobre o campo estará contida nos coeficientes de Fourier, como na equação (1.8). Além do mais, uma das grandes vantagens dessa expansão é que as equações de Maxwell no espaço recíproco não envolvem derivadas espaciais, ou seja, são estritamente locais:

$$i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t), \quad (1.9)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{k}, t) = 0, \quad (1.10)$$

$$i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{k}, t), \quad (1.11)$$

$$i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{k}, t) = \mu_0 \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, t). \quad (1.12)$$

Fica claro, no espaço recíproco, que duas das equações de Maxwell, (1.9) e (1.10), são equações puramente algébricas que impõem vínculos sobre as componentes longitudinais (paralelas ao vetor  $\mathbf{k}$ ) dos campos, denotadas por  $\tilde{\mathbf{E}}_{\parallel}$  e  $\tilde{\mathbf{B}}_{\parallel}$ . Conseqüentemente, a dinâmica dos campos passa a ser ditada apenas por suas componentes transversas  $\tilde{\mathbf{E}}_{\perp}$  e  $\tilde{\mathbf{B}}_{\perp}$  (perpendiculares ao vetor  $\mathbf{k}$ ).

As equações de Maxwell homogêneas (1.2) e (1.3) permitem a introdução dos potenciais eletromagnéticos  $U(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  tais que  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) -$

$\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$ . Com efeito, os campos são invariantes com respeito a certas transformações nos potenciais, denominadas transformações de calibre. No espaço de Fourier, a decomposição dos campos em termos dos potenciais é dada por

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\parallel} = -i\mathbf{k}\tilde{U} - \frac{\partial \tilde{\mathbf{A}}_{\parallel}}{\partial t}, \quad (1.13)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\perp} = \frac{\partial \tilde{\mathbf{A}}_{\perp}}{\partial t}, \quad (1.14)$$

$$\tilde{\mathbf{B}} = \tilde{\mathbf{B}}_{\perp} = i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{A}}_{\perp}, \quad (1.15)$$

onde, por simplicidade, omitimos as dependências em  $(\mathbf{k}, t)$ . De agora em diante, suprimiremos a dependência dos campos em  $(\mathbf{r}, t)$  e  $(\mathbf{k}, t)$  a fim de simplificar a notação. Devido a essa decomposição, percebemos que  $\tilde{\mathbf{A}}_{\perp}$  deve ser um invariante de calibre, pois o campo magnético depende exclusivamente dessa grandeza e não pode ser alterado por uma transformação de calibre. Portanto as transformações alteram apenas  $\tilde{U}$  e  $\tilde{\mathbf{A}}_{\parallel}$ .

O calibre de Coulomb ( $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ) é particularmente interessante pois no espaço recíproco se traduz na transversalidade do potencial vetor  $\tilde{\mathbf{A}} = \tilde{\mathbf{A}}_{\perp}$ . Neste calibre, percebemos pelas equações (1.13) e (1.14) que a componente longitudinal do campo elétrico depende apenas do potencial escalar  $\tilde{U}$ , enquanto sua componente transversa depende apenas de  $\tilde{\mathbf{A}}$ . Como a dinâmica dos campos é regida por suas componentes transversas, no calibre de Coulomb toda a dinâmica está contida no potencial vetor  $\tilde{\mathbf{A}}$ . Já o potencial escalar passa a ser nada mais que o potencial Coulombiano de uma distribuição de cargas. Esta característica do calibre de Coulomb é de extrema relevância para a quantização da teoria, uma vez que devem ser quantizadas apenas as grandezas dinâmicas do sistema. Por outro lado, o calibre de Coulomb não é manifestamente covariante, sendo assim inconveniente na tentativa de uma formulação relativística da EDQ.

É instrutivo investigar também uma possível decomposição para a energia, momento linear e momento angular de um sistema de partículas e campos. A energia de tal sistema

é dada por

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \frac{\epsilon_o}{2} \int d^3 \mathbf{r} [\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2]. \quad (1.16)$$

Podemos utilizar a identidade de Parseval-Plancherel, a saber

$$\int d^3 \mathbf{r} F^*(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{k} \tilde{F}^*(\mathbf{k}) \tilde{G}(\mathbf{k}), \quad (1.17)$$

junto às relações  $\tilde{\mathbf{E}}_{\parallel} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_{\perp} = 0$  e  $\tilde{\mathbf{B}} = \tilde{\mathbf{B}}_{\perp}$  para obter a seguinte decomposição para a energia

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + H_{long} + H_{trans}, \quad (1.18)$$

$$H_{long} := \frac{\epsilon_o}{2} \int d^3 \mathbf{k} |\tilde{\mathbf{E}}_{\parallel}|^2, \quad (1.19)$$

$$H_{trans} := \frac{\epsilon_o}{2} \int d^3 \mathbf{k} [|\tilde{\mathbf{E}}_{\perp}|^2 + c^2 |\tilde{\mathbf{B}}|^2]. \quad (1.20)$$

A partir da equação (1.9), podemos escrever o campo longitudinal em termos de  $\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t)$ , que por sua vez é a transformada de Fourier de (1.5). Com isso, obtemos

$$H_{long} = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2\epsilon_o(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{k^2} + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{2\epsilon_o(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})}}{k^2}. \quad (1.21)$$

O primeiro termo do lado direito da equação pode ser escrito como  $\sum_{\alpha} \epsilon_{Coul}^{\alpha}$ , onde

$$\epsilon_{Coul}^{\alpha} = \frac{q_{\alpha}^2}{2\epsilon_o(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{k^2} \quad (1.22)$$

é a auto-energia coulombiana da partícula  $\alpha$ . Essa auto-energia, apesar de ser infinita, não contribui para a dinâmica do sistema, uma vez que se reflete no hamiltoniano apenas como um termo constante somado aos demais. Já o segundo termo é a interação coulombiana entre todos os pares de partículas  $(\alpha, \beta)$ , de forma que

$$H_{long} = \sum_{\alpha} \epsilon_{Coul}^{\alpha} + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_{\alpha < \beta} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} =: V_{Coul}. \quad (1.23)$$

Com isso reescrevemos o hamiltoniano do sistema como

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + V_{Coul} + H_{trans}. \quad (1.24)$$

Este resultado é consequência do campo elétrico longitudinal ser dado pelo campo elétrico coulombiano de uma distribuição de cargas. Portanto, a energia pode ser decomposta em uma soma da energia cinética das partículas com a energia de interação coulombiana e a energia dos campos transversos que, como veremos, está associada ao campo de radiação.

De maneira análoga, o momento linear  $\mathbf{P}$  e o momento angular  $\mathbf{J}$  do sistema podem ser escritos como [10]

$$\mathbf{P} = \sum_{\alpha} [m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} + q_{\alpha} \mathbf{A}_{\perp}(\mathbf{r}_{\alpha})] + \mathbf{P}_{trans}, \quad (1.25)$$

$$\mathbf{P}_{trans} := \epsilon_o \int d^3\mathbf{k} \tilde{\mathbf{E}}_{\perp}^* \times \tilde{\mathbf{B}}; \quad (1.26)$$

e

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha} + \mathbf{J}_{trans}, \quad (1.27)$$

$$\mathbf{J}_{trans} := \epsilon_o \int d^3\mathbf{r} \mathbf{r} \times [\mathbf{E}_{\perp} \times \mathbf{B}]. \quad (1.28)$$

Note que essa decomposição sugere a introdução de um momento  $\mathbf{p}_{\alpha} := m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} + q_{\alpha} \mathbf{A}_{\perp}(\mathbf{r}_{\alpha})$  o qual, no calibre de Coulomb, coincide com o momento conjugado da partícula  $\alpha$ , conhecido do formalismo lagrangiano de uma partícula interagindo com o campo eletromagnético. Fica evidenciada então uma interpretação para a diferença entre o momento conjugado e o momento mecânico de uma partícula, dada por  $q_{\alpha} \mathbf{A}_{\perp}(\mathbf{r}_{\alpha})$ . Essa diferença é nada mais que o momento linear associado à componente longitudinal do campo elétrico gerado pela partícula. Escrevendo o momento mecânico das partículas em termos do momento canônico temos ainda

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}_{\perp}(\mathbf{r}_{\alpha})]^2 + V_{Coul} + H_{trans}. \quad (1.29)$$

Voltaremos nossa atenção agora para as duas equações de Maxwell dinâmicas (1.11) e (1.12). Como apenas os campos transversos são variáveis dinâmicas, podemos sem perda de generalidade reescrevê-las da seguinte forma

$$\mathbf{k} \times \frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial t} = ik^2 \tilde{\mathbf{E}}_{\perp}, \quad (1.30)$$

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}_{\perp}}{\partial t} = ic^2 \mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{B}} - \frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\mathbf{j}}_{\perp}. \quad (1.31)$$

Esse par de equações é equivalente à equação de onda não homogênea para os campos, porém escrita no espaço recíproco. Ainda assim são equações diferenciais acopladas, que podem ser desacopladas definindo as variáveis normais

$$\boldsymbol{\alpha} := -\frac{i}{2N(k)} \left[ \tilde{\mathbf{E}}_{\perp} - c\hat{\mathbf{k}} \times \tilde{\mathbf{B}} \right], \quad (1.32)$$

$$\boldsymbol{\beta} := -\frac{i}{2N(k)} \left[ \tilde{\mathbf{E}}_{\perp} + c\hat{\mathbf{k}} \times \tilde{\mathbf{B}} \right], \quad (1.33)$$

onde  $N(k)$  é uma constante arbitrária. Devido à realidade dos campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , pode-se verificar que  $\boldsymbol{\beta}(\mathbf{k}, t) = -\boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t)$ . Invertendo as equações (1.32) e (1.33), obtemos

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = iN(k) [\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) - \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t)], \quad (1.34)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{k}, t) = -\frac{iN(k)}{c} \hat{\mathbf{k}} \times [\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) + \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t)], \quad (1.35)$$

expressões que nos levam à seguinte equação para as variáveis normais

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) + i\omega(k) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = \frac{i}{2\epsilon_0 N(k)} \tilde{\mathbf{j}}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (1.36)$$

com  $\omega(k) = kc$ . Para o campo livre ( $\tilde{\mathbf{j}}_{\perp} = 0$ ), obtemos o conjunto de ondas planas monocromáticas como solução para os campos. Por essa razão os campos transversos estão associados ao campo de radiação. Ao considerarmos fontes, obtemos uma equação parecida com a de um oscilador harmônico forçado. No caso geral, a própria corrente depende da variável dinâmica  $\boldsymbol{\alpha}$ , o que torna a solução do problema deveras complicada. Em contrapartida simplificamos bastante o problema, reduzindo as equações de Maxwell a (1.36), que será a única equação de fato necessária ao lidar com o campo quantizado.

Devido à transversalidade dos campos, as variáveis normais também são transversas. É conveniente introduzir dois vetores de polarização ortonormais  $\mathbf{e}_p(\mathbf{k})$ ,  $p = 1, 2$  tais que

$\mathbf{e}_p(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{k} = 0$ . Com isso,

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = \sum_p \alpha_p(\mathbf{k}, t) \mathbf{e}_p(\mathbf{k}). \quad (1.37)$$

Podemos agora escrever as observáveis físicas associadas aos campos transversos em termos das variáveis normais. Por conveniência futura escolheremos  $N(k) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(k)}{2\epsilon_0}}$ . Obtemos [10]

$$\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \sum_p \sqrt{\frac{\hbar\omega(k)}{2\epsilon_0}} [\alpha_p(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_p(\mathbf{k}) - c.c.], \quad (1.38)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \sum_p \sqrt{\frac{\hbar\omega(k)}{2\epsilon_0 c^2}} [\alpha_p(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{e}_p(\mathbf{k}) - c.c.], \quad (1.39)$$

$$\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \sum_p \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(k)\epsilon_0}} [\alpha_p(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_p(\mathbf{k}) + c.c.], \quad (1.40)$$

$$H_{trans} = \int d^3\mathbf{k} \sum_p \frac{\hbar\omega(k)}{2} [\alpha_p(\mathbf{k}, t) \alpha_p^*(\mathbf{k}, t) + \alpha_p^*(\mathbf{k}, t) \alpha_p(\mathbf{k}, t)], \quad (1.41)$$

$$\mathbf{P}_{trans} = \int d^3\mathbf{k} \sum_p \frac{\hbar\mathbf{k}}{2} [\alpha_p(\mathbf{k}, t) \alpha_p^*(\mathbf{k}, t) + \alpha_p^*(\mathbf{k}, t) \alpha_p(\mathbf{k}, t)], \quad (1.42)$$

$$\mathbf{J}_{trans} = \int d^3\mathbf{k} \frac{\hbar}{2} \left[ \sum_{i=1}^3 \alpha_i^*(\mathbf{k}, t) (-i\mathbf{k} \times \nabla_{\mathbf{k}}) \alpha_i(\mathbf{k}, t) - i\boldsymbol{\alpha}^* \times \boldsymbol{\alpha} - c.c. \right], \quad (1.43)$$

onde  $\nabla_{\mathbf{k}}$  é o gradiente com respeito à variável  $\mathbf{k}$ . Na maioria das vezes costuma-se fazer a partir deste ponto a quantização no calibre de Coulomb substituindo as variáveis normais pelos operadores de criação e aniquilação de partícula de um oscilador harmônico. Todavia, este tratamento além de não ser suficientemente formal, esconde alguns aspectos importantes no que diz respeito à liberdade de escolha de diferentes hamiltonianos para o sistema e não sistematiza o processo de quantização em outros calibres de interesse, que podem dar origem a outras formulações equivalentes da EDQ.

Visando uma maior profundidade de entendimento da EDQ, a partir de agora daremos uma atenção especial ao formalismo lagrangiano e hamiltoniano da eletrodinâmica clássica. Posteriormente, faremos a quantização da teoria.

### 1.1.2 Formalismo lagrangiano e hamiltoniano da eletrodinâmica clássica

No eletromagnetismo, a lagrangiana que gera as equações de Maxwell e a dinâmica das partículas sob a ação dos campos é dada por

$$L = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3\mathbf{r} [\mathbf{E}^2 - c^2 \mathbf{B}^2] + \sum_{\alpha} [q_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) - q_{\alpha} U(\mathbf{r}_{\alpha})]. \quad (1.44)$$

No lugar dos campos, são os potenciais que devem ser escolhidos como variáveis dinâmicas, pois as equações de Euler-Lagrange são de segunda ordem, enquanto as equações dinâmicas para os campos são de primeira ordem. O interessante é que podemos desenvolver todo o formalismo lagrangiano do eletromagnetismo no espaço recíproco, uma vez que também podemos escrever

$$L = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3\mathbf{k} [|\tilde{\mathbf{E}}|^2 - c^2 |\tilde{\mathbf{B}}|^2] + \int d^3\mathbf{k} [\tilde{\mathbf{j}}^* \cdot \tilde{\mathbf{A}} - \tilde{\rho}^* \tilde{U}], \quad (1.45)$$

Todavia, as transformadas dos potenciais são funções complexas e em princípio teriam o dobro de graus de liberdade dos potenciais reais. Porém, assim como os campos, os potenciais também satisfazem  $\tilde{\mathbf{A}}^*(\mathbf{k}, t) = \tilde{\mathbf{A}}(-\mathbf{k}, t)$  e  $\tilde{U}^*(\mathbf{k}, t) = \tilde{U}(-\mathbf{k}, t)$ . Portanto, para não adicionarmos nenhum grau de liberdade extra, trabalharemos com a restrição dos potenciais à metade do espaço recíproco (por exemplo,  $k_x > 0$ ).

Algumas das equações de Euler-Lagrange resultam em vínculos para os potenciais, os quais são equivalentes aos vínculos decorrentes das equações de Maxwell para os campos. Além disso, note que a lagrangiana não depende de  $\dot{\tilde{U}}$ , o que significa que o momento conjugado  $\Pi_{\tilde{U}}$  é identicamente nulo. Todas essas características introduzem complicações na passagem do formalismo lagrangiano para o hamiltoniano, passo indispensável para a quantização da teoria. Sistemas desse tipo, onde algumas das equações de Euler-Lagrange fornecem vínculos para os campos em vez de gerarem equações dinâmicas são ditos sistemas vinculados.

A quantização de sistemas vinculados pode ser bastante complicada [13,14]. Foi Dirac o primeiro a formalizar o processo de quantização de sistemas desse tipo [15]. A passagem

para o formalismo hamiltoniano é feita a partir da identificação das variáveis dinâmicas e da eliminação dos graus de liberdade extras em favor das variáveis independentes. Na eletrodinâmica, essa identificação é feita sem muitas dificuldades observando que, devido à equação (1.9), o potencial escalar não é uma das variáveis dinâmicas, sendo dado por

$$\tilde{U} = \frac{1}{k^2} \left[ ik\dot{\tilde{A}}_{\parallel} + \frac{\tilde{\rho}}{\epsilon_o} \right]. \quad (1.46)$$

Uma vez que eliminamos o potencial escalar em favor do potencial vetor, podemos reescrever o lagrangiano da seguinte forma

$$L = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \frac{\epsilon_o}{2} \int d^3\mathbf{k} \left[ |\dot{\tilde{\mathbf{A}}}_{\perp}|^2 - c^2 |\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{A}}_{\perp}|^2 - \left| \frac{\tilde{\rho}}{\epsilon_o k} \right|^2 + \frac{2}{\epsilon_o} \text{Re} \left( \tilde{\mathbf{j}} \cdot \tilde{\mathbf{A}}^* + \frac{1}{k} \tilde{\rho} \dot{\tilde{A}}_{\parallel}^* \right) \right]. \quad (1.47)$$

Uma vez que eliminamos o potencial escalar, o campo elétrico no espaço recíproco fica dado por

$$\tilde{\mathbf{E}} = -\dot{\tilde{\mathbf{A}}}_{\perp} - \frac{i\tilde{\rho}}{\epsilon_o} \frac{\mathbf{k}}{k^2}. \quad (1.48)$$

Isto significa que os campos físicos dependem apenas de  $\tilde{\mathbf{A}}_{\perp}$ . Além disso, a equação de Euler-Lagrange para a componente  $\tilde{A}_{\parallel}$  do campo  $\tilde{\mathbf{A}}$  resulta na equação de continuidade. Isso mostra que  $\tilde{A}_{\parallel}$  também não é uma variável dinâmica do sistema, podendo assim ser escolhida como bem desejarmos. Fazer essa escolha corresponde à fixação do calibre da teoria e, uma vez fixado o calibre, podemos escrever a lagrangiana do sistema em termos apenas das variáveis dinâmicas de fato independentes, a saber,  $\left\{ \mathbf{r}_{\alpha}(t), \mathbf{v}_{\alpha}(t), \tilde{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \dot{\tilde{\mathbf{A}}}_{\perp}(\mathbf{k}, t) \right\}$ . Uma vez fixado o calibre, a passagem para o formalismo hamiltoniano e a quantização da teoria são diretas. A escolha mais simples possível corresponde ao calibre de Coulomb,  $\tilde{A}_{\parallel} = 0$ , já estudado na seção anterior. De agora em diante utilizaremos esse calibre em todos os cálculos, mas que fique claro que outras possíveis formulações da EDQ podem ser obtidas escolhendo-se outros calibres.

Faremos agora a passagem para o formalismo hamiltoniano da teoria, mas, para simplificar a notação, escreveremos  $\tilde{\mathbf{A}}_{\perp} = \tilde{\mathbf{A}}$  já que estamos no calibre de Coulomb. Este, por sua vez, pode ser escrito em termos de vetores de polarização como  $\tilde{\mathbf{A}} = \tilde{A}_1 \mathbf{e}_1 + \tilde{A}_2 \mathbf{e}_2$ .

A lagrangiana do sistema em termos das variáveis independentes passa a ser dada por

$$L = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 - V_{Coul} + \int d^3\mathbf{k} \mathcal{L}_C, \quad (1.49)$$

$$\mathcal{L}_C = \frac{\epsilon_o}{2} \left[ |\dot{\tilde{\mathbf{A}}}|^2 - c^2 k^2 |\tilde{\mathbf{A}}|^2 \right] + Re \left( \tilde{\mathbf{j}} \cdot \tilde{\mathbf{A}}^* \right). \quad (1.50)$$

A partir dela, obtemos diretamente as variáveis canonicamente conjugadas a  $(\mathbf{r}_{\alpha})_i$  e  $\tilde{A}_p$ , a saber

$$(\mathbf{p}_{\alpha})_i := \frac{\partial L}{\partial (\mathbf{v}_{\alpha})_i} = m_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha})_i + q_{\alpha} A_i(\mathbf{r}_{\alpha}), \quad \alpha = 1, \dots, N \text{ e } i = 1, 2, 3, \quad (1.51)$$

$$\Pi_p := \frac{\delta L}{\delta \dot{\tilde{A}}_p} = \frac{\partial \mathcal{L}_C}{\partial \dot{\tilde{A}}_p} = \epsilon_o \dot{\tilde{A}}_p, \quad p = 1, 2. \quad (1.52)$$

Identificamos o campo conjugado com o campo elétrico transverso pela relação

$$\mathbf{\Pi} := \Pi_1 \mathbf{e}_1 + \Pi_2 \mathbf{e}_2 = -\epsilon_o \tilde{\mathbf{E}}_{\perp}. \quad (1.53)$$

Por sua vez, o hamiltoniano

$$H = \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} + \int_{k_z > 0} d^3\mathbf{k} \left[ \mathbf{\Pi} \cdot \dot{\tilde{\mathbf{A}}}^* + \mathbf{\Pi}^* \cdot \dot{\tilde{\mathbf{A}}} \right] - L \quad (1.54)$$

coincide com a energia do sistema

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})]^2 + V_{Coul} + \frac{\epsilon_o}{2} \int d^3\mathbf{k} \left[ |\tilde{\mathbf{E}}_{\perp}|^2 + c^2 |\tilde{\mathbf{B}}|^2 \right]. \quad (1.55)$$

De posse do hamiltoniano e dos momentos conjugados, temos todos os ingredientes para fazer a quantização canônica da teoria.

### 1.1.3 Quantização canônica no calibre de Coulomb

A quantização canônica de uma teoria consiste em substituir as variáveis independentes, assim como seus respectivos momentos canonicamente conjugados, por operadores que atuam em um espaço de Hilbert. Os parênteses de Poisson fundamentais da teoria são substituídos por comutadores entre os operadores correspondentes  $\{ , \} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [ , ]$ .

Para as coordenadas das partículas temos

$$[(\mathbf{r}_\alpha)_i(t), (\mathbf{p}_\beta)_j(t)] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, N \text{ e } i = 1, 2, 3, \quad (1.56)$$

$$[(\mathbf{r}_\alpha)_i(t), (\mathbf{r}_\beta)_j(t)] = [(\mathbf{p}_\alpha)_i(t), (\mathbf{p}_\beta)_j(t)] = 0, \quad (1.57)$$

onde fica subentendido que  $(\mathbf{r}_\alpha)_i$  e  $(\mathbf{p}_\beta)_j$  agora são operadores no quadro de Heisenberg que atuam em um espaço de Hilbert. Da mesma maneira, para os campos temos

$$[\tilde{A}_p(\mathbf{k}, t), \Pi_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = i\hbar\delta_{pp'}\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (1.58)$$

$$[\tilde{A}_p(\mathbf{k}, t), \tilde{A}_{p'}(\mathbf{k}', t)] = [\tilde{A}_p(\mathbf{k}, t), \tilde{A}_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = [\Pi_p(\mathbf{k}, t), \Pi_{p'}(\mathbf{k}', t)] = [\Pi_p(\mathbf{k}, t), \Pi_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = 0. \quad (1.59)$$

Pelas transformadas de Fourier das equações (1.38) e (1.40), é possível escrever os campos  $\tilde{A}_p(\mathbf{k}, t)$  e  $\Pi_p(\mathbf{k}, t)$  em termos das variáveis normais. A imposição das relações de comutação acima se traduzem para as variáveis normais da seguinte forma:

$$[\alpha_p(\mathbf{k}, t), \alpha_{p'}(\mathbf{k}', t)] = [\alpha_p^\dagger(\mathbf{k}, t), \alpha_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = 0, \quad (1.60)$$

$$[\alpha_p(\mathbf{k}, t), \alpha_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = \delta_{pp'}\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (1.61)$$

Essas são exatamente as relações de comutação dos operadores de criação e aniquilação de um conjunto de osciladores harmônicos desacoplados. Tendo isso em mente, faremos uma mudança de notação a partir de agora, tomaremos  $\alpha_p \rightarrow a_p$  e  $\alpha_p^\dagger \rightarrow a_p^\dagger$ . Com isso reescrevemos as equações acima nessa notação

$$[a_p(\mathbf{k}, t), a_{p'}(\mathbf{k}', t)] = [a_p^\dagger(\mathbf{k}, t), a_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = 0, \quad (1.62)$$

$$[a_p(\mathbf{k}, t), a_{p'}^\dagger(\mathbf{k}', t)] = \delta_{pp'}\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (1.63)$$

Os operadores de campo (1.38) - (1.40), o hamiltoniano e o momento correspondente aos campos transversos (1.41), (1.42) podem ser reescritos imediatamente em termos dos operadores de criação e aniquilação. Para o hamiltoniano e o momento linear do sistema,

ao utilizar as relações de comutação (1.63) obtém-se ainda

$$H_{trans} = \int d^3\mathbf{k} \sum_p \hbar\omega(k) \left[ a_p^\dagger(\mathbf{k}, t) a_p(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{2} \right], \quad (1.64)$$

$$\mathbf{P}_{trans} = \int d^3\mathbf{k} \sum_p \hbar\mathbf{k} a_p^\dagger(\mathbf{k}, t) a_p(\mathbf{k}, t). \quad (1.65)$$

Alguns comentários são pertinentes nesse momento. A primeira coisa importante a ser notada é que apenas as amplitudes do campo de radiação são quantizadas na teoria, já que são as únicas variáveis de fato independentes. A propagação, por sua vez, é inteiramente clássica e sempre pode ser escrita como uma superposição de ondas planas transversais, assim como no eletromagnetismo clássico. A separação do campo elétrico em um campo elétrico coulombiano e um campo transversal se reflete no hamiltoniano do sistema, onde a interação coulombiana entre as cargas pode ser tratada isoladamente. Esse tratamento traz uma imensa vantagem em física de baixas energias, onde a interação coulombiana já é uma ótima aproximação para a interação entre as partículas. Os termos correspondentes ao campo transversal trazem apenas pequenas correções (em geral descrevem o fenômeno de retardamento, discutido mais adiante) e, portanto, podem ser tratados perturbativamente.

Para finalizar, cabe agora uma discussão sobre o espaço de estados da EDQ. Seja  $\mathcal{E}_P$  o espaço de estados das partículas e  $\mathcal{E}_F$  o espaço do campo de radiação, nosso sistema de partículas e campo eletromagnético tem como espaço de estados  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_P \otimes \mathcal{E}_F$ . O espaço  $\mathcal{E}_P$  é estudado em mecânica quântica elementar e deve ser conhecido dado o problema em questão. O espaço  $\mathcal{E}_F$ , chamado de espaço de Fock, é o espaço de um conjunto de osciladores harmônicos desacoplados, cada um correspondente a um modo do campo  $\mathbf{k}$  de polarização  $p$ , podendo ser denotado por  $\bigotimes_{\mathbf{k}p} \mathcal{E}_{\mathbf{k}p}$  onde  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}p}$  é o espaço de um único oscilador harmônico. A base mais comum para  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}p}$  é dada pelos autoestados do operador número  $N_p(\mathbf{k}) = a_p^\dagger(\mathbf{k}) a_p(\mathbf{k})$ . Denotaremos um autoestado de  $N_p(\mathbf{k})$  de autovalor  $n_p(\mathbf{k})$  por  $|n_p(\mathbf{k})\rangle$ . Podemos então tomar como base para o espaço  $\mathcal{E}_F$  o conjunto de estados do

tipo

$$|n_{p_1}(\mathbf{k}_1); n_{p_2}(\mathbf{k}_2); n_{p_3}(\mathbf{k}_3); \dots\rangle := |n_{p_1}(\mathbf{k}_1)\rangle \otimes |n_{p_2}(\mathbf{k}_2)\rangle \otimes |n_{p_3}(\mathbf{k}_3)\rangle \otimes \dots \quad (1.66)$$

A interpretação desses estados na EDQ vem à tona quando notamos que em relação ao estado fundamental do campo, denotado por  $|0\rangle$ , tais estados tem energia  $\int d^3\mathbf{k} \sum_p n_p(\mathbf{k}) \hbar\omega(k)$  e momento linear  $\int d^3\mathbf{k} \sum_p n_p(\mathbf{k}) \hbar\mathbf{k}$ . Portanto, os estados do campo representam um conjunto de partículas com energia e momento bem definidos onde para cada modo do campo  $\mathbf{k}$  de polarização  $p$  temos  $n_p(\mathbf{k})$  partículas de energia  $\hbar\omega(k)$  e momento  $\hbar\mathbf{k}$ . Tais partículas são chamadas fótons e descrevem excitações elementares do campo de radiação. Por essa razão, o estado fundamental da teoria passa a ser chamado de vácuo. Além disso, fica evidenciado o caráter bosônico dos fótons, uma vez que não há restrições para o número de fótons em um mesmo estado quântico.

Todavia, é importante notar que essa não é a única representação possível para os fótons. Se considerarmos o operador número total de fótons, dado por  $N = \int d^3\mathbf{k} \sum_p N_p(\mathbf{k})$ , qualquer combinação linear do tipo  $\int d^3\mathbf{k} \sum_p f_p(\mathbf{k}) |1_p(\mathbf{k})\rangle$  será autoestado do operador  $N$  com autovalor 1, podendo então ser entendida como um estado de um único fóton cuja propagação não é dada por uma onda plana. No entanto, um estado desse tipo pode não ser estacionário, ou seja, não ser autoestado de  $H_{trans}$ . Apenas combinações monocromáticas, i.e., combinações de estados com o mesmo valor de  $|\mathbf{k}|$ , são autoestados de  $H_{trans}$ . Dependendo do problema analisado, diferentes representações podem ser mais convenientes.

Conhecendo o espaço de estados e de posse do hamiltoniano, a evolução temporal do sistema pode ser calculada tanto no formalismo de Schrodinger, onde os estados evoluem e os operadores não dependem do tempo, como no formalismo de Heisenberg onde os estados são mantidos fixos mas os operadores evoluem no tempo. Pode-se mostrar que as equações de Heisenberg para os operadores são compatíveis com as equações clássicas, resultando na consistência da quantização. As equações de Heisenberg para  $\mathbf{r}_\alpha$  e  $\mathbf{p}_\alpha$

resultam na versão quântica simetrizada da equação de Newton-Lorentz, a saber

$$m_\alpha \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_\alpha(t) = q_\alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}_\alpha(t), t) + \frac{q_\alpha}{2} [\mathbf{v}_\alpha \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_\alpha(t), t) - \mathbf{B}(\mathbf{r}_\alpha(t), t) \times \mathbf{v}_\alpha]. \quad (1.67)$$

Já as equações de Heisenberg para os operadores de criação e aniquilação resultam em

$$\frac{\partial}{\partial t} a_p(\mathbf{k}, t) + i\omega a_p(\mathbf{k}, t) = \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_o \hbar \omega(k)}} \mathbf{e}_p(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{j}}_\perp(\mathbf{k}, t), \quad (1.68)$$

que são equivalentes às equações de Maxwell dinâmicas.

### 1.1.4 EDQ com condições de contorno periódicas

Até então trabalhamos com o campo eletromagnético na ausência de condições de contorno (CC). Com isso, todas as expressões que obtivemos são dadas em termos de integrais no espaço recíproco. Por simplicidade, é comum considerar que o campo eletromagnético esteja contido em uma caixa de comprimento  $L$  e que satisfaça CC periódicas nas extremidades. Ao fazer isso os modos do campo passam a ser discretos, com

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.69)$$

Todas as funções  $f(\mathbf{k})$  passam a ser denotadas por  $f_{\mathbf{k}}$  e as integrais de Fourier no espaço recíproco agora são dadas por séries de Fourier. Se estivermos no espaço livre, no final das contas devemos tomar o limite onde  $L \rightarrow \infty$ . A correspondência entre uma integral de Fourier no espaço livre e a série de Fourier é dada pela regra de transformação

$$\int d^3\mathbf{k} \sum_p f_p(\mathbf{k}) \longleftrightarrow \frac{2\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k}p} f_{\mathbf{k}p}. \quad (1.70)$$

Como exemplo, escrevemos abaixo nessa nova notação o potencial vetor, o hamiltoniano e o momento linear transversal do sistema.

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}p} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_o L^3}} [a_{\mathbf{k}p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}p} + h.c.], \quad (1.71)$$

$$H_{trans} = \sum_{\mathbf{k}p} \hbar\omega_k \left[ a_{\mathbf{k}p}^\dagger a_{\mathbf{k}p} + \frac{1}{2} \right], \quad (1.72)$$

$$\mathbf{P}_{trans} = \sum_{\mathbf{k}p} \hbar\mathbf{k} a_{\mathbf{k}p}^\dagger a_{\mathbf{k}p}. \quad (1.73)$$

A vantagem desse tratamento reside na simplificação da notação e iremos usá-lo ao longo do texto.

### 1.1.5 EDQ com condições de contorno genéricas

Em várias situações aparecem naturalmente CC sobre o campo eletromagnético como consequência direta da presença de materiais na vizinhança do sistema em estudo. Isso ocorre quando confinamos o campo em uma cavidade, formada por exemplo por duas placas planas, paralelas e perfeitamente condutoras separadas por uma certa distância. Nesse caso, entre outras condições, a componente do campo elétrico paralela às placas deve se anular sobre as superfícies.

É possível descrever o campo eletromagnético quantizado nessa situação, ou até mesmo em situações mais sofisticadas do que essa, expandindo os campos em uma base mais conveniente do que as ondas planas utilizadas na expansão em Fourier. Para isso, escolhemos uma base na qual cada elemento já satisfaz às CC. De maneira genérica, podemos escrever o potencial vetor como [1]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}p} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_o}} [a_{\mathbf{k}p} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) + h.c.], \quad (1.74)$$

onde os modos  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})$  formam uma base ortonormal no espaço real, satisfazendo

$$\int_{\mathcal{R}} d^3\mathbf{r} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^*(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{pp'}, \quad (1.75)$$

onde  $\mathcal{R}$  é a região na qual as CC se aplicam na fronteira  $\partial\mathcal{R}$ . Os campos podem ser escritos a partir de uma mudança análoga, a saber,  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}p} \rightarrow \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})$ . O operador de campo elétrico, por exemplo, é escrito como

$$\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}p} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_o}} [a_{\mathbf{k}p} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) - h.c.]. \quad (1.76)$$

As equações (1.1) e (1.2) devem continuar sendo válidas nessa representação e isso deve se traduzir em equações para os modos do campo. A transversalidade do potencial vetor

se reflete na mesma relação para os modos, a saber

$$\nabla \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.77)$$

Uma vez que estamos expandindo os campos em uma base de autoestados do operador laplaciano, os modos também devem satisfazer a equação de Helmholtz homogênea,

$$\nabla^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) + k^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.78)$$

As equações anteriores, juntamente com as CC apropriadas, são suficientes para determinar os modos do campo e, portanto, todos os outros operadores de campo.

## 1.2 Interação átomo-campo

Nessa seção, faremos um estudo geral da interação de partículas localizadas, formando átomos e moléculas, com o campo eletromagnético no contexto da EDQ.

### 1.2.1 Hamiltoniano de acoplamento mínimo

Obtivemos na seção anterior, o hamiltoniano dado pela equação (1.29). Este mesmo hamiltoniano pode ser obtido pela chamada prescrição de acoplamento mínimo, onde uma vez conhecido o hamiltoniano das partículas, já considerando a interação coulombiana, e o hamiltoniano do campo eletromagnético livre, a interação das partículas com o campo é obtida pela substituição  $\mathbf{p}_\alpha \rightarrow \mathbf{p}_\alpha - q_\alpha \mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha)$ .

Se as partículas forem agrupadas formando átomos ou moléculas, é conveniente tornar isso explícito na equação (1.29). Para isso, denotaremos a posição e o momento conjugado da  $\alpha$ -ésima partícula pertencente ao átomo  $\xi$  por  $\mathbf{r}_\alpha(\xi)$  e  $\mathbf{p}_\alpha(\xi)$ , respectivamente. A interação coulombiana  $V_{Coul}$  pode ser separada em dois termos. Um dos termos é uma soma sobre  $\xi$  da interação coulombiana intra-atômica  $V_{intra}(\xi)$ . Já o outro é referente à interação entre cargas de diferentes átomos, que escreveremos como uma soma sobre  $V_{inter}(\xi, \xi')$ .

Sendo assim, podemos reescrever a (1.29) como [3, 16]

$$H = \sum_{\xi} H_A(\xi) + H_F + H_{int}, \quad (1.79)$$

onde  $H_F = H_{trans}$  é o hamiltoniano do campo eletromagnético,

$$H_A(\xi) = \sum_{\alpha \in \xi} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2(\xi)}{2m_{\alpha}} + V_{intra}(\xi) \quad (1.80)$$

é o hamiltoniano do átomo  $\xi$  e, por fim, usando a transversalidade de  $\mathbf{A}$  no calibre de Coulomb, que implica  $\mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) \cdot \mathbf{p}_{\alpha}$ ,

$$H_{int} = \sum_{\xi} \sum_{\alpha \in \xi} \left[ -\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha}(\xi) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}(\xi)) + \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_{\alpha}(\xi)) \right] + \sum_{\xi, \xi'} V_{inter}(\xi, \xi') \quad (1.81)$$

é o hamiltoniano de interação dos átomos com o campo de radiação somado à interação coulombiana entre os átomos.

Aqui, estudaremos sempre a interação de um único átomo com o campo de radiação. Nesse caso particular, o hamiltoniano do sistema é dado por

$$H = H_A + H_F + H_{int}, \quad (1.82)$$

onde  $H_A$  é o hamiltoniano atômico, dependendo somente dos operadores  $\mathbf{r}_{\alpha}$  e  $\mathbf{p}_{\alpha}$ ,  $H_F$  é o hamiltoniano do campo eletromagnético, dependendo somente dos operadores de campo  $a_{\mathbf{k}p}$  e  $a_{\mathbf{k}p}^{\dagger}$  e, por último,  $H_{int}$  é o hamiltoniano de interação, que acopla todas as variáveis. Particularizando as equações anteriores para um átomo, obtemos

$$H_A = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{Coul}, \quad (1.83)$$

$$H_F = H_{trans} = \sum_{\mathbf{k}p} \hbar\omega_k \left[ a_{\mathbf{k}p}^{\dagger} a_{\mathbf{k}p} + \frac{1}{2} \right], \quad (1.84)$$

$$H_{int} = -\sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_{\alpha}). \quad (1.85)$$

Por fim, ignoraremos a dinâmica do núcleo atômico, visto que o núcleo, formado em geral por prótons e nêutrons, possui massa muito maior do que os elétrons. Isso corresponde,

em uma boa aproximação, na suposição de que o átomo se encontra em repouso. Nesse caso, a soma sobre as partículas consiste apenas em uma soma sobre os elétrons. As cargas são dadas por  $q_\alpha = -e$ , onde  $e$  é o módulo da carga do elétron, e as massas são dadas por  $m_\alpha = m_e$ , onde  $m_e$  é a massa do elétron.

Do ponto de vista fundamental, gostaríamos de ser capazes de solucionar a equação de Schrödinger para esse hamiltoniano, ou seja, diagonalizá-lo. Essa é uma tarefa deveras complicada e está longe de ser resolvida analiticamente em um caso geral. Entretanto, em baixas energias, os valores típicos do valor esperado  $H_{int}$  são bem menores que os valores esperados de  $H_A$ . Portanto, uma vez que os autoestados de  $H_A$  e  $H_F$  são conhecidos, essa separação do hamiltoniano global é muito conveniente em cálculos perturbativos da interação átomo-campo.

Nessa representação, a interação do átomo com o campo de radiação é dada pela soma de um termo linear nos operadores de campo, que denotaremos por  $H_{int,1}$  com outro termo quadrático  $H_{int,2}$ . Note que

$$\frac{\langle H_{int,2} \rangle}{\langle H_{int,1} \rangle} \simeq \frac{e^2 \langle A \rangle^2 / m_e}{e \langle Ap \rangle / m_e} \simeq \frac{e \langle Ap \rangle / m_e}{p^2 / m_e} \simeq \frac{\langle H_{int,1} \rangle}{\langle H_A \rangle}, \quad (1.86)$$

ou seja, o hamiltoniano quadrático é uma ordem perturbativa mais alta que o hamiltoniano linear,

$$\frac{\langle H_{int,2} \rangle}{\langle H_A \rangle} \simeq \left( \frac{\langle H_{int,1} \rangle}{\langle H_A \rangle} \right)^2. \quad (1.87)$$

Vale a pena mencionar que uma outra interação, a saber, a interação do campo de radiação com o spin das partículas, é inferior a todas as outras consideradas até aqui para radiação em baixas energias e partículas ligadas, podendo então ser ignorada [10].

Por último, é importante notar que, mesmo que sejam conhecidos os autoestados de  $H_A$ , como no caso do átomo de hidrogênio, nessa representação eles não são autoestados de energia das partículas, uma vez que o momento canônico  $\mathbf{p}_\alpha$  não coincide com o momento mecânico  $m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha$ . Por conta disso, cuidados devem ser tomados na interpretação de resultados de cálculos perturbativos utilizando o hamiltoniano de acoplamento mínimo.

Contornaremos esse problema mais adiante ao considerarmos outro possível hamiltoniano de interação, a saber, o hamiltoniano de interação dipolar.

### 1.2.2 A aproximação de dipolo

De posse do hamiltoniano de interação (1.85), desejamos calcular perturbativamente o efeito da interação das partículas com o campo de radiação. Porém, essa ainda é uma tarefa complicada devido à forma geral de  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha)$ , dada pela equação (1.74). Entretanto, ao considerarmos um sistema ligado, como um átomo, algumas simplificações se fazem presentes.

Devido ao acoplamento entre as partículas e a radiação envolver majoritariamente modos do campo tais que o comprimento de onda  $\lambda$  é grande se comparado ao tamanho do átomo ( $|\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{R})| \approx \frac{a_o}{\lambda} \ll 1$ , onde  $a_o \approx 0,5\text{\AA}$  é o raio de Bohr), podemos desprezar a variação espacial do campo sobre o átomo, obtendo

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha) \approx \mathbf{A}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}p} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_o}} \left[ a_{\mathbf{k}p} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) + a_{\mathbf{k}p}^\dagger \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{R}) \right], \quad (1.88)$$

onde estamos considerando o átomo localizado na posição  $\mathbf{R}$ . Na maior parte do espectro eletromagnético de baixas energias, os comprimentos de onda característicos são maiores que o raio de Bohr. Um exemplo típico é a luz visível, cujo comprimento de onda varia de  $400\text{nm}$  até  $750\text{nm}$ . Consequentemente, a aproximação de dipolo é uma excelente aproximação nos cálculos em EDQ de baixas energias. Existe uma pequena sutileza nessa aproximação devido à integração sobre todos os modos, inclusive os mais energéticos e, portanto, de menor comprimento de onda. Porém, a partir de  $\lambda_r \simeq \frac{\hbar}{mc} \simeq 10^{-2}\text{\AA}$ , a interação não está corretamente contabilizada, já que a teoria desenvolvida até aqui é não-relativística. Isso significa que a aproximação de dipolo funciona em praticamente todo o espectro onde a teoria desenvolvida se aplica.

Por fim, o hamiltoniano de interação na aproximação de dipolo é dado por

$$H_{int} = - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \mathbf{A}^2(\mathbf{R}). \quad (1.89)$$

Note que agora o primeiro termo é o único que envolve variáveis atômicas.

### 1.2.3 Outras possíveis formulações da EDQ

O formalismo da EDQ desenvolvido até agora foi introduzido de maneira bastante natural baseado no procedimento de quantização canônica. Entretanto, buscar outras formulações da EDQ pode nos levar a hamiltonianos de interação muito mais convenientes. Uma das motivações já levantadas é que, na representação atual, os autoestados de  $H_A$  não são autoestados de energia eletrônica, tornando um pouco mais laboriosa a identificação dos reais efeitos da interação sobre átomos inicialmente preparados em autoestados de energia atômica. Também gostaríamos de escrever uma interação que dependesse dos operadores de campo elétrico e magnético e não do potencial vetor. Tendo isso em mente, faremos um breve resumo de como obter novas formulações da EDQ.

A maneira mais natural é retornar às expressões dos momentos anteriores à quantização e alterar a lagrangiana do sistema por uma derivada total de uma função das variáveis dinâmicas  $F(\mathbf{r}_\alpha(t), \tilde{\mathbf{A}}_\perp(\mathbf{k}, t), t)$ , uma vez que isso não modifica as equações de movimento do sistema. Como resultado da transformação, na quantização da teoria os novos operadores e estados quânticos são relacionados com os anteriores por meio de uma transformação unitária, a saber

$$O \rightarrow O' = TOT^\dagger, \quad (1.90)$$

$$H \rightarrow H' = THT^\dagger + i\hbar \frac{dT}{dt} T^\dagger, \quad (1.91)$$

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi'\rangle = T|\Psi\rangle, \quad (1.92)$$

onde,

$$T := T(\mathbf{r}_\alpha(t), \tilde{\mathbf{A}}_\perp(\mathbf{k}, t), t) = e^{\frac{i}{\hbar} F(\mathbf{r}_\alpha(t), \tilde{\mathbf{A}}_\perp(\mathbf{k}, t), t)}. \quad (1.93)$$

Essa transformação preserva os valores esperados de qualquer operador  $O$  em qualquer estado  $|\Psi\rangle$ . É importante entender que qualquer alteração na formulação lagrangiana da teoria se traduz em uma transformação unitária desse tipo. Porém, na formulação

hamiltoniana, usada na quantização, é possível conceber transformações mais gerais que ainda preservam as predições físicas, como uma transformação que dependa dos momentos e campos conjugados.

### 1.2.4 O hamiltoniano de interação dipolar

Estamos aptos a obter uma formulação da EDQ extremamente conveniente em física de baixas energias e que será usada em todas as discussões dos próximos capítulos. Com esse objetivo, trabalharemos dentro da aproximação de dipolo e buscaremos uma transformação unitária que simplifique ao máximo o tratamento perturbativo da interação átomo-campo. Uma simplificação conveniente, já discutida anteriormente, é fazer com que o momento canônico  $\mathbf{p}_\alpha$  coincida com o momento mecânico  $\mathbf{p}_\alpha^m$  que, na aproximação de dipolo, é dado por  $\mathbf{p}_\alpha^m = \mathbf{p}_\alpha - q_\alpha \mathbf{A}(\mathbf{R})$ . Nessa aproximação, o momento mecânico nada mais é do que o momento canônico transladado por um vetor que independe de  $\mathbf{r}_\alpha$ . Essa observação torna muito simples a escolha da transformação unitária desejada. Esta deve ser dada pelo operador que translada cada momento  $\mathbf{p}_\alpha$  por  $q_\alpha \mathbf{A}(\mathbf{R})$ , a saber

$$T = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right] = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \mathbf{d} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right], \quad (1.94)$$

onde  $\mathbf{d} := \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}$  é o operador de dipolo elétrico do átomo. De fato, o momento mecânico transformado é dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\alpha}^{m'} &= \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right] [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{R})] \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right] \\ &= \mathbf{p}_{\alpha}, \end{aligned} \quad (1.95)$$

onde utilizamos a fórmula [17]

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \dots, \quad (1.96)$$

assim como as relações de comutação canônicas. Investigaremos agora as transformações de todas as outras observáveis físicas do sistema e iremos interpretá-las. Isso será de

extrema importância na identificação do termo de interação do hamiltoniano, bem como na identificação do hamiltoniano não-perturbado cujos autoestados serão utilizados nos cálculos. Antes de passarmos para as observáveis de campo, notamos que  $\mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{r}_\alpha$ . Além disso, como  $[\mathbf{A}(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}')] = 0$ , temos  $\mathbf{A}'(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r})$ . O campo magnético também permanece inalterado, uma vez que  $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Utilizando as relações de comutação para os operadores de criação e aniquilação, concluímos que o operador campo elétrico é o único operador de campo modificado pela transformação,

$$\mathbf{E}'_\perp(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{k}p} \frac{1}{2\epsilon_o} [\mathbf{d} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{R}) \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) + h.c.]. \quad (1.97)$$

Essa transformação pode ser interpretada ao considerarmos o vetor polarização  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  e o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  associados à distribuição de cargas do átomo. Na aproximação de dipolo, a densidade de cargas do átomo pode ser substituída pela densidade associada a um dipolo elétrico puntiforme, dada por  $\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot [\mathbf{d}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})]$  [18]. Uma vez que a densidade de cargas ligadas de um sistema pode ser escrita em termos do vetor de polarização como  $\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ , a identificação do vetor de polarização do sistema é imediata e dada por  $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{d}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ . Notemos que

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{R}) = \int_{\mathcal{R}} d^3\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}) \quad (1.98)$$

e, portanto, o segundo termo do lado direito da equação (1.97) consiste em uma projeção do vetor de polarização sobre o espaço vetorial gerado pelos modos do campo. Como esses modos constituem uma base para o espaço de campos vetoriais transversos, podemos identificar

$$\mathbf{E}'_\perp(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_o} \mathbf{P}_\perp(\mathbf{r}). \quad (1.99)$$

Lançando mão do vetor deslocamento elétrico, dado por  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_o \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r})$ , e observando que em nosso sistema só há cargas ligadas, temos  $\epsilon_o \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  e, conseqüentemente,

$$\mathbf{D}'(\mathbf{r}) = \mathbf{D}'_\perp(\mathbf{r}) = \epsilon_o \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}), \quad (1.100)$$

isto é, o operador de campo elétrico na antiga representação equivale ao operador deslocamento elétrico na nova representação. Essa propriedade irá se refletir no hamiltoniano transformado, a ser investigado a partir de agora. Por conveniência, reescreveremos o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 + V_{Coul} + H_F, \quad (1.101)$$

onde  $H_F$  é o hamiltoniano do campo eletromagnético livre. A transformação dos dois primeiros termos do lado direito dessa equação resulta simplesmente em  $\sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{Coul}$ . Utilizando novamente a equação (1.96) e as relações de comutação fundamentais, obtemos a transformação de  $H_F$ , que assume uma forma muito interessante,

$$H'_F = H_F + \sum_{\mathbf{k}p} \frac{1}{2\epsilon_o} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}))^2 - \mathbf{d} \cdot \frac{\mathbf{D}'(\mathbf{R})}{\epsilon_o}. \quad (1.102)$$

O primeiro termo é o hamiltoniano do campo na antiga representação. O segundo termo pode ser interpretado como uma auto-energia dipolar do sistema, uma vez que é uma constante e depende apenas de  $\mathbf{d}$ . Denotaremos esse termo por  $\mathcal{E}_d$ . O último termo, por sua vez, representa uma interação dipolar com o campo de deslocamento elétrico na posição do átomo, conhecida do estudo de eletromagnetismo clássico. A forma geral do hamiltoniano transformado é dada por

$$H' = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{Coul} + \mathcal{E}_d + H_F - \mathbf{d} \cdot \frac{\mathbf{D}'(\mathbf{R})}{\epsilon_o}. \quad (1.103)$$

Vale a pena chamar atenção para os diversos detalhes contidos nesse hamiltoniano. Os três primeiros termos correspondem puramente ao hamiltoniano atômico. O antigo momento canônico  $\mathbf{p}_{\alpha}$  coincide com o momento mecânico nessa representação e, portanto, qualquer autoestado do hamiltoniano atômico é um autoestado de energia das partículas. Definiremos então nosso novo Hamiltoniano atômico que, por abuso de linguagem, também denotaremos por  $H_A$ ,

$$H_A = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{Coul} + \mathcal{E}_d. \quad (1.104)$$

O hamiltoniano  $H_F$  não mais fornece a energia do campo livre, uma vez que o campo elétrico foi modificado nessa representação. Entretanto, ao escrevermos  $H_F$  em função dos campos nessa nova representação obtemos

$$H_F = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \left[ \frac{\mathbf{D}'^2(\mathbf{r})}{\epsilon_o} + \frac{\mathbf{B}'^2(\mathbf{r})}{\mu_o} \right]. \quad (1.105)$$

Essa é exatamente a expressão para a energia armazenada no campo na presença do átomo. Os autoestados de  $H_F$  podem então ser interpretados como fótons vestidos pelo átomo, uma vez que toda a modificação no campo de radiação devido à presença do átomo já está contabilizada nesse hamiltoniano. Finalmente, o último termo presente em  $H'$ , é o termo de interação do átomo com o campo vestido. É muito comum escrever essa parcela como  $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R})$ . Isso está correto uma vez subentendido que o campo elétrico em questão é o operador de campo na representação de acoplamento mínimo, fato muitas vezes esquecido ao longo das contas.

A partir de agora, simplificaremos a notação abandonando os superescritos “plica” ('), dizendo apenas em palavras em qual representação estamos trabalhando. Sem perda de generalidade, tomaremos  $\mathcal{E}_d = 0$ , uma vez que este é um termo constante que não altera a dinâmica do sistema. Sendo assim, a forma final do hamiltoniano global do sistema pode ser escrita como

$$H = H_A + H_F + H_{int}, \quad (1.106)$$

onde

$$H_A = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{Coul}, \quad (1.107)$$

$$H_F = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \left[ \frac{\mathbf{D}^2(\mathbf{r})}{\epsilon_o} + \frac{\mathbf{B}^2(\mathbf{r})}{\mu_o} \right] = \sum_{\mathbf{k}p} \hbar\omega_k \left[ a_{\mathbf{k}p}^{\dagger} a_{\mathbf{k}p} + \frac{1}{2} \right], \quad (1.108)$$

$$H_{int} = -\mathbf{d} \cdot \frac{\mathbf{D}(\mathbf{R})}{\epsilon_o}. \quad (1.109)$$

Essa representação é perfeita para descrever a interação átomo-campo perturbativamente. Utilizaremos como hamiltoniano não-perturbado  $H_A + H_F$  que, em princípio, sabemos diagonalizar. Os autoestados de  $H_A$  coincidem com os autoestados de energia das partículas

enquanto os autoestados de  $H_F$ , com os autoestados de energia do campo vestido. Isso exclui a dificuldade de interpretação das mais diversas correções devido à interação, como por exemplo correções de energia atômica ou no tempo de vida de um átomo, como veremos mais adiante. Em comparação com o hamiltoniano de acoplamento mínimo, a interação aqui é descrita de maneira muito mais simples, com apenas um termo linear no campo e, portanto, linear nos operadores de criação e aniquilação.

### 1.3 Alguns efeitos do vácuo quântico

Uma das características mais marcantes da EDQ é o fato de que o estado fundamental da teoria, ou seja, o vácuo, tem uma energia absoluta infinita, dada por

$$E_o := \langle 0|H_F|0\rangle = \sum_{\mathbf{k}p} \frac{1}{2} \hbar\omega_k. \quad (1.110)$$

Isso decorre do fato que a descrição quântica para os campos eletromagnéticos implica a presença de flutuações dos campos, mesmo no estado de vácuo. Isso pode ser notado se calcularmos o valor médio e a variância do operador campo elétrico no estado de vácuo. Pela equação (1.76) obtemos

$$\langle \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \rangle := \langle 0|\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r})|0\rangle = 0, \quad (1.111)$$

$$\Delta \mathbf{E}_\perp^2(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{E}_\perp^2(\mathbf{r}) \rangle - \langle \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \rangle^2 = \sum_{\mathbf{k}p} \frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_o} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.112)$$

Apesar do valor médio do campo elétrico em um ponto do espaço ser nulo, a variância não é. Isso é um indicativo da presença de flutuações quânticas do campo eletromagnético no vácuo. O mesmo resultado se aplica ao operador  $c\mathbf{B}(\mathbf{r})$ .

Apesar do valor infinito e, por conseguinte, espúrio da chamada energia de ponto zero (1.110), veremos nessa seção que o vácuo quântico dá origem a diversos fenômenos físicos interessantes e surpreendentes.

### 1.3.1 Desvio Lamb

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio fornece um espectro de energia que depende somente do número quântico principal  $n$  [19]. Todavia, essa é uma solução não-relativística do problema e que não incorpora algumas outras interações presentes, como por exemplo, o acoplamento spin-órbita. Na solução da equação de Dirac, o acoplamento spin-órbita quebra parcialmente essa degenerescência, fazendo com que a energia dependa também do número quântico  $j$ , associado ao momento angular total do elétron [1]:

$$E_{nj} = m_e c^2 \left[ 1 + \left( \frac{\alpha}{n - (j + \frac{1}{2}) + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (1.113)$$

onde  $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  é a constante de estrutura fina atômica. Apesar dessa quebra de degenerescência, estados com os mesmos números quânticos  $n$  e  $j$  ainda permanecem degenerados na teoria relativística.

Por volta de 1930, alguns experimentos começaram a dar indícios de uma possível diferença de energia entre os estados  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$ . Mas foi somente após a segunda guerra mundial e o decorrente avanço na tecnologia de microondas que, em 1947, Lamb e Retherford foram capazes de confirmar experimentalmente que o nível de energia  $2s_{1/2}$  se encontra aproximadamente  $1000 MHz$  acima do nível  $2p_{1/2}$  [20]. Essa pequena diferença de energia ficou conhecida como desvio Lamb.

O desvio Lamb e sua explicação marcaram o início da era moderna da EDQ. A razão da teoria de Dirac não explicar o desvio Lamb é que ela não leva em conta o acoplamento do elétron com o campo eletromagnético quantizado. A seguir, veremos ainda que o desvio Lamb é um fenômeno predominantemente não-relativístico, podendo ser entendido com o auxílio da teoria de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, mas levando em conta o acoplamento com o campo de radiação quântico.

Consideremos o hamiltoniano do sistema dado por (1.82). Os autoestados de  $H_A$

são os autoestados de energia da teoria de Schrödinger para átomo de hidrogênio e serão denotados por  $|n\rangle$ . Utilizaremos a prescrição de acoplamento mínimo para o hamiltoniano de interação que, na aproximação de dipolo, é dado por (1.89). É importante mencionar que o desvio Lamb também pode ser calculado utilizando o hamiltoniano de interação dipolar (1.109), como pode ser encontrado em [21]. Porém, com a finalidade ilustrar um cálculo perturbativo pelo hamiltoniano de acoplamento mínimo, estritamente nesse exemplo não utilizaremos o hamiltoniano de interação dipolar.

Calculemos perturbativamente a correção de energia em um estado  $|n; 0\rangle$ . Como  $\langle m; 0 | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | n; 0 \rangle = 0$ , a primeira correção de energia para o átomo é em segunda ordem (lembramos que o termo proporcional a  $\mathbf{A}^2$  é uma ordem mais alta em relação ao primeiro termo). O operador  $\mathbf{A}^2$  é diagonal no subespaço gerado pelos estados de mesma energia que  $|n; 0\rangle$ , portanto, a correção devido a este termo é dada pelo seu valor esperado no estado correspondente. Já o termo  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  é linear nos operadores de criação e aniquilação e conecta apenas estados que diferem por um fóton. Consequentemente,

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{2m_e} \langle n; 0 | \mathbf{A}^2 | n; 0 \rangle + \frac{e^2}{m_e^2} \sum'_m \sum'_{\mathbf{k}p} \frac{|\langle m; 1_{\mathbf{k}p} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | n; 0 \rangle|^2}{E_n - E_m - \hbar\omega_k}, \quad (1.114)$$

onde  $E_n$  é a energia não perturbada do estado  $|n\rangle$  e os superescritos “plica” nos somatórios indicam que a soma se restringe aos termos tais que o denominador não se anule. Utilizando a equação (1.74) e definindo  $\mathbf{p}_{nm} := \langle n | \mathbf{p} | m \rangle$ , obtemos

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{2m_e} \sum_{\mathbf{k}p} \frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_0 L^3} + \frac{e^2}{m_e^2} \sum'_m \sum'_{\mathbf{k}p} \frac{1}{2\omega_k \epsilon_0 L^3} \frac{|\mathbf{p}_{mn} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}|^2}{\omega_{nm} - \omega_k}, \quad (1.115)$$

onde  $\omega_{nm} := \frac{E_n - E_m}{\hbar}$ . Note que o primeiro termo não depende do número quântico  $n$ , sendo um desvio de energia igual para todos os estados atômicos. Por conta disso, este termo não irá contribuir para o desvio Lamb e podemos descartá-lo. Até essa ordem, o desvio Lamb é atribuído somente ao segundo termo. Fazendo a passagem para o contínuo, em coordenadas esféricas:

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{2m_e^2 \epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum'_m \sum'_p P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\omega_k (\omega_{nm} - \omega_k)} \int d\Omega |\mathbf{p}_{mn} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}|^2, \quad (1.116)$$

onde  $P$  denota a parte principal da integral. A integral angular pode ser resolvida notando que os vetores  $\{\hat{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}1}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}2}\}$  formam uma base ortonormal, valendo a relação

$$|\mathbf{p}_{mn} \cdot \hat{\mathbf{k}}|^2 + \sum_p |\mathbf{p}_{mn} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}|^2 = |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (1.117)$$

Escolhendo um sistema de eixos tal que o eixo  $z$  esteja orientado no sentido de  $\mathbf{p}_{mn}$ , a integral angular resulta em

$$\int d\Omega \sum_p |\mathbf{p}_{mn} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}|^2 = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |\mathbf{p}_{mn}|^2 (1 - \cos^2\theta) = \frac{8\pi}{3} |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (1.118)$$

Utilizando a relação de dispersão  $\omega_k = kc$ , obtemos

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{6\pi^2 m_e^2 \epsilon_0 c^3} \sum'_m |\mathbf{p}_{mn}|^2 P \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{\omega_{nm} - \omega}. \quad (1.119)$$

É conveniente escrever o desvio em termos da constante de estrutura fina e reescrever a integral como uma integral na energia  $E = \hbar\omega$ . Com isso, obtemos

$$\Delta E_n = \frac{2\alpha}{3\pi^2 m_e^2 c^2} \sum'_m |\mathbf{p}_{mn}|^2 P \int_0^\infty dE \frac{E}{E_{nm} - E}. \quad (1.120)$$

Note que essa quantidade diverge linearmente na energia. Esse é um resultado problemático e intrigou grandes físicos durante muitos anos. A solução desse aparente problema na teoria está longe de ser óbvia e, nas palavras de Dirac, “mudou fundamentalmente o caráter da física teórica” [22]. A primeira pessoa a calcular um valor finito para o desvio Lamb foi Hans Bethe em 1947 [23]. Isso só foi possível entendendo que o acoplamento do elétron com o campo de radiação sempre existe, mesmo no caso em que o elétron não está ligado ao átomo. A consequência disso é que o parâmetro  $m_e$  que aparece no hamiltoniano não perturbado não pode mais ser interpretado como sendo igual à massa do elétron. Veremos, a seguir, que um dos efeitos da interação do elétron com o campo quantizado é uma renormalização da massa do elétron.

Se em vez de tomarmos o hamiltoniano não perturbado como  $H_o = H_A$ , considerarmos o elétron livre, ou seja,  $H_o = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}$ , podemos calcular da mesma maneira a correção de

energia (devido ao termo  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ) simplesmente trocando os autoestados não perturbados pelos autoestados de momento  $|\mathbf{p}\rangle$ . Obtemos

$$\Delta E_{\mathbf{p}} = \left\{ -\frac{4\alpha}{3\pi m_e^2 c^2} \int_0^\infty dE \right\} \frac{\mathbf{p}^2}{2}. \quad (1.121)$$

Essa correção também diverge, mas a energia corrigida  $E_{\mathbf{p}}^{(2)}$  pode ser escrita como

$$E_{\mathbf{p}}^{(2)} = E_{\mathbf{p}} + \Delta E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \left\{ 1 - \frac{4\alpha}{3\pi m_e c^2} \int_0^\infty dE \right\}. \quad (1.122)$$

Sabemos que a energia de um elétron livre é dada por  $\frac{\mathbf{p}^2}{2M}$ , onde  $M$  é a massa do elétron. Porém, como já foi adiantado, o elétron mesmo que isolado ainda interage com o campo eletromagnético, de forma que sua energia correta é a energia perturbada  $E_{\mathbf{p}}^{(2)}$  devido à interação com o campo. Só é possível compatibilizar ambas as afirmações se admitirmos que o parâmetro  $m_e$  não é a massa do elétron, mas sim uma quantidade sem significado físico. A relação entre a massa do elétron  $M$  e o parâmetro  $m_e$  é obtida impondo-se que  $E_{\mathbf{p}}^{(2)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M}$ . Considerando termos até primeira ordem na constante de estrutura fina, obtemos

$$M = m_e \left\{ 1 + \frac{4\alpha}{3\pi m_e c^2} \int_0^\infty dE \right\}. \quad (1.123)$$

O processo de renormalização da massa consiste em tomar como hamiltoniano atômico não perturbado

$$H_o = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + V_{Coul}, \quad (1.124)$$

o que significa que o hamiltoniano de perturbação ganha um termo extra dado por

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^2}{2M} = \frac{2\alpha}{3\pi M^2 c^2} \mathbf{p}^2 \int_0^\infty dE. \quad (1.125)$$

Com essa alteração no hamiltoniano de perturbação, a energia corrigida é dada por

$$\Delta E_n = \frac{2\alpha}{3\pi^2 M^2 c^2} \sum'_m |\mathbf{p}_{mn}|^2 E_{nm} P \int_0^\infty dE \frac{1}{E_{nm} - E}. \quad (1.126)$$

A correção ainda é divergente, mas o grau de divergência caiu de linear para logarítmico. Outro ponto importante observado por Bethe é que estamos tratando as partículas e a

interação com o campo de forma não-relativística. Isso significa que a interação com os modos do campo  $\mathbf{k}$  tais que  $\hbar\omega_k \gtrsim Mc^2$  não está sendo corretamente descrita na teoria. Nesses casos, é de suma importância a quantização conjunta do campo eletromagnético e do campo fermiônico. Todavia, o termo de interação contém uma integração sobre todos os modos do campo, inclusive os mais energéticos. Por conta disso, faz-se necessário a introdução de um corte na integração em  $E \approx Mc^2$ , para não contabilizar erroneamente a interação com esses modos. Bethe intuiu corretamente que, se seguíssemos os mesmos passos realizados até aqui (o que inclui a renormalização da massa) em uma teoria relativística, o resultado seria finito.

É natural nos perguntarmos por que não introduzimos o corte na integração anteriormente, já que com isso o resultado seria finito sem a necessidade de uma renormalização. A dificuldade é que, àquela altura, o resultado da integral seria drasticamente sensível a alterações no valor do corte. Isso não ocorre para a correção renormalizada, pois, como  $Mc^2 \gg E_{nm}$ , a integral na energia até um valor próximo a  $Mc^2$  é dada por

$$\begin{aligned} \int_0^{bMc^2} dE \frac{1}{E_{nm} - E} &= \log \left| 1 - \frac{bMc^2}{E_{nm}} \right| \\ &\approx \log \left| \frac{bMc^2}{E_{nm}} \right| = \log \left| \frac{Mc^2}{E_{nm}} \right| + \log b \approx \log \left| \frac{Mc^2}{E_{nm}} \right| \\ &\approx \int_0^{Mc^2} dE \frac{1}{E_{nm} - E}, \end{aligned} \quad (1.127)$$

ou seja, desde que o corte seja feito próximo a  $Mc^2$  o resultado é praticamente o mesmo. O fato do resultado não depender do corte é muito importante, pois assegura que o valor obtido para a correção perturbativa é confiável. De fato, a renormalização da massa não deve ser feita somente devido à presença de uma divergência na correção de energia, mas sim porque o resultado carece de significado físico caso não seja feito assim.

O passo final feito por Bethe foi, a partir do resultado anterior, obter um valor numérico para o desvio de energia entre os níveis  $2s$  e  $2p$ . Para isso, Bethe substituiu a função logarítmica no somatório por um valor médio, já que esta função varia muito lentamente,

a saber

$$\Delta E_n \approx \frac{2\alpha}{3\pi^2 M^2 c^2} \left\langle \log \frac{Mc^2}{E_{nm}} \right\rangle \sum_m |\mathbf{p}_{mn}|^2 (E_m - E_n). \quad (1.128)$$

Após algumas manipulações na equação anterior, pode-se mostrar que

$$\Delta E_n = \frac{2\alpha}{3\pi^2 M^2 c^2} \left\langle \log \frac{Mc^2}{E_{nm}} \right\rangle \frac{\hbar^2 e^2}{2\epsilon_0} |\psi_n(\mathbf{0})|^2, \quad (1.129)$$

onde  $\psi_n(\mathbf{r})$  é a função de onda do estado  $|n\rangle$ . Como a correção de energia é proporcional a  $|\psi_n(\mathbf{0})|^2$ , os únicos estados alterados são os estados  $s$ . Isso explica o motivo de haver uma diferença de energia entre os estados  $2s$  e  $2p$ . Para o estado  $2s$ , Bethe estimou o desvio de energia  $\Delta E_{2s} \approx 1040 MHz$ , em excelente acordo com os resultados experimentais.

### 1.3.2 Força de Casimir-Polder entre um átomo e uma parede condutora

A força entre um átomo e um plano condutor perfeito foi calculada pela primeira vez por Casimir e Polder nos anos 40 [24, 25]. Assim como no desvio Lamb, a força de Casimir-Polder é causada pelas flutuações quânticas do campo eletromagnético que, agora, são afetadas diretamente pela presença da placa condutora.

O método para obtermos a energia de interação entre o átomo e a placa é idêntico ao empregado no cálculo do desvio Lamb. Como vimos anteriormente, a interação do átomo com o campo de radiação corrige a energia de um estado atômico. Como agora os campos satisfazem as CC

$$\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{n}} \Big|_{placa} = 0 \text{ e } \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{n}} \Big|_{placa} = 0, \quad (1.130)$$

onde  $\hat{\mathbf{n}}$  é o vetor normal à placa, os operadores de campo mudam e, conseqüentemente, a correção de energia deve ser diferente. A energia de interação entre o átomo e a superfície é então dada pela diferença do desvio de energia com e sem placas.

Nesse cálculo, é necessário encontrar os modos do campo compatíveis com as CC (1.130). Estes podem ser obtidos combinando uma onda plana com outra dada pela sua reflexão especular, já que esta superposição é justamente aquela que satisfaz as CC quando

incidimos um raio de luz sobre o condutor [1]. Considerando o plano condutor localizado em  $z = 0$ , e definindo o vetor de onda incidente  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + k_z \hat{\mathbf{z}}$ , onde  $\mathbf{k}_{\parallel} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}$  e o refletido  $\mathbf{k}_r = \mathbf{k}_{\parallel} - k_z \hat{\mathbf{z}}$ , uma possível escolha de modos é

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k},1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{V}} \text{sen}(k_z z) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}}), \quad (1.131)$$

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k},2}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{V}} \frac{1}{k} [k_{\parallel} \cos(k_z z) \hat{\mathbf{z}} - ik_z \text{sen}(k_z z) \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}] e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.132)$$

onde  $V$  é um volume de normalização. A correção de energia pode ser calculada perturbativamente. Dessa vez, utilizaremos o hamiltoniano de interação dipolar (1.109). Para esse hamiltoniano, a primeira correção é em segunda ordem e é dada por

$$\Delta E_n(\mathbf{R}) = \sum_m \sum_{\mathbf{k}p} \frac{|\langle m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}p} | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}) | n; 0 \rangle|^2}{E_n - E_m - \hbar\omega_k}. \quad (1.133)$$

Substituindo os modos (1.131) e (1.132) na equação anterior e fazendo a passagem para o contínuo, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta E_n(z) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} \int_0^{\infty} dk_z \frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_o(E_{nm} - \hbar\omega_k)} \times \\ &\times \left[ 4\pi |\mathbf{d}_{nm}^{\parallel}|^2 \left( 1 + \frac{k_z^2}{k^2} \right) \text{sen}^2 k_z z + 8\pi |\mathbf{d}_{nm}^{\perp}|^2 \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \cos^2 k_z z \right], \quad (1.134) \end{aligned}$$

onde  $E_{nm} = E_n - E_m$ ,  $\mathbf{d}_{nm}^{\perp} = (\mathbf{d}_{nm} \cdot \hat{\mathbf{z}}) \hat{\mathbf{z}}$  e  $\mathbf{d}_{nm}^{\parallel} = \mathbf{d}_{nm} - \mathbf{d}_{nm}^{\perp}$ . Para obtermos a energia de interação do átomo com a placa, precisamos remover a contribuição devido à interação com o campo na ausência da placa, ou seja, precisamos subtrair  $\Delta E_n$  do desvio Lamb, que pode ser escrito como

$$\Delta E_n^{Lamb} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} \int_0^{\infty} dk_z \frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_o(E_{nm} - \hbar\omega_k)} \left[ 2\pi |\mathbf{d}_{nm}^{\parallel}|^2 \left( 1 + \frac{k_z^2}{k^2} \right) + 4\pi |\mathbf{d}_{nm}^{\perp}|^2 \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \right]. \quad (1.135)$$

A energia renormalizada é dada então por  $\Delta E_n^r = \Delta E_n - \Delta E_n^{Lamb}$ . Após um cálculo extenso, pode-se mostrar que [26]

$$\Delta E_n^r(z) = -\frac{1}{32\pi^2\epsilon_o} \sum_{m \neq n} \left[ |\mathbf{d}_{nm}^{\parallel}|^2 \left( \frac{1}{z^3} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{1}{z} \right) + 2|\mathbf{d}_{nm}^{\perp}|^2 \left( \frac{1}{z^3} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{z^2} \right) \right] f \left( \frac{2E_{nm}z}{\hbar c} \right), \quad (1.136)$$

onde

$$f(x) := \int_0^{\infty} dt \frac{\text{sent}}{x+t} \quad (1.137)$$

Apesar do resultado geral não ser simples, existem dois regimes para os quais a energia de interação é dada por uma lei de potência. A função  $f$  admite expansões assintóticas tanto para  $x$  pequeno quanto para  $x$  grande. O primeiro caso, chamado regime não-retardado, resulta em

$$\Delta E_n^r(z) \simeq -\frac{1}{64\pi\epsilon_0 z^3} (|\mathbf{d}_{nm}^{\parallel}|^2 + 2|\mathbf{d}_{nm}^{\perp}|^2) \quad , \quad z \ll \frac{\hbar c}{E_{nm}}. \quad (1.138)$$

Essa é exatamente a energia de interação não retardada, de origem puramente eletrostática entre um átomo e um condutor [16, 27, 28]. Vale enfatizar que, nesse caso, em que o tempo necessário para a luz percorrer a distância  $z$  é muito menor do que intervalos de tempo característicos do átomo, a quantização do campo não é necessária para o entendimento do fenômeno. Todavia, para grandes distâncias, o retardamento deve ser levado em consideração.

No segundo regime, chamado regime retardado, a energia de interação é dada por

$$\Delta E_n^r(z) \simeq -\frac{\hbar c}{16\pi^2\epsilon_0 z^4} \sum_{m \neq n} \frac{|\mathbf{d}_{nm}^{\parallel}|^2 + |\mathbf{d}_{nm}^{\perp}|^2}{E_{mn}} \quad , \quad z \gg \frac{\hbar c}{E_{nm}}. \quad (1.139)$$

Note que, nesse regime, a energia de interação diminui mais rapidamente com a distância do que no regime não-retardado. Esse resultado extremamente simples para a energia de interação para grandes distâncias motivou Casimir, após uma conversa com Niels Bohr, a criar um método para o cálculo da energia de interação entre objetos neutros baseado na variação da energia de ponto zero, que veremos a seguir [29].

### 1.3.3 Efeito Casimir

O efeito Casimir foi originalmente proposto por H.B.G. Casimir em 1948 [2] e consiste, basicamente, na atração entre duas placas paralelas e perfeitamente condutoras localizadas no vácuo. No entanto, a interação entre corpos eletricamente neutros já não era uma

novidade na época. Em 1930, London já havia obtido perturbativamente a interação dispersiva, não-retardada, entre duas moléculas ou átomos neutros, sem momento de multipolos permanentes, porém polarizáveis [30]. Essa interação ocorre devido à presença de flutuações nas distribuições de carga e corrente dos átomos. A novidade trazida por Casimir foi o método de cálculo empregado, onde a energia de interação entre os objetos é calculada levando em conta a variação na energia de ponto zero causada pela presença das placas.

Casimir propôs que a energia de interação entre objetos neutros, em particular duas placas perfeitamente condutoras, fosse essencialmente a diferença de energia do vácuo (1.110) na presença e na ausência das placas. A presença de placas condutoras modifica as possíveis frequências  $\omega_k$  pois, nesse caso, os campos devem satisfazer às CC (1.130) sobre ambas as placas. A aplicação dessas CC em  $z = 0$  e  $z = a$  implica  $k_z = n\pi/a$ , onde  $n \in \mathbb{N}$ . A energia de Casimir é dada então por [29]

$$E_c^{nr}(a) = \frac{\hbar c}{2} \int L^2 \frac{d\mathbf{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \left[ k_{\parallel} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left( k_{\parallel}^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \right)^{1/2} \right] - \frac{\hbar c}{2} \int L^2 \frac{d\mathbf{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} a \frac{dk_z}{(2\pi)} 2\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2}, \quad (1.140)$$

onde usamos a relação de dispersão  $\omega_k = kc = c\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2}$  e inserimos um fator 1/2 adicional na normalização dos modos correspondentes a  $n = 0$  pois, nesse caso, há somente uma polarização possível para os modos, como fica evidente se fizermos  $k_z = 0$  nas equações (1.131) e (1.132).

Com ou sem placas, a energia de ponto zero é divergente e, portanto, essa diferença ainda está mal definida. Para dar um significado a essa subtração, é necessário adotar uma prescrição de regularização, o que pode ser feito, por exemplo, inserindo na soma uma função de corte que tenda a zero para  $k \rightarrow \infty$ . Em seu artigo original, Casimir justificou a introdução de uma função de corte argumentando que a idealização de um condutor perfeito é boa apenas até uma certa frequência característica do material. Para frequências muito altas, um material condutor se comporta como um material transpa-

rente, fazendo com que a presença das placas não altere a energia do vácuo associada a esses modos. Casimir utilizou uma função de corte genérica, argumentando que o resultado não deve depender da função de corte escolhida. Utilizaremos aqui uma função de corte exponencial. Fazendo a mudança de variáveis  $\lambda^2 = k_{\parallel}^2 + k_z^2$ , obtemos

$$\begin{aligned} E_c^r(a, \epsilon) &= \frac{L^2}{2\pi} \left[ \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\epsilon k_{\parallel}} k_{\parallel}^2 dk_{\parallel} + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\frac{n\pi}{a}}^\infty e^{-\epsilon \lambda} \lambda^2 d\lambda - \frac{a}{\pi} \int_0^\infty dk_z \int_{k_z}^\infty e^{-\epsilon \lambda} \lambda^2 d\lambda \right] \\ &= \frac{L^2}{2\pi} \left[ \frac{1}{\epsilon^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} \left( \frac{e^{-\epsilon n\pi/a}}{\epsilon} \right) - \frac{a}{\pi} \int_0^\infty dk_z \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} \int_{k_z}^\infty e^{-\epsilon \lambda} d\lambda \right]. \end{aligned} \quad (1.141)$$

Note que a energia de Casimir regularizada  $E_c^r(a, \epsilon)$  é finita, mas no limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  coincide com (1.140). Utilizando a relação  $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\epsilon n\pi/a} = \frac{1}{e^{\epsilon\pi/a} - 1}$  e a definição dos números de Bernoulli  $B_n$  [31],  $\frac{1}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^{n-1}}{n!}$ , obtemos

$$E_c^r(a, \epsilon) = \frac{L^2}{2\pi} \left[ \frac{6a}{\pi} (B_0 - 1) \frac{1}{\epsilon^4} + (1 + 2B_1) \frac{1}{\epsilon^3} + \frac{B_4}{12} \left( \frac{\pi}{a} \right)^3 + \sum_{n=5}^{\infty} \frac{B_n}{n!} (n-2)(n-3) \left( \frac{\pi}{a} \right)^{n-1} \epsilon^{n-4} \right]. \quad (1.142)$$

Utilizando os valores dos números de Bernoulli  $B_0 = 1$ ,  $B_2 = -1/2$  e  $B_4 = -1/30$ , no limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  chegamos ao resultado

$$E_c(a) := \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} E_c^r(a, \epsilon) = -L^2 \frac{\pi^2}{720} \frac{\hbar c}{a^3}. \quad (1.143)$$

Note que os termos divergentes presentes na energia de ponto zero se cancelam na subtração, sobrando apenas uma quantidade que depende da distância entre as placas. A pressão de Casimir é dada então por

$$P_c(a) := -\frac{1}{L^2} \frac{d}{da} E_c(a) = -\frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{a^4} \approx -0.013 \frac{1}{(a/\mu m)^4} \frac{dyn}{cm^2}. \quad (1.144)$$

Para placas separadas por uma distância de  $1\mu m$ , a pressão de Casimir é da ordem de  $10^{-8} atm$ . Por conta disso, o efeito Casimir só foi acuradamente medido em 1997 por Lamoreaux [32], quando ele mediu pela primeira vez a força de Casimir entre uma placa e uma lente esférica. Para mais detalhes sobre os aspectos teóricos e experimentais do efeito Casimir, consulte as referências [1, 33, 34].

## Capítulo 2

# Emissão espontânea e efeito Purcell

Neste capítulo, faremos uma exposição geral sobre EE e efeito Purcell. O objetivo principal é proporcionar um entendimento mais profundo a todos dos fatores que influenciam o decaimento de um átomo excitado, mesmo que isolado de influências externas, para seu estado fundamental. Faremos isso, tanto construindo o arcabouço teórico necessário para explicar a EE, como também apresentando alguns exemplos de muita importância nessa área de estudo. Forneceremos ainda diversas referências sobre aquilo que não está coberto nessa dissertação mas que é pertinente ao estudo da EE e ao efeito Purcell.

Começaremos com uma breve revisão histórica da EE e do efeito Purcell, desde o primeiro trabalho no qual a EE se fez presente até os dias atuais, onde o efeito Purcell é utilizado na tentativa de controlar com precisão o decaimento radiativo de átomos e outros emissores quânticos. Em seguida, introduziremos um formalismo geral para a descrição da EE e do efeito Purcell. Estudaremos a evolução do sistema átomo-campo quando o átomo se encontra inicialmente em um estado excitado e, logo depois, discutiremos a possibilidade de um decaimento espontâneo, cujo tempo de vida dependerá da vizinhança atômica por meio das CC impostas sobre os campos. Ilustraremos o efeito Purcell com dois exemplos e, por fim, introduziremos um método para calcular a taxa de EE utilizando o tensor de Green da equação de onda, muito útil em situações mais complicadas.

## 2.1 Breve histórico da emissão espontânea

É um fato notável que um átomo excitado, mesmo isolado de todos os outros corpos no universo, decaía inevitavelmente para seu estado fundamental. Ingenuamente, isso parece surpreendente, uma vez que em mecânica quântica aprendemos que os autoestados do hamiltoniano atômico são estados estacionários. Porém, na EDQ, um átomo no estado excitado localizado no vácuo não é um estado estacionário do hamiltoniano do sistema átomo-campo. Conseqüentemente, esse estado evolui no tempo, dando origem ao decaimento. De fato, a EE é um dos fenômenos que só podem ser explicados com a quantização do campo eletromagnético. Além disso, a EE é um fenômeno cujas propriedades dependem da vizinhança do emissor. O tempo de vida, por exemplo, pode ser alterado mudando a vizinhança do átomo, fenômeno conhecido como efeito Purcell, como já mencionado nessa dissertação.

Demorou muito tempo para que os físicos compreendessem bem o fenômeno da EE e o efeito Purcell. Sua história remonta aos primórdios da mecânica quântica e, até hoje, são publicados diversos trabalhos nesse tema. Nessa seção faremos uma breve revisão histórica sobre o assunto, tomando como ponto de partida o pioneiro trabalho de Einstein.

### 2.1.1 Coeficientes A e B de Einstein

O primeiro trabalho onde surgiu a ideia de que um átomo poderia decair espontaneamente foi de autoria de Albert Einstein, em 1917 [35]. Sua motivação principal era reobter o espectro de emissão de um corpo negro em equilíbrio térmico, já deduzido por Planck em 1900 [36], a partir de princípios fundamentais da física. De fato, Einstein conseguiu explicar esse espectro a partir de argumentos termodinâmicos utilizando, entre outras coisas, a consagrada teoria de Bohr para o átomo, que era novidade na época. Einstein considerou um sistema constituído por um conjunto de átomos em equilíbrio térmico com a radiação eletromagnética. Cada átomo podia absorver e emitir radiação a uma certa

taxa. No entanto, a principal razão para o sucesso da teoria de Einstein foi a ideia de que um átomo pode emitir radiação de duas maneiras: ou estimulada pela presença da radiação eletromagnética externa, ou espontaneamente. Referindo-se a essa ideia, em 1916 Einstein chegou a escrever uma carta para seu amigo Michele Besso, onde disse: “*A splendid light has dawned on me about the absorption and emission of radiation*”<sup>1</sup>.

Einstein considerou um conjunto de átomos idênticos, cada um com apenas dois níveis de energia, que denotaremos por  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). Sejam  $N_1$  e  $N_2$  os números de átomos nos níveis  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente, a taxa de variação do número de átomos no estado fundamental,  $\dot{N}_1$ , pode ser escrita como  $\dot{N}_1 = \dot{N}_1^{Abs} + \dot{N}_1^{Est} + \dot{N}_1^{Esp}$ , onde  $\dot{N}_1^{Abs}$ ,  $\dot{N}_1^{Est}$  e  $\dot{N}_1^{Esp}$  correspondem às contribuições devidas à absorção de radiação, emissão estimulada pelo campo eletromagnético e decaimento espontâneo [1]. Pela teoria de Bohr, o átomo só pode absorver radiação de frequência  $\omega_o = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ . Portanto, podemos escrever

$$\dot{N}_1^{Abs} = -B_{12}N_1u(\omega_o), \quad (2.1)$$

$$\dot{N}_1^{Est} = B_{21}N_2u(\omega_o), \quad (2.2)$$

$$\dot{N}_1^{Esp} = A_{21}N_2, \quad (2.3)$$

onde  $u(\omega)$  é a densidade de energia espectral,  $B_{12}u(\omega_o)$  é a taxa de absorção,  $B_{21}u(\omega_o)$  é a taxa de emissão estimulada e  $A_{21}$  é a taxa de EE. Note que  $\dot{N}_1^{Esp}$  não depende da densidade de energia, caracterizando uma emissão espontânea, ou seja, independente do estado do campo externo.

No equilíbrio térmico, a quantidade de átomos em cada estado não deve variar, de forma que  $\dot{N}_1 = 0$ . No limite  $T \rightarrow \infty$ ,  $\dot{N}_1^{Esp}$  é desprezível em face aos outros termos, resultando em  $B_{12} = B_{21}$ . Para temperatura finita, obtemos

$$u(\omega_o) = \frac{A_{21}/B_{21}}{(N_1/N_2) - 1} = \frac{A_{21}/B_{21}}{e^{\hbar\omega_o/k_B T} - 1}, \quad (2.4)$$

onde usamos a teoria de Boltzmann ao considerarmos  $(N_1/N_2) = e^{-\hbar\omega_o/k_B T}$ , sendo  $k_B$  a

---

<sup>1</sup>Tradução livre do autor: “Uma esplêndida luz pairou sobre mim a respeito da absorção e emissão da radiação”.

constante de Boltzmann. O último argumento dado por Einstein foi que, para  $k_B T \gg \hbar\omega_o$ , isto é, no limite clássico, a lei de Rayleigh-Jeans deveria ser recuperada, ou seja

$$u(\omega_o) \simeq \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{k_B T}{\hbar\omega_o} = \frac{\omega_o^2}{\pi^2 c^3} k_B T \Rightarrow \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega_o^3}{\pi^2 c^3}. \quad (2.5)$$

Inserindo essa relação em (2.4), recupera-se o espectro de Planck, a saber

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (2.6)$$

Vale enfatizar que, de (2.4), vemos que a razão entre as taxas de emissão espontânea e estimulada de um átomo é dada por

$$\frac{A_{21}}{B_{21}u(\omega)} = e^{\hbar\omega/k_B T} - 1. \quad (2.7)$$

Para frequências de transição no espectro visível, em temperatura ambiente a taxa de EE é várias ordens de grandeza maior do que a taxa de emissão estimulada (até  $10^{39}$  vezes maior). Mesmo para uma fonte térmica como o sol ( $T \simeq 6000K$ ), a taxa de EE é 400 vezes maior do que a taxa de emissão estimulada para  $\lambda = 400nm$  (e 30 vezes maior para  $\lambda = 700nm$ ) [5]. Isso significa que a maior parte da luz que vemos é proveniente de EE.

A teoria de Einstein da radiação é um tesouro da física, onde podemos perceber as sementes da EDQ e da óptica quântica. Dotado de uma mente criativa e revolucionária, Einstein não só imaginou a possibilidade de um decaimento espontâneo, como também, nesse mesmo artigo, inovou ao propor que o fóton carrega momento linear assim como energia [37, 38]. Apesar do sucesso da teoria de Einstein, o fenômeno da EE ficou sem explicação por muitos anos. Foi Dirac, em 1927, quem derivou pela primeira vez uma fórmula para a taxa de EE diretamente de primeiros princípios [39], em um artigo que pode ser considerado o embrião da EDQ em baixas energias.

### 2.1.2 Efeito Purcell

Após o trabalho de Dirac [39], no qual obteve a taxa de EE no espaço vazio, se pensava que a taxa de EE de um átomo só dependeria de propriedades intrínsecas ao

próprio átomo. Isso mudou em 1946, quando Edward Mills Purcell sugeriu que a taxa de EE de transições associadas ao momento nuclear magnético em radio-frequências poderia ser aumentada se o sistema fosse acoplado a um circuito elétrico externo ressonante [7]. Devido a esse trabalho, a influência de corpos na taxa de EE atômica ficou conhecida como efeito Purcell.

Depois dessa constatação, surgiram muitos trabalhos onde se estudou a influência de corpos no tempo de vida de emissores quânticos. Em 1966, Drexhage realizou a primeira verificação experimental do efeito Purcell, quando mediu o tempo de vida de moléculas próximas a um espelho de prata [40–42]. Motivado por esse e outros trabalhos, em 1969, Morawitz calculou explicitamente a influência de um espelho condutor na taxa de EE de um átomo [43]. No ano seguinte, Barton estudou em detalhes o decaimento espontâneo de um átomo entre dois espelhos condutores [44]. Nesse caso, foi mostrado que, sob certas condições, o tempo de vida de um átomo pode ser aumentado em várias ordens de grandeza, o que suprime a EE [45]. A supressão da EE só pôde ser verificada pela primeira vez em 1985, após avanços no que diz respeito à preparação e manipulação de átomos de Rydberg [46].

Diversos métodos para o cálculo da taxa de EE já foram desenvolvidos e muitas situações analisadas [47–53]. De forma geral, a EE pode ser aumentada, diminuída, ou até mesmo suprimida uma vez escolhida a vizinhança de forma apropriada. Também percebeu-se ao longo dos anos que, não somente a EE é alterada devido à presença de objetos próximos ao emissor, como também vários outros fenômenos que envolvem a interação da radiação com a matéria. Pode-se dizer que o trabalho de Purcell foi o precursor da grande área que ficou conhecida como eletrodinâmica quântica de cavidades (EDQC).

Trabalhos mais recentes têm explorado alguns aspectos particulares de certos tipos de materiais. Em 1987, por exemplo, Yablunovich mostrou que também é possível suprimir a EE em cristais fotônicos [54]. Após esse trabalho, percebeu-se que cristais fotônicos e estruturas nanofotônicas em geral proporcionam uma excelente maneira de manipular a

interação da radiação com a matéria, em particular, a EE [55]. Os crescentes progressos em óptica de campo próximo, plasmônica e metamateriais, também motivaram vários trabalhos cujos objetivos são, em sua grande maioria, buscar o controle da EE manipulando apropriadamente os corpos na vizinhança do emissor, ou seja, buscar o controle do efeito Purcell [56–62].

## 2.2 Formalismo geral

O fenômeno da emissão espontânea, assim como muitos outros, nada mais é do que uma transição entre dois estados do sistema átomo-campo. Estudaremos, inicialmente, o formalismo geral para o cálculo perturbativo da taxa de transição entre dois estados quânticos de um sistema qualquer. Além de descrever a EE, o mesmo formalismo também se aplica a fenômenos como a absorção e o espalhamento da luz, os quais não discutiremos nesta dissertação. Em seguida, dedicaremos a nossa atenção ao fenômeno da EE. Deduziremos uma fórmula geral para a taxa de EE de um átomo com uma vizinhança arbitrária. Faremos um estudo dos fatores que influenciam o tempo de vida atômico, começando pela densidade de estados do campo eletromagnético e encerrando com as regras de seleção para a EE de um fóton.

### 2.2.1 Evolução temporal de sistemas quânticos interagentes e a regra de ouro de Fermi

Considere um sistema quântico cujo hamiltoniano seja dado por  $H = H_o + V$ , onde  $V$  é independente do tempo e, por hipótese, sabemos diagonalizar  $H_o$ , mas não  $H$ . É extremamente conveniente estudar o sistema no chamado quadro de interação. Nesse quadro, que pode ser pensado como intermediário entre os quadros de Schrödinger e Heisenberg, os operadores evoluem somente com o hamiltoniano  $H_o$ , enquanto os estados quânticos, com o hamiltoniano de interação. Na EDQ, tomaremos  $H_o$  como sendo o hamiltoniano atômico somado ao hamiltoniano do campo eletromagnético e  $V$  como sendo

o hamiltoniano de interação dipolar.

Consideremos a seguinte situação: o sistema é preparado em  $t = 0$  em um autoestado do hamiltoniano  $H_o$ , denotado por  $|i\rangle$ . O sistema evoluirá por um intervalo de tempo  $t$  e o nosso interesse é saber qual é a probabilidade de transição para um outro autoestado de  $H_o$ , denotado por  $|f\rangle$ . O estado do sistema quântico no quadro de interação em um instante genérico  $t$  pode ser escrito como

$$|\Psi(t)\rangle = U_I(t)|i\rangle = \sum_n \langle n|U_I(t)|i\rangle |n\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle. \quad (2.8)$$

onde os estados  $|n\rangle$  são autoestados de  $H_o$  e  $U_I(t)$  é o operador de evolução temporal no quadro de interação, dado por  $U_I(t) = e^{iH_o t/\hbar}U(t)$ , sendo  $U(t)$  o operador de evolução no quadro de Schrödinger. Notemos que os coeficientes  $c_n$  também dependem do estado inicial do sistema. A amplitude de probabilidade de transição para o estado final  $|f\rangle$  é dada por  $\langle f|U(t)|i\rangle$ , onde  $U(t)$  é o operador de evolução no quadro de Schrödinger. Porém, sendo os estados inicial e final autoestados de  $H_o$ , a amplitude de probabilidade difere de  $c_f(t)$  apenas por uma fase global, pois  $\langle f|U_I(t)|i\rangle = e^{iE_f t/\hbar}\langle f|U(t)|i\rangle$ . Consequentemente, a probabilidade de transição entre autoestados de  $H_o$  pode ser obtida diretamente no quadro de interação

$$|\langle f|U(t)|i\rangle|^2 = |\langle f|U_I(t)|i\rangle|^2 = |c_f(t)|^2. \quad (2.9)$$

Também é de interesse conhecer a taxa de transição entre os estados quânticos inicial e final, definida por

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt}|c_f(t)|^2. \quad (2.10)$$

O quadro de interação é conveniente pois nos permite obter as probabilidades de transição desejadas em função apenas do hamiltoniano de interação do sistema. Entretanto, não teremos uma forma explícita para o operador de evolução pois, por hipótese, não sabemos diagonalizar  $H$ . No entanto, é possível obter uma expansão perturbativa para  $U_I(t)$  através da equação dinâmica [63]

$$i\hbar \frac{d}{dt}U_I(t) = V_I(t)U_I(t), \quad (2.11)$$

onde  $V_I(t) := e^{iH_0t/\hbar} V e^{-iH_0t/\hbar}$ . Junto à condição inicial  $U_I(0) = \mathbb{I}$ , a equação anterior determina univocamente o operador de evolução. Integrando ambos os lados da equação de 0 a  $t$  e usando a condição inicial, obtemos uma equação integral equivalente, a saber

$$U_I(t) = \mathbb{I} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') U_I(t'). \quad (2.12)$$

Apesar de equivalente, a equação integral nos permite obter por iteração uma solução formal particularmente interessante, dada por

$$U_I(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n V_I(t_1) V_I(t_2) \dots V_I(t_n). \quad (2.13)$$

Essa série, conhecida como série de Dyson, é conveniente no estudo de transições atômicas, uma vez que nos permite calcular a amplitude de probabilidade de transição para o estado  $|f\rangle$  perturbativamente. Cada termo da série depende do hamiltoniano de interação em uma certa ordem, o que dá origem à expansão perturbativa para a amplitude de probabilidade  $c_f(t)$ , a saber

$$c_f(t) = c_f^{(0)}(t) + c_f^{(1)}(t) + c_f^{(2)}(t) + \dots, \quad (2.14)$$

onde

$$c_f^{(0)}(t) = \delta_{fi}, \quad (2.15)$$

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle f|V|i\rangle, \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} c_f^{(2)}(t) &= \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle f|V_I(t')V_I(t'')|i\rangle \\ &= \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \sum_n \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{fn}t'} e^{i\omega_{ni}t''} \langle f|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle, \end{aligned} \quad (2.17)$$

sendo  $\omega_{ab} := \frac{E_a - E_b}{\hbar}$  a frequência da transição entre os autoestados de  $H_0$   $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . A probabilidade de transição do sistema para o estado  $|f\rangle \neq |i\rangle$  em um instante de tempo  $t$  é dada então por

$$|c_f(t)|^2 = |c_f^{(1)}(t) + c_f^{(2)}(t) + \dots|^2. \quad (2.18)$$

Em ordem zero, como tomamos os estados inicial e final como sendo autoestados de  $H_0$ , não obtemos uma transição possível, já que o estado inicial é estacionário nessa aproximação grosseira. Em primeira ordem, obtemos nossa primeira aproximação para a probabilidade de transição do sistema por integração direta. Temos, para  $E_f \neq E_i$ ,

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta_t(\omega_{fi}), \quad (2.19)$$

onde

$$\delta_t(x) := \frac{2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{xt}{2}\right)}{\pi x^2 t}. \quad (2.20)$$

Para  $E_f = E_i$ ,  $|c_f^{(1)}(t)|^2$  é dado pelo limite da equação (2.19) quando  $E_f \rightarrow E_i$ . Este é um resultado notável, pois a probabilidade de transição entre dois estados mostra-se como uma função oscilante no tempo, onde a frequência de oscilação é exatamente igual à metade da frequência de transição. A amplitude de transição, por sua vez, depende não só do hamiltoniano de interação como também é inversamente proporcional ao quadrado da diferença de energia entre os dois estados. Note que  $\delta_t(\omega_{fi})$  é máxima para  $\omega_{fi} = 0$  e tem largura dada por  $2\pi/t$ . Por esse motivo, a probabilidade de transição só é apreciável quando a diferença de energia é muito pequena. Esse resultado está completamente de acordo com o princípio de conservação de energia.

Em uma grande variedade de problemas, em particular no fenômeno da emissão espontânea, os estados finais possíveis constituem um espectro contínuo de frequências, cujos valores são, em geral, muito maiores que a taxa de transição. Frequências ópticas, por exemplo, são da ordem de  $10^{15} Hz$  e até mesmo as frequências mais baixas, como as de ondas de rádio, são da ordem de  $10^3 Hz$ . Conseqüentemente, a probabilidade de transição é muito pequena mesmo para diferenças de frequência várias ordens de grandeza menores do que a faixa de frequência de interesse. Todavia, sendo o espectro de energia contínuo, ainda assim existe um conjunto infinito de estados finais com energia muito próxima à energia inicial.

Voltaremos agora nossa atenção apenas para essa situação, na qual o estado final faz

parte de um contínuo de estados quânticos. Nesse caso, a notação utilizada até o momento é um pouco inapropriada. A amplitude  $c_f(t)$  não é mais um coeficiente de uma expansão em série, mas sim uma distribuição que depende de parâmetros contínuos, como a energia. Devemos notar que  $|c_f(t)|^2$  não representa mais uma probabilidade de transição, mas sim uma densidade de probabilidade de transição. Como apenas a probabilidade possui significado físico, necessitamos calcular a integral de  $|c_f(t)|^2$  sobre um conjunto de estados finais. O mesmo vale para  $w_{i \rightarrow f}$ , escrita em (2.10).

Antes de prosseguirmos com a integração, note que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta_t(x) = \delta(x), \quad (2.21)$$

ou seja, desprezando a largura da função  $\delta_t(x)$ , podemos substituí-la pela delta de Dirac na integração. Conseqüentemente, a probabilidade de transição será linear no tempo,

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(\omega_{fi}). \quad (2.22)$$

Dessa forma, a taxa de transição em primeira ordem é dada por

$$w_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f|V|i\rangle|^2 \delta(\omega_{fi}). \quad (2.23)$$

A aproximação realizada consiste em negligenciar totalmente a possibilidade de transição entre estados de diferentes energias. Um resultado particularmente interessante é obtido quando calculamos a taxa de transição total do sistema, isto é, quando somamos sobre todos os estados finais possíveis. Se definirmos uma função da energia  $\rho(E)$  tal que  $\rho(E)dE$  seja o número de estados do sistema com energia entre  $E$  e  $E + dE$ , ou seja

$$\rho(E) := \sum_n \delta(E_n - E), \quad (2.24)$$

temos,

$$w_i^{(1)} := \sum_{f \neq i} w_{i \rightarrow f}^{(1)} = \int dE \rho(E) \langle w_{i \rightarrow f}^{(1)} \rangle_E, \quad (2.25)$$

onde  $\langle w_{i \rightarrow f}^{(1)} \rangle_E$  é a soma das taxas de transição para todos os estados finais de mesma energia  $E$ . Utilizando a equação (2.23), obtemos

$$w_i^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \langle |\langle f|V|i\rangle|^2 \rangle_{E_i} \rho(E_i). \quad (2.26)$$

A função  $\rho$  é conhecida como densidade de estados de energia e esse resultado mostra que, em primeira ordem, a taxa total de transição é proporcional à densidade de estados com energia igual à energia inicial do sistema. Essa regra é conhecida como regra de ouro de Fermi e é útil no estudo de transições atômicas, em particular no cálculo da taxa de emissão espontânea. A partir dela é possível prever resultados importantes sobre a taxa de emissão espontânea, como por exemplo a sua supressão, apenas analisando a densidade de estados do campo para estados finais que satisfaçam a conservação da energia. Veremos isso em mais detalhe na próxima seção.

É importante lembrar que, como esse é um resultado perturbativo, espera-se que seja válido apenas se a probabilidade  $P_i(t)$  de que o sistema permaneça no estado inicial seja próxima de 1. Como  $P_i(t) = 1 - w_i^{(1)}t$ , a regra de ouro é válida somente se  $t \ll 1/w_i^{(1)}$ . Isso estabelece uma janela temporal onde a regra de ouro é válida, já que desprezamos anteriormente a largura  $2\pi/t$  da probabilidade de transição em função da frequência. Para mais detalhes sobre o regime de validade da regra de ouro, recomendamos a leitura de [64].

## 2.2.2 Aproximação de Weisskopf-Wigner

Para estudar a evolução de um sistema quântico em uma escala de tempo longa quando comparada a  $w_i^{-1}$ , é necessário um método não-perturbativo. Um método aproximado, foi introduzido pela primeira vez por Weisskopf e Wigner em 1930 [65]. Nessa subseção, apresentaremos as principais ideias desse tratamento.

Começaremos reescrevendo a equação (2.8) na forma

$$|\Psi(t)\rangle = c_i(t)|i\rangle + \sum_k c_k(t)|k\rangle, \quad (2.27)$$

onde o segundo termo do lado direito da equação é uma soma simbólica sobre o conjunto contínuo de estados finais possíveis. Pela equação de Schrödinger no quadro de interação, a saber  $i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = V_I(t)|\Psi(t)\rangle$ , se o hamiltoniano de interação não conecta estados pertencentes ao contínuo, ou seja,  $\langle k|V_I(t)|k'\rangle = 0$ , temos

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_i(t) = c_i(t)\langle i|V_I(t)|i\rangle + \sum_k c_k(t)\langle i|V_I(t)|k\rangle, \quad (2.28)$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_k(t) = c_i(t)\langle k|V_I(t)|i\rangle. \quad (2.29)$$

As amplitudes  $c_k(t)$  podem ser obtidas em termos de  $c_i(t)$  por integração direta da equação (2.29). Considerando  $c_k(0) = 0$ , inserindo a expressão obtida por integração na equação (2.28), obtemos

$$\frac{d}{dt}c_i(t) = c_i(t)\left(\frac{-i\Delta E_i^{(1)}}{\hbar}\right) - \sum_k \frac{\langle i|V_I(t)|k\rangle}{\hbar^2} \int_0^t dt' c_i(t')\langle k|V_I(t')|i\rangle, \quad (2.30)$$

onde  $\Delta E_i^{(1)} := \langle i|V|i\rangle$  é a correção de energia em primeira ordem ao estado inicial  $|i\rangle$ . Em 1930, Weisskopf e Wigner imaginaram que o comportamento da probabilidade de que o sistema permanecesse no estado inicial fosse, com boa aproximação, um decaimento exponencial. Essa suposição corresponde, em nosso tratamento, à chamada aproximação markoviana, que consiste na hipótese de que o sistema não guarda memória de instantes anteriores a  $t$ . Para que essa hipótese seja verdadeira, a amplitude  $c_i(t)$  só pode depender dela mesma avaliada no mesmo instante de tempo  $t$ . Substituímos, então, na equação anterior,  $c_i(t')$  por  $c_i(t)$ , de forma que

$$\frac{d}{dt}c_i(t) = c_i(t)\left[\frac{-i\Delta E_i^{(1)}}{\hbar} - \sum_k \frac{\langle i|V_I(t)|k\rangle}{\hbar^2} \int_0^t dt' \langle k|V_I(t')|i\rangle\right]. \quad (2.31)$$

Como estamos interessados em obter o comportamento para intervalos de tempo muito longos, temos [1]

$$\int_0^t dt' \langle i|V_I(t)|k\rangle\langle k|V_I(t')|i\rangle = |\langle k|V|i\rangle|^2 \int_0^t dt' e^{i\omega_{ki}(t'-t)}$$

$$\approx |\langle k|V|i\rangle|^2 \left[ -iP \left( \frac{1}{\omega_{ki}} \right) + \pi\delta(\omega_{ki}) \right], \quad (2.32)$$

e, por fim,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}c_i(t) &= c_i(t) \left[ \frac{-i\Delta E_i^{(1)}}{\hbar} - \frac{i}{\hbar}P \sum_k \frac{|\langle k|V|i\rangle|^2}{\hbar\omega_{ki}} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle k|V|i\rangle|^2 \delta(\omega_{ki}) \right]. \\ &= c_i(t) \left[ \frac{-i\Delta E_i}{\hbar} - \frac{w_i^{(1)}}{2} \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

onde  $\Delta E_i$  é a correção de energia ao estado inicial até segunda ordem. Integrando diretamente essa equação e, utilizando a condição inicial  $c_i(0) = 1$ , obtemos

$$c_i(t) = e^{\frac{-i\Delta E_i t}{\hbar}} e^{-\frac{w_i^{(1)} t}{2}} \Rightarrow |c_i(t)|^2 = e^{-w_i^{(1)} t}. \quad (2.34)$$

Dentro da aproximação de Weisskopf-Wigner, um sistema quântico que pode apenas efetuar transições para um conjunto contínuo de estados, tem probabilidade de decair dada por  $P(t) = 1 - e^{-w_i^{(1)} t}$ . Note que a taxa de decaimento é exatamente igual à taxa de transição dada pela regra de ouro de Fermi (2.26). Esse é um comportamento muito diferente de sistemas que acoplam com um conjunto discreto de estados [64].

### 2.2.3 Emissão espontânea de um fóton

A fim de descrever o fenômeno da EE, nos perguntamos qual a probabilidade de transição do sistema átomo-campo, consistindo inicialmente de um átomo excitado no vácuo, para um estado excitado do campo onde o átomo perdeu energia. Considerando o formalismo desenvolvido, é natural tomarmos  $H_o = H_A + H_F$  e a perturbação dada pelo hamiltoniano de interação dipolar  $V = H_{int} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R})$ . Também é natural iniciarmos o estudo pelo cálculo da taxa de EE em primeira ordem. Como vimos, a taxa de transição do sistema de um estado  $|i\rangle$  para um estado  $|f\rangle$  pertencente a um contínuo é dada pela equação (2.23). No processo de EE, o estado inicial do sistema átomo-campo é  $|i\rangle = |e; 0\rangle$ , onde  $|e\rangle$  é um estado excitado do átomo. Devido à forma explícita do hamiltoniano de

interação, a saber

$$H_{int} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}) = -i \sum_{\mathbf{kp}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0}} \left[ a_{\mathbf{kp}} \mathbf{d} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{kp}}(\mathbf{R}) - a_{\mathbf{kp}}^\dagger \mathbf{d} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{kp}}^*(\mathbf{R}) \right], \quad (2.35)$$

o elemento de matriz  $\langle f | H_{int} | i \rangle$  só é diferente de zero para estados finais de um único fóton, já que  $\langle \{n_{\mathbf{k}'p'}\} | a_{\mathbf{kp}} | 0 \rangle = 0$  e  $\langle \{n_{\mathbf{k}'p'}\} | a_{\mathbf{kp}}^\dagger | 0 \rangle = \delta_{n_{\mathbf{kp}}1}$ . Por essa razão, o processo mais comum de decaimento de um átomo é por meio da EE de um fóton. Como bem sabemos, os autoestados do hamiltoniano do campo eletromagnético, em geral, formam um conjunto contínuo de estados, de forma que podemos aplicar a regra de ouro de Fermi na descrição da EE. Consideraremos um particular estado final  $|f\rangle = |g; 1_{\mathbf{kp}}\rangle$ , onde  $|g\rangle$  é um estado de menor energia do átomo, por exemplo, o seu estado fundamental. A taxa de transição entre ambos os estados é dada por

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{\omega_k \pi}{\epsilon_0 \hbar} |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{kp}}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}), \quad (2.36)$$

onde  $\mathbf{d}_{eg} := \langle e | \mathbf{d} | g \rangle$  é chamado momento de dipolo da transição atômica. A conservação da energia se traduz no fato de que a frequência do fóton emitido  $\omega_k$  deve ser igual à frequência associada à transição atômica  $\omega_{eg}$ . Se estivermos interessados apenas na transição entre dois estados atômicos, a taxa de EE total, a ser denotada a partir de agora pela letra  $\Gamma$ , é obtida somando sobre todos os estados possíveis do campo,

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{\mathbf{kp}} \omega_k |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{kp}}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}). \quad (2.37)$$

Se desejarmos ainda a taxa de EE total para todos os possíveis estados atômicos, basta somarmos sobre todos os estados finais do átomo. Como  $\langle g; 1_{\mathbf{k}'p'} | H_{int} | g; 1_{\mathbf{kp}} \rangle = 0$ , se fizermos a restrição de que os únicos estados finais possíveis sejam estados de um fóton, o hamiltoniano de interação não conecta os estados finais e o modelo de Weisskopf-Wigner é uma boa descrição da EE. O átomo eventualmente decai para o estado fundamental e jamais retorna ao estado inicial.

A fórmula (2.37) tem a vantagem de deixar explícita a dependência da taxa de EE com as CC sobre o campo causadas pela presença de corpos na vizinhança do emissor

(efeito Purcell). Ao mudarmos as CC, alteramos o conjunto completo de modos  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}$  e, conseqüentemente, o acoplamento átomo-campo, que se traduz na alteração da taxa de EE. Como os estados atômicos formam um espectro discreto de energia,  $\Gamma$  depende da densidade de estados do campo eletromagnético  $\rho_c(E)$ . A regra de ouro de Fermi mostra que a taxa de EE é proporcional à densidade de estados do campo eletromagnético com frequência igual à frequência da transição. Todavia, um olhar mais atento na equação (2.37) revela que importam somente os estados do campo que acoplam com o momento de dipolo da transição. Se  $\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})$  for nulo, não é possível que haja emissão de um fóton no estado  $|1_{\mathbf{k}p}\rangle$ . Nesse sentido, é mais apropriado afirmar que a taxa de EE é proporcional à densidade de estados do campo eletromagnético que acoplam com o momento de dipolo da transição. Na próxima subseção, faremos um estudo mais detalhado sobre densidade de estados e definiremos quantidades mais apropriadas ao estudo da EE. A dependência da taxa de EE com as propriedades intrínsecas ao átomo está codificada no momento de dipolo da transição. Todas essas características são notáveis e extremamente relevantes, pois permitem que se realize um controle da EE alterando os corpos na vizinhança do emissor. Isso pode ser realizado tanto trocando esses corpos por outros, com diferentes propriedades eletromagnéticas, quanto mudando a geometria do problema.

Para encerrarmos essa discussão introdutória, utilizaremos a fórmula (2.37) a fim de reobtermos o resultado de Dirac de 1927 para a taxa de EE de um átomo localizado no espaço livre. Nesse caso, os modos do campo são dados por

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}. \quad (2.38)$$

Fazendo a passagem para o contínuo, obtemos

$$\Gamma_o = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \omega(k) \delta(\omega(k) - \omega_{eg}) \sum_p |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{e}|^2. \quad (2.39)$$

Escolhendo o eixo  $z$  orientado no mesmo sentido que o momento de dipolo da transição,

temos, em coordenadas esféricas,

$$\Gamma_o = \frac{\pi}{\epsilon_o \hbar c^3} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \delta(\omega - \omega_{eg}) \int d\Omega \sum_p |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}|^2, \quad (2.40)$$

onde utilizamos a relação de dispersão  $\omega = kc$ . Utilizando a equação (1.118) (trocando  $\mathbf{p}_{mn}$  por  $\mathbf{d}_{eg}$ ), obtemos

$$\Gamma_o = \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2 \omega_{eg}^3}{3\pi \epsilon_o \hbar c^3}. \quad (2.41)$$

Podemos utilizar essa equação para termos uma ideia da ordem de grandeza do tempo de vida de um átomo excitado que decai pela EE de um fóton. Consideremos, por exemplo, a transição  $2p-1s$  do hidrogênio. A frequência de transição é dada por  $\omega_{21} \approx 1,5 \times 10^{16} Hz$ . Utilizando as funções de onda dos estados  $2p$  e  $1s$ , podemos calcular o momento de dipolo da transição e inseri-lo na equação (2.41). Obtemos um valor aproximado para a taxa de EE, a saber  $\Gamma_o \approx 6 \times 10^8 s^{-1}$ . O tempo de vida médio, por sua vez, é dado por  $\tau_o = 1/\Gamma_o \approx 1,6 \times 10^{-9} s$ , ou seja, é da ordem de nanossegundo [66].

## 2.2.4 Densidade de estados e emissão espontânea

No estudo da EE, é conveniente considerarmos a densidade de estados de um fóton em função da frequência, que pode ser escrita como

$$\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}p} \delta(\omega_k - \omega). \quad (2.42)$$

Apesar da taxa de EE ser proporcional à densidade de estados, ela possui um pré-fator que pode ser nulo mesmo para uma densidade de estados não nula, pois envolve uma soma de termos do tipo  $|\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})|^2$  sobre todos os modos de mesma frequência.

Para um melhor entendimento da dependência da EE com os modos do campo eletromagnético, é interessante reescrever a equação (2.37) como

$$\Gamma = \frac{\pi |d_{eg}|^2 \omega_{eg}}{\epsilon_o \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} |\hat{\mathbf{n}}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}), \quad (2.43)$$

onde  $\mathbf{d}_{eg} = d_{eg}\hat{\mathbf{n}}_{eg}$ . Definimos o conceito de densidade local de estados parcial como [9]

$$\rho_l^{\hat{\mathbf{n}}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}p} \hat{\mathbf{n}} \cdot [\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{n}}^* \delta(\omega_k - \omega). \quad (2.44)$$

Dessa forma, a taxa de EE pode ser escrita como

$$\Gamma = \frac{\pi |d_{eg}|^2 \omega_{eg}}{\epsilon_0 \hbar} \rho_l^{\hat{\mathbf{n}}_{eg}}(\mathbf{R}, \omega_{eg}). \quad (2.45)$$

Com essa definição podemos dizer que a taxa de EE de um átomo é proporcional à densidade local de estados parcial, a qual depende explicitamente do valor de uma única componente dos modos do campo em uma dada posição no espaço. Considerando uma base ortonormal, por exemplo a base cartesiana  $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$ , e definindo a densidade local de estados como

$$\begin{aligned} \rho_l(\mathbf{r}, \omega) &:= \rho_l^{\hat{\mathbf{x}}}(\mathbf{r}, \omega) + \rho_l^{\hat{\mathbf{y}}}(\mathbf{r}, \omega) + \rho_l^{\hat{\mathbf{z}}}(\mathbf{r}, \omega) \\ &= \sum_{\mathbf{k}p} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})|^2 \delta(\omega_k - \omega), \end{aligned} \quad (2.46)$$

pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} \rho_l(\mathbf{r}, \omega) &= \sum_{\mathbf{k}p} \left[ \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})|^2 \right] \delta(\omega_k - \omega) \\ &= \sum_{\mathbf{k}p} \delta(\omega_k - \omega) \\ &= \rho(\omega). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ou seja, a integral volumétrica da densidade local de estados nada mais é do que a densidade de estados dada na equação (2.42), a qual considera a contribuição de todos os modos independentemente de sua intensidade em uma determinada região do espaço.

Encerramos essa subseção deixando claro que a EE de um fóton só é permitida quando a densidade local de estados do campo com frequência igual à frequência da transição atômica é não-nula. No entanto, vale enfatizar que mesmo para uma densidade de estados diferente de zero, a emissão pode não ocorrer. À luz desse fato, seremos capazes de interpretar os resultados que obteremos nas diversas situações a serem consideradas na próxima seção.

### 2.2.5 Regras de seleção

Mostramos nas subseções anteriores que a EE está diretamente ligada a elementos de matriz do tipo  $\langle a|\mathbf{d}|b\rangle$ . De fato, todos os processos de absorção e emissão de luz, espontânea ou não, dependem crucialmente desse elemento de matriz. Em primeira ordem, as taxas de emissão e absorção são diretamente proporcionais ao quadrado do módulo do momento de dipolo da transição considerada. Um estudo detalhado desses elementos de matriz é, portanto, muito importante e dará origem às chamadas regras de seleção, a serem interpretadas cuidadosamente nessa subseção.

Primeiramente, devemos relembrar que o operador de dipolo é dado por

$$\mathbf{d} = \sum_{\alpha} e\mathbf{r}_{\alpha}, \quad (2.48)$$

onde  $\mathbf{r}_{\alpha}$  é a posição do elétron  $\alpha$  em relação ao núcleo. Em geral, os átomos podem ser muito bem descritos dentro da aproximação de potencial central [67, 68], de modo que a função de onda dos muitos elétrons é separável e cada função de onda de um elétron pode ser escrita como  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}_{\alpha}) = R_{nl}(r_{\alpha})Y_{lm}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha})$ , onde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  é um harmônico esférico. O cálculo do momento de dipolo de uma transição, portanto, deverá passar pelo cálculo de elementos de matriz do tipo  $\langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle$ . Começemos por investigar esse elemento de matriz. Na representação de posição temos

$$\langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle = \int_0^{\infty} dr r^3 R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) \int d\Omega \hat{\mathbf{r}}(\theta, \phi) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.49)$$

Note que a integral pode ser separada em um produto de uma integral radial, que necessariamente deve fornecer um escalar não-nulo, por uma integral angular, que deve retornar um vetor. Ao expressarmos  $\hat{\mathbf{r}}$  em termos dos harmônicos esféricos, a saber [69]

$$\hat{\mathbf{r}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\{ \frac{(Y_{1-1} - Y_{11})}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} + i \frac{(Y_{1-1} + Y_{11})}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} + Y_{10} \hat{\mathbf{z}} \right\}, \quad (2.50)$$

percebemos que a integral angular se reduz ao cálculo da integral de produtos de três harmônicos esféricos. Todavia, o produto de dois harmônicos esféricos deve pertencer

ao espaço de funções geradas pela soma de dois momentos angulares, pois  $Y_{kq}Y_{k'q'} = \langle \mathbf{r} | (|kq\rangle \otimes |k'q'\rangle) \rangle$ . Consequentemente, podemos expandir

$$Y_{kq}Y_{k'q'} = \sum_{jM} C_{jM}^{kk',qq'} Y_{jM}, \quad (2.51)$$

com a restrição de soma de momento angular  $|k - k'| < j < k + k'$  e  $q + q' = M$  [19, 63].

Utilizando a expressão anterior na equação (2.49), integrando no ângulo sólido e usando as relações de ortonormalidade dos harmônicos esféricos, obtemos

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle \propto \sum_{jM} \left\{ \frac{(C_{jM}^{l1,m-1} - C_{jM}^{l1,m1})}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} + i \frac{(C_{jM}^{l1,m-1} + C_{jM}^{l1,m1})}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} + C_{jM}^{l1,m0} \hat{\mathbf{z}} \right\} \delta_{l'l'} \delta_{m'm}, \quad (2.52)$$

que, com a restrição de soma, fornece um resultado não nulo somente se  $\Delta l := l - l' = 0, \pm 1$  e  $\Delta m := m - m' = 0, \pm 1$ . Além disso, ocorre outra restrição devido ao fato de o vetor  $\hat{\mathbf{r}}$  ser uma função ímpar e os harmônicos esféricos possuírem paridade bem definida, sendo uma função par para  $l$  par e ímpar para  $l$  ímpar. Como a integral é realizada em todo o ângulo sólido, o resultado é nulo se o integrando for ímpar. Consequentemente, os harmônicos esféricos  $Y_{lm}$  e  $Y_{l'm'}$  devem ter paridades opostas, o que exclui a possibilidade  $\Delta l = 0$ .

O que acabamos de mostrar é um caso particular do teorema de Wigner-Eckart [63] sobre elementos de matriz de operadores tensoriais. Os momentos de dipolo de uma transição entre os estados atômicos  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  são não-nulos somente se as diferenças nos números quânticos  $l$  e  $m$  dos estados inicial e final de um único elétron forem  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Essas são as chamadas regras de seleção para a emissão e absorção de luz. Para o caso da EE de um fóton (e também da absorção) na aproximação dipolar, a taxa de EE é diretamente proporcional a  $|\mathbf{d}_{eg}|^2$ , o que significa que este processo somente ocorre sob as condições listadas anteriormente. No entanto, a rigor isso não significa que uma transição seja proibida caso as regras não sejam satisfeitas. Essa transição ainda pode ser possível se formos além da aproximação de dipolo [3] ou, ainda na aproximação de dipolo, mas em ordem mais alta em teoria de perturbação, já que nessas situações a taxa de EE não mais é proporcional ao momento de dipolo da transição.

## 2.3 O efeito Purcell

Nesta seção, faremos em detalhe dois exemplos introdutórios do efeito Purcell. Consideraremos primeiramente a situação onde um átomo se encontra próximo a um plano infinito e perfeitamente condutor. Como já mencionamos, a primeira verificação experimental do efeito Purcell foi realizada nessa situação. No segundo exemplo, veremos um caso onde a EE de um fóton pode ser suprimida, a saber, um átomo entre dois planos infinitos, paralelos entre si e perfeitamente condutores.

### 2.3.1 Átomo próximo a uma placa condutora

Como primeiro exemplo do formalismo desenvolvido na seção anterior, calcularemos a taxa de EE de um fóton para um átomo próximo a uma placa perfeitamente condutora (Figura 2.1). Como vimos, os modos do campo nessa situação são dados pelas equações

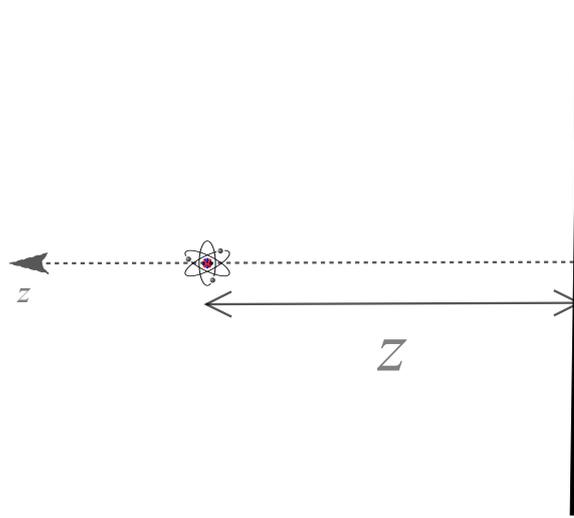


Figura 2.1: Átomo a uma distância  $z$  da placa condutora.

(1.131) e (1.132). Devido à simetria por translações em  $x$  e  $y$ , a taxa de EE só dependerá da distância do átomo à placa. Pela equação (2.37) temos

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} [|\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k},1}(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{d}_{eg} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k},2}(\mathbf{r})|^2] \omega_k \delta(\omega_k - \omega_{eg}), \quad (2.53)$$

onde  $\mathbf{r}$  é a posição do átomo. É conveniente separar o momento de dipolo da transição na soma de sua componente transversa à placa com a sua componente paralela à placa, a saber  $\mathbf{d}_{eg} = \mathbf{d}_{eg}^{\parallel} + \mathbf{d}_{eg}^{\perp}$ . Isso nos leva a uma decomposição para a taxa de EE da forma

$$\Gamma = \Gamma_{\parallel} + \Gamma_{\perp} + \Gamma_c, \quad (2.54)$$

onde  $\Gamma_{\parallel}$  e  $\Gamma_{\perp}$  são dados por (2.53) trocando  $\mathbf{d}_{eg}$  por  $\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}$  e  $\mathbf{d}_{eg}^{\perp}$ , respectivamente. Note que a contribuição paralela para a taxa de EE é devido somente à componente paralela dos modos  $\mathbf{A}_{\mathbf{k},p}^{\parallel}(\mathbf{r})$ , enquanto a contribuição perpendicular é dada somente pela componente perpendicular dos modos  $\mathbf{A}_{\mathbf{k},p}^{\perp}(\mathbf{r})$ . O termo  $\Gamma_c$  envolve termos cruzados entre as componentes paralela e perpendicular do momento de dipolo e dos modos do campo. Entretanto, após efetuar a integral em  $\mathbf{k}$ , pode-se mostrar que esse termo é identicamente nulo. Portanto,

$$\Gamma = \Gamma_{\parallel} + \Gamma_{\perp}. \quad (2.55)$$

Essa separação é particularmente interessante pois permite comparar os resultados teóricos para cada uma das componentes diretamente com observações experimentais, onde o átomo é preparado em um estado no qual o momento de dipolo da transição possui uma orientação específica. Isso pode ser feito, por exemplo, pela aplicação de lasers pulsados sobre o átomo [70].

Calcularemos agora cada uma dessas contribuições separadamente. Começaremos pela contribuição perpendicular:

$$\Gamma_{\perp} = \frac{2\pi|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{\epsilon_0\hbar V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \cos^2(k_z z) \omega_k \delta(\omega_k - \omega_{eg}). \quad (2.56)$$

Utilizando a relação de dispersão  $\omega_k = kc$  e a relação  $k_{\parallel}^2 = k^2 - k_z^2$ , podemos resolver a integral de maneira relativamente simples em coordenadas esféricas, já que  $k_z = k \cos \theta$ . Obtemos, dessa forma,

$$\Gamma_{\perp} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2 k_{eg}^3}{2\pi\epsilon_0\hbar} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta (1 - \cos^2\theta) \cos^2(k_{eg}z \cos\theta), \quad (2.57)$$

onde definimos  $k_{eg} := \omega_{eg}/c$ . Fazendo a substituição de variáveis  $\mu = \cos \theta$  obtemos

$$\Gamma_{\perp} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2 k_{eg}^3}{2\pi\epsilon_0\hbar} \int_{-1}^1 d\mu (1 - \mu^2) \cos^2(k_{eg}z\mu), \quad (2.58)$$

que pode ser diretamente integrada, resultando em

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_o} = 3 \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \left[ \frac{1}{3} - \frac{\cos(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^2} + \frac{\text{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^3} \right], \quad (2.59)$$

onde normalizamos o resultado pela taxa de EE no espaço livre, dada pela equação (2.41).

De forma análoga, a contribuição paralela da taxa de EE é dada por

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{2\pi}{\epsilon_0\hbar V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \left\{ |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})|^2 \text{sen}^2(k_z z) + |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}|^2 \frac{k_z^2}{k^2} \text{sen}^2(k_z z) \omega_k \delta(\omega_k - \omega_{eg}) \right\}. \quad (2.60)$$

Podemos escolher um sistema de eixos tal que  $|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})|^2 = |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2 \cos^2 \phi$  e  $|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}|^2 = |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2 \text{sen}^2 \phi$ . Integrando novamente em coordenadas esféricas, obtemos

$$\begin{aligned} \Gamma_{\parallel} &= \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2 k_{eg}^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \int_0^{\pi} d\theta \text{sen} \theta \left\{ \text{sen}^2(k_{eg}z \cos \theta) + \cos^2 \theta \text{sen}^2(k_{eg}z \cos \theta) \right\}, \\ &= \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2 k_{eg}^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \int_{-1}^1 d\mu \left\{ \text{sen}^2(k_{eg}z\mu) (1 + \mu^2) \right\}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Normalizando pela taxa de EE no espaço livre, temos

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{3}{2} \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \left[ \frac{2}{3} - \frac{\text{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)} - \frac{\cos(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^2} + \frac{\text{sen}(2k_{eg}z)}{(2k_{eg}z)^3} \right]. \quad (2.62)$$

Com a finalidade de estudar graficamente o comportamento das taxas de EE normalizadas, é conveniente definir

$$\bar{\Gamma}_{\perp} := \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2} \Gamma_{\perp} \quad \text{e} \quad \bar{\Gamma}_{\parallel} := \frac{|\mathbf{d}_{eg}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2} \Gamma_{\parallel}. \quad (2.63)$$

Na figura 2.2 mostramos os gráficos de  $\bar{\Gamma}_{\perp}$  e  $\bar{\Gamma}_{\parallel}$  como função da distância entre o átomo e a placa. Notamos que, muito próximo ao plano condutor, a taxa de EE tende ao dobro da taxa de EE no vácuo se o momento de dipolo da transição estiver orientado ao longo do eixo  $z$ , porém, tende a zero se o momento de dipolo for paralelo ao plano. Esses resultados decorrem do fato de que o campo é perpendicular à placa em  $z = 0$ , de modo

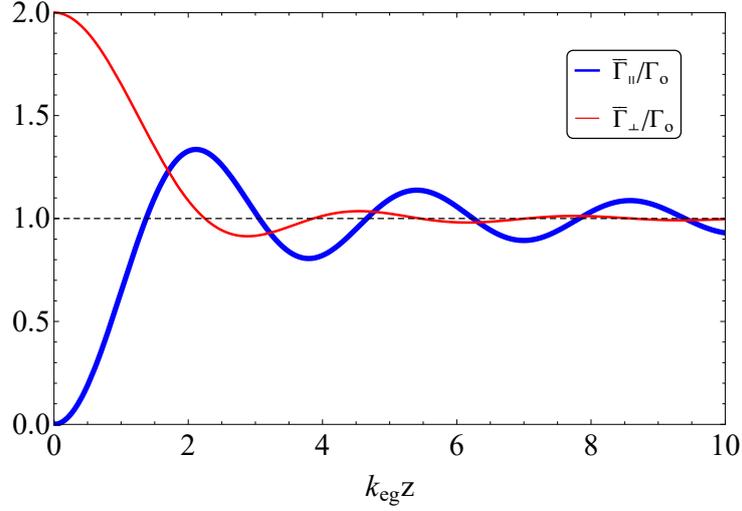


Figura 2.2: Taxas de EE de um átomo próximo a um plano condutor normalizadas pela taxa de EE no espaço livre.

que o acoplamento átomo-campo só é possível quando o momento de dipolo da transição é ortogonal ao plano condutor. Em ambos os casos, também observamos oscilações da taxa de EE em função da distância do átomo ao plano. No limite  $z \rightarrow \infty$ , a taxa de EE de um átomo no espaço livre (2.41) é recuperada. Pode-se mostrar que a taxa de EE na presença de um objeto normalizada pela taxa no espaço livre coincide com a razão entre as taxas de radiação de um dipolo elétrico oscilante na presença e na ausência do mesmo objeto [71]. Veremos mais adiante que essa razão é dada em termos do campo elétrico gerado pelo dipolo elétrico, de forma que as oscilações presentes na figura 2.2 podem ser entendidas como sendo um efeito de interferência do campo elétrico incidente sobre o plano condutor com o campo elétrico refletido.

Como último comentário, consideraremos uma situação muito mais comum, a saber, um átomo cuja direção do momento de dipolo da transição seja aleatória. Nesse caso devemos tomar a média sobre todas as possíveis orientações do momento de dipolo. Retornando à equação (2.37), temos (utilizando a convenção de soma de Einstein)

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k A_{\mathbf{k}p}^i A_{\mathbf{k}p}^{*j} \langle d_{eg}^i d_{eg}^{*j} \rangle \delta(\omega_k - \omega_{eg}). \quad (2.64)$$

A média orientacional é obtida a partir da integral angular

$$\langle d_{eg}^i d_{eg}^{*j} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega d_{eg}^i(\theta, \phi) d_{eg}^{*j}(\theta, \phi) = \frac{1}{3} |\mathbf{d}_{eg}|^2 \delta_{ij}, \quad (2.65)$$

onde na última passagem usamos que  $\mathbf{d}_{eg} = d_{eg}(\sin\theta \cos\phi \hat{\mathbf{x}} + \sin\theta \sin\phi \hat{\mathbf{y}} + \cos\theta \hat{\mathbf{z}})$ . Com isso, temos

$$\langle \Gamma \rangle(\mathbf{R}) = \frac{\pi |\mathbf{d}_{eg}|^2 \omega_{eg}}{3\epsilon_0 \hbar} \sum_{\mathbf{k}p} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k - \omega_{eg}) = \frac{\pi |d_{eg}|^2 \omega_{eg}}{3\epsilon_0 \hbar} \rho_l(\mathbf{R}, \omega_{eg}). \quad (2.66)$$

Note que a taxa de EE é proporcional à densidade local de estados, e não mais à densidade local de estados parcial. Decorre desse fato o seguinte resultado:

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{1}{3} \bar{\Gamma}_\perp + \frac{2}{3} \bar{\Gamma}_\parallel. \quad (2.67)$$

Essa equação nos mostra que, se tivermos um conjunto de átomos aleatoriamente orientados, a contribuição paralela contribui duas vezes mais para a taxa de emissão do que a contribuição perpendicular.

### 2.3.2 Átomo entre duas placas condutoras

Consideraremos agora um átomo entre duas placas perfeitamente condutoras e paralelas entre si. Nessa situação, as CC (1.130) se aplicam ao plano situado em  $z = 0$ , mas também ao plano localizado em  $z = L$ . Os modos (1.131) e (1.132) satisfazem as CC em ambas as placas se

$$k_z^n = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbb{N}. \quad (2.68)$$

O cálculo da taxa de EE de um átomo entre duas placas condutoras deve ser feito integrando sobre  $k_x$  e  $k_y$ , porém realizando uma soma discreta sobre  $k_z^n$ , o que se traduz em uma soma em  $n$ .

Pelas mesmas razões já discutidas no cálculo da EE de um átomo na presença de uma placa condutora, podemos separar a taxa de EE em uma soma das contribuições

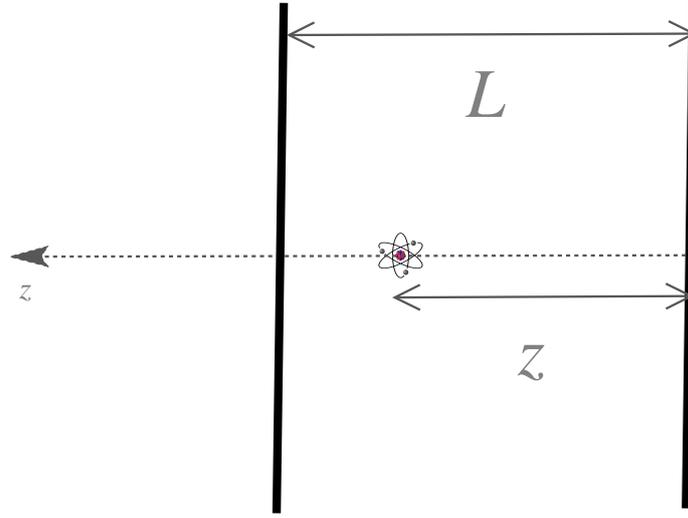


Figura 2.3: Átomo entre duas placas perfeitamente condutoras e paralelas entre si separadas por uma distância  $L$ .

associadas às componentes paralela e perpendicular do momento de dipolo da transição. Começemos pelo cálculo de  $\Gamma_{\perp}$ . A partir das considerações anteriores, temos

$$\Gamma_{\perp} = \frac{2\pi|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{\epsilon_0\hbar V} \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \int d^2\mathbf{k}_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \cos^2(k_z^n z) \omega_k \delta(\omega_k - \omega_{eg}). \quad (2.69)$$

Nessa equação,  $A = V/L$  e o superescrito “plica” na soma indica que o termo  $n = 0$  deve ser multiplicado por  $1/2$ . Devido à equação (2.68), temos  $k^2 = k_{\parallel}^2 + \frac{n^2\pi^2}{L^2}$  e, portanto,

$$\Gamma_{\perp} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{2\pi\epsilon_0\hbar L} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \cos^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \int d^2\mathbf{k}_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^2}{k} \delta(k - k_{eg}). \quad (2.70)$$

Para prosseguirmos com a integração, utilizaremos coordenadas polares. Note ainda que  $\delta(k - k_{eg}) = \delta(f(k_{\parallel}))$ , onde  $f(k_{\parallel}) = \sqrt{k_{\parallel}^2 + \frac{n^2\pi^2}{L^2}} - k_{eg}$ . Faz-se necessário o uso da seguinte propriedade [72]:

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}, \quad (2.71)$$

onde  $x_i$  são as raízes da função  $f$  e  $f'(x_i)$  é a derivada da função avaliada em  $x_i$ . Uma aplicação direta dessa propriedade nos leva a

$$\delta(k - k_{eg}) = \frac{\delta\left(k_{\parallel} - \sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}\right) k_{eg}}{\sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}} + \frac{\delta\left(k_{\parallel} + \sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}\right) k_{eg}}{\sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}}. \quad (2.72)$$

Utilizando essa equação e prosseguindo com a integração em coordenadas esféricas (a integral angular fornece apenas um fator  $2\pi$ ), obtemos

$$\Gamma_{\perp} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{\epsilon_0 \hbar L} \sum_{n=0}^{\infty} \cos^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \int_0^{\infty} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^3}{k} \frac{\delta\left(k_{\parallel} - \sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}\right) k_{eg}}{\sqrt{k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}}}. \quad (2.73)$$

O segundo termo de delta presente em (2.72) pôde ser ignorado pois a integração começa em zero. Devemos notar que o resultado da integração é nulo para todos os termos da soma tais que a equação  $k_{\parallel}^2 = k_{eg}^2 - \frac{n^2\pi^2}{L^2}$  não possa ser satisfeita para algum valor real de  $k_{\parallel}$ . Com isso, obtemos

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \frac{3\pi}{k_{eg}L} \sum_{n=0}^{[k_{eg}L/\pi]}, \cos^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \left[1 - \frac{n^2\pi^2}{k_{eg}^2 L^2}\right]. \quad (2.74)$$

onde  $[k_{eg}L/\pi]$  é o maior inteiro menor ou igual a  $\frac{k_{eg}L}{\pi} = \frac{2L}{\lambda_{eg}}$ . De forma análoga, podemos calcular a contribuição associada à componente paralela do momento de dipolo da transição,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\parallel} &= \frac{2\pi}{\epsilon_0 \hbar V} \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int d^2\mathbf{k}_{\parallel} \omega_k \delta(\omega_k - \omega_{eg}) \\ &\times \left\{ |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})|^2 \text{sen}^2(k_z z) + |\mathbf{d}_{eg}^{\parallel} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}|^2 \frac{(k_z^n)^2}{k^2} \text{sen}^2(k_z z) \right\}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Nesse caso, a soma inicia em  $n = 1$ , pois as componentes paralelas dos modos são identicamente nulas para  $n = 0$ . Como feito no cálculo de  $\Gamma_{\parallel}$  para um átomo próximo a uma única placa condutora, escolhendo apropriadamente o sistema de eixos, temos

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{2\epsilon_0 \hbar L} \sum_{n=1}^{\infty} \text{sen}^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \int_0^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} k \left(1 + \frac{n^2\pi^2}{k^2 L^2}\right) \delta(k - k_{eg}). \quad (2.76)$$

Utilizando novamente a equação (2.72), e seguindo os mesmos passos do cálculo de  $\Gamma_{\perp}$ , obtemos

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \frac{3\pi}{2k_{eg}L} \sum_{n=1}^{[k_{eg}L/\pi]} \text{sen}^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \left[1 + \frac{n^2\pi^2}{k_{eg}^2 L^2}\right]. \quad (2.77)$$

Uma característica marcante do processo de EE de um fóton de um átomo confinado em uma cavidade mostra-se aparente pela equação anterior. Note que se  $[k_{eg}L/\pi] < 1$ ,  $\Gamma_{\parallel} = 0$ ,

o que significa que o átomo não emite. Esse efeito ocorre somente se o momento de dipolo da transição estiver orientado paralelamente aos planos condutores e é conhecido como supressão da EE. A condição para a supressão ( $[k_{eg}L/\pi] < 1$ ) é que a distância entre as

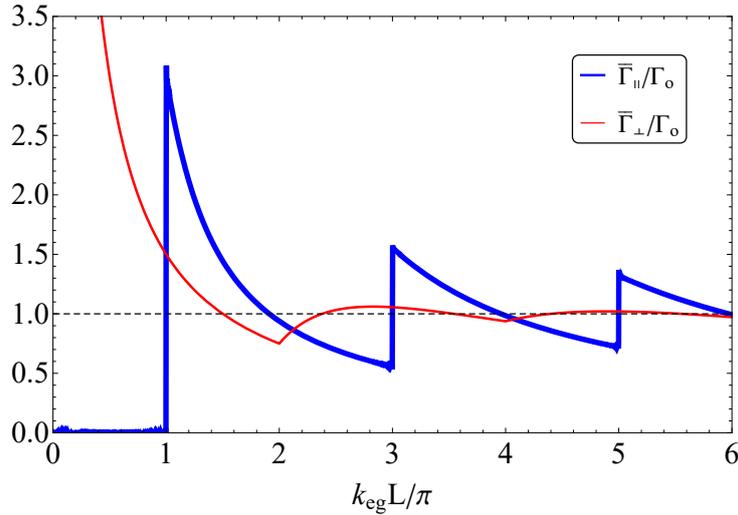


Figura 2.4: Taxas de EE de um átomo entre duas placas perfeitamente condutoras e paralelas entre si para  $z = L/2$  normalizadas pela taxa de EE no espaço livre.

placas seja menor do que metade do comprimento de onda da transição,  $L < \lambda_{eg}/2$ . A supressão da EE é entendida, nesse caso, como uma consequência da ausência de modos do campo eletromagnético com componente paralela às placas para distâncias suficientemente curtas entre elas. Tal ausência não ocorre para modos com componente transversa às placas, já que a CC permite a existência de um campo transversal sobre a superfície. Como comentado no início do capítulo, o fenômeno da supressão da EE já foi observado experimentalmente por Hulet e coautores [46] e é de grande importância no controle da EE e na manipulação de átomos e moléculas em estados excitados.

Observe na figura 2.4 a presença de descontínuidades na taxa de EE para  $L = m\lambda_{eg}/2$ , onde  $m$  é um número natural. As descontínuidades ocorrem para todos os valores de  $L$  onde a densidade de estados também apresenta uma descontínuidade. Isso fica claro ao

observarmos que a densidade de estados, a saber

$$\begin{aligned}
\rho(\omega) &= \sum_{\mathbf{k}p} \delta(\omega_k - \omega) = \frac{2A}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \int d\mathbf{k}_{\parallel} \delta(\omega_k - \omega) \\
&= \frac{A\omega}{\pi c^2} \sum_{n=0}^{[k_{eg}L/\pi]}{}' 1 \\
&= \frac{A\omega}{\pi c^2} ([k_{eg}L/\pi] + 1/2), \tag{2.78}
\end{aligned}$$

ganha uma unidade de  $\frac{A\omega}{\pi c^2}$  sempre que  $L$  aumenta em meio comprimento de onda. As descontinuidades em  $\Gamma_{\parallel}$  e  $\Gamma_{\perp}$  ocorrem para distâncias distintas pois o acoplamento em cada caso se dá com as componentes paralelas e transversas às placas, respectivamente. Isso revela um aspecto importante sobre a EE. Sempre que a função densidade de estados ou uma de suas derivadas por alguma razão apresentar uma singularidade, a taxa de EE carregará consigo essa informação.

É importante deixar claro que, para valores de  $L$  próximos à descontinuidade, a EE não é bem descrita em nosso modelo. Uma das hipóteses da regra de ouro de Fermi é que a densidade de estados seja uma função suave da energia. Caso contrário, não se pode desprezar a largura da função na equação (2.20), que, para o átomo, corresponde à largura natural do nível de energia. Pelo mesmo motivo, os desvios em relação à aproximação de decaimento exponencial são maiores e devem ser levados em consideração.

Existe na literatura uma série de trabalhos sobre o regime de validade da aproximação de Weisskopf-Wigner e possíveis correções ao modelo [21, 73]. Esse é um assunto extenso por si só e não será abordado nessa dissertação. Vale a pena comentar também que, quando consideramos um átomo em uma cavidade pequena o suficiente para que os modos do campo formem um conjunto discreto, o comportamento do sistema átomo-campo é completamente diferente. Devido ao acoplamento com um conjunto discreto de modos ou, possivelmente, com um único modo ressonante, a probabilidade de transição do sistema exibe oscilações, conhecidas como oscilações de Rabi [17, 64]. O átomo emite um fóton dentro da cavidade e pode, posteriormente, reabsorvê-lo. Esse fenômeno possibilitou a

investigação dos aspectos mais elementares da mecânica quântica, através da manipulação precisa de átomos e fótons em cavidades, e deu origem a diversos trabalhos em EDQC [74].

## 2.4 Emissão espontânea e o tensor de Green

Encerraremos esse capítulo introduzindo um formalismo extremamente útil no cálculo da taxa de EE. Em geral, o cálculo da EE a partir da equação (2.37) é deveras complicado, pois passa pelo cálculo de um conjunto completo de modos do campo eletromagnético que satisfaçam à CC na fronteira da região de interesse. Dependendo da geometria e da condição satisfeita pelos campos sobre a superfície do material, uma solução completa da equação de Helmholtz sujeita a tal CC pode ser bem difícil. Mostraremos nessa seção que a taxa de EE também pode ser calculada por meio do chamado tensor de Green da equação de Helmholtz vetorial. O tensor de Green é uma ferramenta bastante conhecida e estudada, existindo diversos métodos disponíveis para a sua obtenção, sejam analíticos ou numéricos. Nesse trabalho, o formalismo de tensor de Green surgirá apenas como uma maneira equivalente de calcular a taxa de EE. Porém, tal formalismo vai além do que está sendo tratado nessa dissertação. As fórmulas que serão obtidas aqui se aplicam também a situações mais complicadas, como a chamada teoria EDQ macroscópica [11, 12], onde é feita a quantização do campo levando em conta a presença de meios materiais dispersivos.

### 2.4.1 O tensor de Green da equação de onda

Começaremos essa subseção fazendo uma breve revisão do conceito de função de Green [31, 75]. Consideremos inicialmente a equação diferencial inhomogênea

$$L_x u(x) = f(x), \quad (2.79)$$

onde  $L_x$  é um operador diferencial linear e  $u$  uma função escalar. A função de Green associada ao operador  $L_x$ , denotada por  $G(x, x')$ , deve ser tal que uma solução particular

da equação inhomogênea possa ser escrita como

$$u_p(x) = \int dx' G(x, x') f(x'). \quad (2.80)$$

Em princípio, os limites de integração podem ser escolhidos arbitrariamente. Ao atuarmos o operador  $L_x$  temos

$$\begin{aligned} L_x u_p(x) &= f(x) \\ L_x \int dx' G(x, x') f(x') &= f(x) \\ \int dx' L_x [G(x, x')] f(x') &= f(x). \end{aligned} \quad (2.81)$$

A equação anterior é satisfeita se valer a seguinte equação para a função de Green:

$$L_x G(x, x') = \delta(x - x'). \quad (2.82)$$

Sendo a delta de Dirac uma representação da identidade, pode-se dizer que  $G(x, x')$  é o inverso do operador  $L_x$ . Nota-se também que  $G(x, x')$  é uma distribuição assim como a delta de Dirac, tendo significado físico apenas a integral de seu produto com uma outra função. É simples estender esse raciocínio para o caso onde  $x$  representa um conjunto de variáveis, como posição e tempo, e não somente uma única variável real. Nesse caso a integração se dá em uma região e a função delta deve ser n-dimensional.

Da maneira como foi definida, a função de Green não é única se o núcleo do operador  $L_x$  for não-trivial, i.e., se existirem soluções não-triviais da equação homogênea. Todavia, se estivermos tratando de um problema de valor sobre o contorno, a solução do problema deve ser aquela que respeite as CC e, em geral, é univocamente determinada por estas. As CC sobre a função  $u(x)$  são então traduzidas em termos de CC sobre a função de Green que, por sua vez, também estará univocamente determinada.

O tensor de Green surge como uma generalização da função de Green ao considerarmos equações diferenciais lineares para campos vetoriais em três dimensões, a saber

$$L_{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r}). \quad (2.83)$$

Na situação mais geral, cada componente de uma solução particular  $\mathbf{A}_p$  depende de todas as componentes de  $\mathbf{J}$ . Portanto, a generalização de (2.80) é dada por [9]

$$\mathbf{A}_p(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}'), \quad (2.84)$$

onde  $\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  satisfaz à equação

$$L_{\mathbf{r}}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbb{I}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.85)$$

e  $\mathbb{I}$  é a matriz identidade.  $\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é chamado tensor de Green, uma vez que pode ser obtido pela justaposição de vetores  $\mathbf{G}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  que satisfaçam às equações

$$L_{\mathbf{r}}\mathbf{G}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{\mathbf{n}}_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.86)$$

Em nosso estudo de EDQ e EE, estamos interessados no campo de radiação. Este satisfaz à equação de onda inhomogênea, que pode ser obtida tomando o rotacional das equações de Maxwell dinâmicas para os campos, resultando em

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_o \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t). \quad (2.87)$$

A mesma equação se aplica para os campos  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , apenas trocando as fontes. Tomando a transformada de Fourier temporal dos campos, temos

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_o \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.88)$$

O tensor de Green da equação de onda no espaço de frequências deve satisfazer

$$\nabla \times \nabla \times \mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbb{I}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.89)$$

Veremos a seguir a importância dessa função de Green na EDQ, em particular no cálculo da taxa de EE de um átomo.

## 2.4.2 Tensor de Green e densidade de estados

Veremos agora como o tensor de Green se relaciona com a EE atômica, em particular, como está diretamente ligado à densidade local de estados de um fóton. Mediante a

observação de que os modos do campo eletromagnético são transversos e satisfazem à equação de Helmholtz, temos

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) - \frac{\omega_k^2}{c^2} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) - \frac{\omega_k^2}{c^2} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.90)$$

Os modos do campo eletromagnético formam um conjunto completo de soluções da equação de onda homogênea. Conseqüentemente, podemos expandir o tensor de Green em termos dos modos do campo,

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}p} \mathbf{C}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}') \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}), \quad (2.91)$$

onde a justaposição de vetores deve ser entendida formalmente como

$$\mathbb{G}^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}p} C_{\mathbf{k}p}^i(\mathbf{r}') A_{\mathbf{k}p}^j(\mathbf{r}). \quad (2.92)$$

Inserindo essa expansão do tensor de Green em (2.89) e utilizando a equação (2.90), obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}p} \mathbf{C}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}') \left[ \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) \right] &= \mathbb{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \sum_{\mathbf{k}p} \mathbf{C}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}') \left[ \frac{\omega_k^2 - \omega^2}{c^2} \right] \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) &= \mathbb{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.93)$$

Multiplicando à direita ambos os lados por  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^*(\mathbf{r})$  e integrando em  $\mathbf{r}$ , obtemos

$$\mathbf{C}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}') = c^2 \frac{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}')}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (2.94)$$

donde

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}p} c^2 \frac{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}') \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})}{\omega_k^2 - \omega^2}. \quad (2.95)$$

Essa é a representação espectral da função de Green. A função de Green de qualquer operador diferencial, não somente da equação de onda, pode ser escrita como uma soma sobre todas as autofunções do operador. Note que a função de Green possui pólos sobre os valores de  $\omega$  tais que  $\omega = \omega_k = kc$ , ou seja, sobre os autovalores do operador diferencial.

Essa também é uma propriedade geral de funções de Green e que pode ser explorada na própria solução de um problema de autovalores. Se os autovalores não forem conhecidos a priori, uma das maneiras de obtê-los é descobrindo os pólos da função de Green.

Como já mencionado, a função de Green é uma distribuição e o operador diferencial associado não é invertível para  $\omega = kc$ . Uma maneira de contornar esse problema é mudar ligeiramente os pólos de lugar, fazendo  $\omega \rightarrow \omega \pm i\epsilon$ . Para que a causalidade seja respeitada, pode-se mostrar que a mudança apropriada é  $\omega \rightarrow \omega + i\epsilon$ . Com isso, a função de Green regularizada é dada por

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}p} c^2 \frac{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}') \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})}{\omega_k^2 - (\omega + i\epsilon)^2}. \quad (2.96)$$

Utilizando a identidade [18]

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_k^2 - (\omega + i\epsilon)^2} = P \frac{1}{\omega_k^2 - \omega^2} + \frac{i\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_k) - \delta(\omega + \omega_k)] \quad (2.97)$$

podemos reescrever a função de Green como

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \text{Re}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + i\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (2.98)$$

onde

$$\text{Re}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = P \sum_{\mathbf{k}p} c^2 \frac{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}') \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r})}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (2.99)$$

$$\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\pi c^2}{2\omega} \sum_{\mathbf{k}p} \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*(\mathbf{r}') \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) \delta(\omega - \omega_k) \quad (2.100)$$

e usamos o fato de que  $\omega, \omega_k > 0$ . Comparando a parte imaginária do tensor de Green com a densidade local de estados parcial (2.44), concluimos que

$$\rho_l^{\hat{\mathbf{n}}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \hat{\mathbf{n}}^* \cdot [\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] \cdot \hat{\mathbf{n}}. \quad (2.101)$$

A densidade local de estados parcial é diretamente proporcional à parte imaginária da função de Green na coincidência ( $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ ). Analogamente, pela equação (2.46), obtemos

$$\rho_l(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Tr} [\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]. \quad (2.102)$$

A taxa de EE (2.37) normalizada pela taxa de EE no espaço livre (2.41) pode ser escrita em termos da função de Green como

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = \frac{6\pi c}{\omega_{eg}} \hat{\mathbf{n}}_{eg}^* \cdot [\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_{eg})] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{eg}. \quad (2.103)$$

Já a média orientacional é dada por

$$\frac{\langle \Gamma \rangle}{\Gamma_o} = \frac{2\pi c}{\omega_{eg}} \text{Tr} [\text{Im}\mathbb{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_{eg})]. \quad (2.104)$$

Isso nos mostra que, uma vez obtido o tensor de Green, podemos calcular a taxa de EE de um átomo em qualquer posição do espaço. Podemos então utilizar todos os métodos já conhecidos para o cálculo da função de Green no cálculo da taxa de EE de um fóton.

Apesar de termos obtido (2.103) dentro do contexto da EDQ com condições de contorno, essa equação se aplica a situações muito mais gerais [76–78]. A influência de qualquer meio material na taxa de EE, até mesmo meios dispersivos, anisotrópicos ou inhomogêneos, está codificada na densidade local de estados, que é dada pela função de Green da equação de onda do sistema. Em sistemas mais complicados, é desejável que as fontes sejam apenas as cargas e correntes livres, como por exemplo, um átomo isolado do meio material. Isso pode ser feito mas, nesse caso, a taxa de decaimento  $\Gamma$  dada pela equação (2.103) não mais coincide com a taxa de EE de um fóton, incorporando também um decaimento não-radiativo. No entanto, ainda é possível obter as expressões para as taxas de decaimento radiativo e não radiativo, que somadas resultam em (2.103) [9, 62].

É conveniente também separar explicitamente o tensor de Green como

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbb{G}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbb{G}^{(sca)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (2.105)$$

onde  $\mathbb{G}^{(0)}$  é a função de Green do espaço livre e  $\mathbb{G}^{(sca)}$  é a função de Green espalhada devido à presença de objetos [9]. Por definição, a contribuição de  $\mathbb{G}^{(0)}$  em (2.103) leva à taxa de emissão no espaço livre. O efeito Purcell está contido totalmente na função de Green espalhada. Com isso, podemos ainda reescrever a equação (2.103) como

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = 1 + \frac{6\pi c}{\omega_{eg}} \hat{\mathbf{n}}_{eg}^* \cdot [\text{Im}\mathbb{G}^{(sca)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega_{eg})] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{eg}. \quad (2.106)$$

### 2.4.3 Emissão espontânea e radiação de dipolo

Um método muito útil de cálculo do tensor de Green pode ser entendido notando sua conexão com campos elétricos gerados por dipolos elétricos puntiformes. Pela definição do tensor de Green, a transformada de Fourier temporal do campo elétrico gerado por uma densidade de corrente  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  arbitrária é dada por

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_o \int d^3\mathbf{r}'' \mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}'', \omega), \quad (2.107)$$

onde  $\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega)$  é a transformada de Fourier temporal da distribuição de corrente. A transformada de uma distribuição de corrente associada a um dipolo elétrico oscilante  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}e^{-i\omega_o t}$  localizado em  $\mathbf{r}'$  é dada por  $\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega_o \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\omega - \omega_o)$ . Portanto, temos

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_o \omega^2 \mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p} \delta(\omega - \omega_o), \quad (2.108)$$

onde  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega)$  é a transformada de Fourier temporal do campo elétrico gerado pelo dipolo localizado em  $\mathbf{r}'$  avaliada na posição  $\mathbf{r}$ . Como estamos considerando um dipolo que oscile com uma frequência bem definida, podemos escrever  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})e^{-i\omega_o t}$ , onde definimos  $\mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  como sendo a amplitude do campo elétrico gerado pelo dipolo  $\mathbf{p}(t)$ . Com isso, a transformada do campo é dada por  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\delta(\omega - \omega_o)$ . Invertendo a equação (2.108), obtemos

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{\mu_o \omega^2} \mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (2.109)$$

onde fica subentendido que, por se tratar da amplitude do campo elétrico de um dipolo oscilante localizado em  $\mathbf{r}'$ ,  $\mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  depende também das variáveis  $\mathbf{r}'$  e  $\omega$ . É importante notar que o tensor de Green pode ser construído em uma base  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$  diretamente da justaposição dos campos elétricos gerados por dipolos orientados ao longo de cada vetor da base. Por exemplo, se tomarmos  $\mathbf{p} = p\mathbf{e}_1$  na equação (2.109), teremos  $\mathbb{G}_{i1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\mu_o \omega^2 p} \mathbf{E}_{p\mathbf{e}_1}(\mathbf{r})$ , ou seja, a primeira coluna do tensor de Green nessa base é dada pela amplitude do campo elétrico gerado por um dipolo orientado ao longo de  $\mathbf{e}_1$ .

Portanto, podemos escrever simbolicamente

$$\mathbb{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\mu_o \omega^2 p} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{p\hat{x}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{y}}(\mathbf{r}) & \mathbf{E}_{p\hat{z}}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (2.110)$$

onde, por simplicidade, utilizamos a base cartesiana. Essa representação do tensor de Green é muito útil e permite reescrever a taxa de decaimento, dada pela equação (2.103), em uma forma muito interessante, a saber,

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = \frac{6\pi\epsilon_o c^3}{\omega_{eg}^3 p} \text{Im} [\hat{\mathbf{n}}_{eg} \cdot \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{n}}_{eg}}(\mathbf{R})], \quad (2.111)$$

onde  $\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{n}}_{eg}}(\mathbf{R})$  é a amplitude do campo elétrico gerado por um dipolo que oscila com frequência  $\omega_{eg}$  localizado em  $\mathbf{R}$  avaliado na posição  $\mathbf{R}$ , ou seja, na coincidência. Escrevendo a amplitude do campo elétrico total como  $\mathbf{E}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\mathbf{p}}^{(sca)}(\mathbf{r})$ , temos

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_o c^3}{\omega_{eg}^3 p} \text{Im} [\hat{\mathbf{n}}_{eg} \cdot \mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{n}}_{eg}}^{(sca)}(\mathbf{R})]. \quad (2.112)$$

Essa expressão coincide exatamente com a razão entre as taxas de radiação de dipolo na presença de uma superfície e no espaço livre [71], o que constitui uma demonstração direta de que um dipolo oscilante é um modelo análogo para um átomo excitado que decai pela emissão de um fóton. Com isso, reduzimos o problema do cálculo do tensor de Green (e, conseqüentemente, o problema do cálculo da EE) a um problema de espalhamento do campo de radiação de um dipolo elétrico por uma superfície. Este é um problema bastante estudado na literatura [79].

#### 2.4.4 Emissão espontânea de um átomo próximo a um meio dispersivo semi-infinito

Nessa subseção calcularemos a taxa de EE de um átomo localizado a uma distância  $z'$  de um meio dispersivo, semi-infinito e homogêneo, cuja interface com o vácuo está no plano  $z = 0$ . Baseado no que discutimos anteriormente, estudaremos o espalhamento da radiação emitida por um dipolo elétrico oscilante próximo ao meio semi-infinito.

Como o estudo do espalhamento de uma onda plana por uma superfície plana é conhecido, é natural escrevermos o campo elétrico gerado por um dipolo como uma superposição de ondas planas. No calibre de Lorenz, o potencial escalar é dado em termos do potencial vetor pela relação  $\tilde{\phi}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i}{\omega c^2} \nabla \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega)$  [9, 18]. Com isso, temos

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \tilde{\phi}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \left[ 1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \cdot \right] \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.113)$$

onde  $k = \omega/c$ . A vantagem do calibre de Lorenz é que os potenciais podem ser obtidos das distribuições de corrente a partir de uma integração simples. O potencial vetor, por exemplo, é dado por

$$\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_o \int d^3 \mathbf{r}' \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{r}', \omega) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.114)$$

que, para um dipolo elétrico puntiforme  $\mathbf{p}e^{-i\omega t}$  localizado em  $\mathbf{r}'$  no espaço livre, resulta na amplitude

$$\mathbf{A}_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = -i\mu_o\omega \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{p}. \quad (2.115)$$

A amplitude do campo elétrico, por sua vez, é dado em termos da amplitude do potencial vetor por

$$\mathbf{E}_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = i\omega \left[ 1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \cdot \right] \mathbf{A}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (2.116)$$

Apesar de o campo elétrico gerado por um dipolo elétrico oscilante ser conhecido, a representação anterior é útil no estudo do espalhamento do campo de dipolo por uma superfície plana. Isso porque ela possibilita o uso da identidade de Weyl, a saber [80]

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{i}{2\pi} \int d\mathbf{k}_{\parallel} \frac{e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}') + ik_z|z-z'|}}{k_z}, \quad (2.117)$$

onde  $\mathbf{k}_{\parallel} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}$  e

$$k_z = \begin{cases} \sqrt{k^2 - k_{\parallel}^2} =: \xi, & \text{se } k_{\parallel} \leq k, \\ i\sqrt{k_{\parallel}^2 - k^2} =: i\zeta, & \text{se } k_{\parallel} > k. \end{cases} \quad (2.118)$$

Inserindo essa identidade na equação (2.115), obtemos a seguinte representação para a amplitude do potencial vetor:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \frac{\mu_o\omega}{8\pi^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} \frac{e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}') + ik_z|z-z'|}}{k_z}. \quad (2.119)$$

Obtemos uma representação para o campo elétrico em termos de uma superposição de ondas planas e ondas evanescentes, i.e., ondas que se propagam paralelamente à interface entre o vácuo e o meio dispersivo e sua amplitude decai exponencialmente com a distancia à interface. Por simplicidade, consideraremos inicialmente o dipolo orientado paralelamente ao eixo  $z$ . Após calcularmos o campo elétrico espalhado, utilizaremos a equação (2.112) para obtermos a contribuição correspondente para a taxa de EE de um átomo próximo ao meio.

Escolhendo  $\mathbf{p} = p\hat{\mathbf{z}}$ , e combinando as equações (2.116) e (2.119), obtemos (em notação matricial),

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(0)}(\mathbf{r}) = p \frac{i\mu_0 c^2}{8\pi^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} \begin{bmatrix} \mp k_x \\ \mp k_y \\ k_{\parallel}^2/k_z \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} + ik_z |z-z'|}. \quad (2.120)$$

Os diferentes sinais decorrem dos diferentes valores possíveis de  $z$ . O sinal superior é obtido quando  $z > z'$ , já o inferior, quando  $z < z'$ . É possível mostrar que o campo incidente é dado por uma superposição das chamadas ondas do tipo  $p$ , que são ondas cujo vetor campo elétrico é paralelo ao plano de incidência. O campo elétrico espalhado, por sua vez, é resultado do espalhamento de cada uma dessas ondas. Como estamos interessados no campo elétrico espalhado avaliado na posição do dipolo, necessitamos apenas do campo refletido pelo meio semi-infinito. A solução do problema da reflexão de uma onda plana por um meio homogêneo é dada pelas conhecidas equações de Fresnel [18]. A onda refletida tem seu vetor de onda transformado por meio de  $\mathbf{k}_{\parallel} \rightarrow \mathbf{k}_{\parallel}$  e  $k_z \rightarrow -k_z$ . O módulo do campo elétrico é reduzido por um certo fator  $r$ , chamado coeficiente de reflexão de Fresnel. Esse coeficiente depende da polarização da onda incidente e também do ângulo de incidência da radiação no material. Denotaremos o coeficiente de reflexão de Fresnel para uma onda  $p$  por  $r^p(k_{\parallel})$ .

Tendo isso em mente, podemos escrever o campo elétrico refletido como

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(sca)}(\mathbf{r}) = p \frac{i\mu_0 c^2}{8\pi^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} [-r^p(k_{\parallel})] \begin{bmatrix} k_x \\ k_y \\ -k_{\parallel}^2/k_z \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} + ik_z(z+z')}. \quad (2.121)$$

O sinal das duas primeiras entradas é positivo pois a reflexão ocorre em  $z = 0 < z'$ . Calcularemos agora explicitamente a contribuição associada à componente perpendicular do momento de dipolo da transição para a taxa de EE. Para isso, necessitamos do campo espalhado avaliado na coincidência, a saber,  $x, y = 0$  e  $z = z'$ . Com isso, obtemos

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(sca)}(z') = p \frac{i\mu_o C^2}{8\pi^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} [-r^p(k_{\parallel})] \begin{bmatrix} k_x \\ k_y \\ -k_{\parallel}^2/k_z \end{bmatrix} e^{2ik_z z'}. \quad (2.122)$$

Em coordenadas polares,  $k_x = k_{\parallel} \cos \phi$  e  $k_y = k_{\parallel} \sin \phi$ . A integral angular é nula para as componentes  $x$  e  $y$  do campo, de modo que

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(sca)}(z') = p\hat{\mathbf{z}} \frac{i\mu_o C^2}{4\pi} \int_0^{\infty} dk_{\parallel} r^p(k_{\parallel}) \frac{k_{\parallel}^3}{k_z} e^{2ik_z z'}. \quad (2.123)$$

Como  $k_z$  é uma função real para  $k_{\parallel} < k$  e puramente imaginária para  $k_{\parallel} > k$ , podemos separar a integral em duas parcelas, obtendo

$$\mathbf{E}_{p\hat{\mathbf{z}}}^{(sca)}(z') = p\hat{\mathbf{z}} \frac{i\mu_o C^2}{4\pi} \int_0^k dk_{\parallel} r^p(k_{\parallel}) \frac{k_{\parallel}^3}{\xi} e^{2i\xi z'} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\mu_o C^2}{4\pi} \int_k^{\infty} dk_{\parallel} r^p(k_{\parallel}) \frac{k_{\parallel}^3}{\zeta} e^{-2\zeta z'}. \quad (2.124)$$

Inserindo esse resultado na equação (2.112), obtemos finalmente

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \int_0^{k_{eg}} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^3}{k_{eg}^3 \xi} \text{Re} [r^p(k_{\parallel}) e^{2i\xi z}] + \frac{3}{2} \int_{k_{eg}}^{\infty} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}^3}{k_{eg}^3 \zeta} \text{Im} [r^p(k_{\parallel})] e^{-2\zeta z} \right\}, \quad (2.125)$$

onde, para simplificar a notação, denotamos a posição do átomo por  $z$  no lugar de  $z'$ . Uma vez conhecidos os coeficientes de reflexão de Fresnel, essa equação nos permite obter a taxa de EE por integração direta. Isso é muito conveniente em situações mais realistas, pois, nesses casos, podemos resolver a integral utilizando métodos numéricos.

O mesmo procedimento pode ser feito para obtermos a contribuição associada à componente paralela do momento de dipolo da transição para a taxa de EE. Nesse caso, o campo elétrico também possui contribuições de ondas do tipo  $s$ , polarizadas perpendicularmente ao plano de incidência. O resultado dessa contribuição é dado por

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}|^2} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \int_0^{k_{eg}} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}}{k_{eg}^3 \xi} \text{Re} [(k_{eg}^2 r^s(k_{\parallel}) - \xi^2 r^p(k_{\parallel})) e^{2i\xi z}] \right\}$$

$$+ \frac{|\mathbf{d}_{eg}^{\parallel}|^2}{|\mathbf{d}_{eg}^{\perp}|^2} \frac{3}{4} \int_{k_{eg}}^{\infty} dk_{\parallel} \frac{k_{\parallel}}{k_{eg}^3 \zeta} \text{Im}[k_{eg}^2 r^s(k_{\parallel}) + \zeta^2 r^p(k_{\parallel})] e^{-2\zeta z}. \quad (2.126)$$

Os cálculos detalhados de ambas as contribuições podem ser encontrados em [9,81]. Como já discutido, devido à simetria do sistema por translações em  $x$  e  $y$ , para um dipolo orientado em uma direção arbitrária, a taxa de EE pode ser obtida somando ambas as contribuições. Em comparação à fórmula (2.37), as equações (2.125) e (2.126) são mais vantajosas quando a vizinhança do átomo impõe CC mais realistas. Além disso, como já discutimos, essas equações se aplicam mesmo quando os modos do campo não estão bem definidos, como no caso onde os corpos na vizinhança do emissor dissipam energia.

Como exemplo de aplicação, consideraremos um átomo próximo a um meio dielétrico dispersivo. Os coeficientes de reflexão para polarizações  $s$  e  $p$  são dados por [9,18]

$$r^s(\omega, k_{\parallel}) = \frac{k_z(\omega, k_{\parallel}) - k_{z1}(\omega, k_{\parallel})}{k_z(\omega, k_{\parallel}) + k_{z1}(\omega, k_{\parallel})}, \quad (2.127)$$

$$r^p(\omega, k_{\parallel}) = \frac{\epsilon(\omega)k_z(\omega, k_{\parallel}) - \epsilon_o k_{z1}(\omega, k_{\parallel})}{\epsilon(\omega)k_z(\omega, k_{\parallel}) + \epsilon_o k_{z1}(\omega, k_{\parallel})}, \quad (2.128)$$

onde  $\epsilon(\omega)$  é a constante dielétrica do substrato,  $k_z(\omega, k_{\parallel})$  é dado pela equação (2.118) e  $k_{z1} := \sqrt{\mu_o \epsilon(\omega) \omega^2 - k_{\parallel}^2}$ . Por simplicidade, utilizaremos o modelo de Lorentz para dielétricos, a saber

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_o} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{Rj}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j}, \quad (2.129)$$

onde  $\omega_{pj}$  e  $\tau_j$  são, respectivamente, a  $j$ -ésima frequência de plasma e o  $j$ -ésimo tempo de relaxação do dielétrico e  $\omega_{Rj}$ , a  $j$ -ésima frequência de ressonância. Consideraremos um meio semi-infinito de poliestireno. Esse meio pode ser modelado por duas frequências de plasma,  $\omega_p = 1.96 \times 10^{16} \text{rad/s}$  e  $\omega_{p'} = 1.1 \times 10^{14} \text{rad/s}$ , duas frequências de ressonâncias,  $\omega_R = 1.35 \times 10^{16} \text{rad/s}$  e  $\omega_{R'} = 5.54 \times 10^{14} \text{rad/s}$  e apenas um tempo de relaxação  $1/\tau = 1/\tau' = 10^{11} \text{s}^{-1}$  [82].

Note pelas equações (2.125) e (2.126) que existem dois regimes para o comportamento da taxa de EE. Para curtas distâncias, ou seja,  $k_{eg}z \ll 1$ , a integral que contém a ex-

ponencial decrescente é dominante, ou seja, a contribuição do acoplamento com ondas evanescentes é muito maior do que a contribuição devido ao acoplamento com as ondas planas propagantes. Já para distâncias suficientemente grandes,  $k_{eg}z \gg 1$ , a primeira integral é dominante.

Um estudo do comportamento da taxa de EE no primeiro caso, chamado regime de campo-próximo, pode ser encontrado em [76, 78]. Nesse regime, o decaimento do átomo é devido majoritariamente à absorção da energia de excitação atômica pelo meio material. Pode-se mostrar que, no limite de curtas distâncias, a taxa de EE é proporcional à  $(k_{eg}z)^{-3}$ , ou seja, o decaimento espontâneo é extremamente elevado para curtas distâncias. Não faremos aqui um estudo do decaimento espontâneo nesse regime. O leitor interessado pode consultar as referências citadas anteriormente.

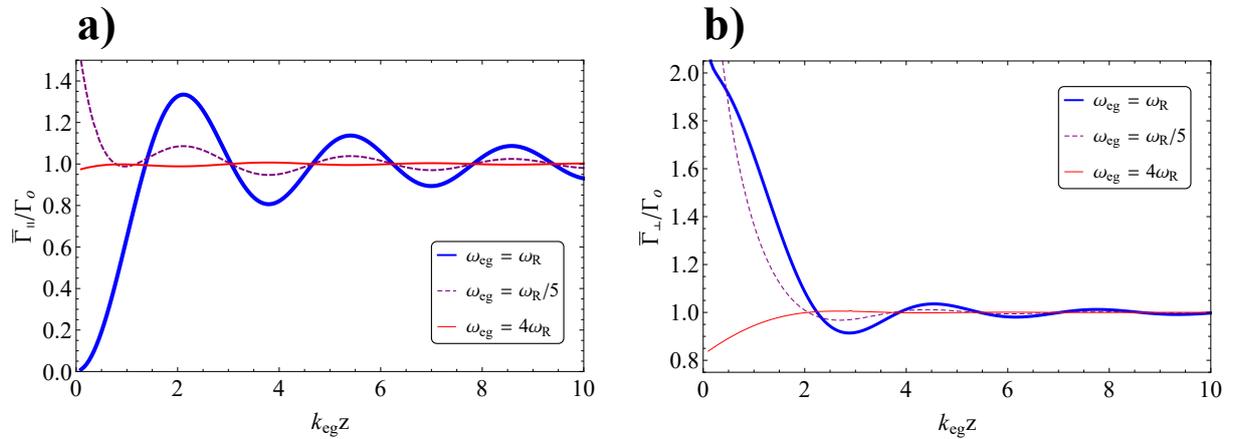


Figura 2.5: Taxas de EE de um átomo próximo a um meio semi-infinito de poliestireno normalizadas pela taxa de EE no espaço livre como função da distância para diferentes frequências de transição do emissor. As taxas foram calculadas apenas para distâncias tais que  $k_{eg}z > 0.1$ .

No regime de campo distante, a taxa de EE oscila em torno da taxa no espaço livre, se aproximando da mesma no limite  $z \rightarrow \infty$ . Todavia, em comparação às oscilações

presentes no caso de um condutor perfeito (Figura 2.2), a amplitude de oscilação, em geral, é muito pequena. A influência de um dielétrico na taxa de EE para distâncias comparáveis ao comprimento de onda da transição é, na maior parte das vezes, quase desprezível.

Porém, como podemos ver na figura 2.5, se a frequência de transição do emissor for igual à frequência de ressonância do dielétrico, a amplitude de oscilação aumenta. Além disso, percebemos que antes de começar a divergir,  $\bar{\Gamma}_{\parallel}/\Gamma_o$  se aproxima de 0 e  $\bar{\Gamma}_{\perp}/\Gamma_o$  se aproxima de 2, assim como no caso de um metal perfeito. De fato, se compararmos os gráficos presentes na figura 2.5 na ressonância com os gráficos presentes na figura 2.2, veremos que o comportamento em ambos os casos é o mesmo. Isso decorre do fato de que um dielétrico reflete ondas eletromagnéticas de frequência igual à frequência de ressonância da mesma forma que um material condutor.

Com isso observamos que, no estudo da EE de um fóton, não é necessário saber todas as propriedades dielétricas do material, mas somente seu comportamento frente à incidência de ondas com frequência igual à frequência da transição do emissor. Isso fica

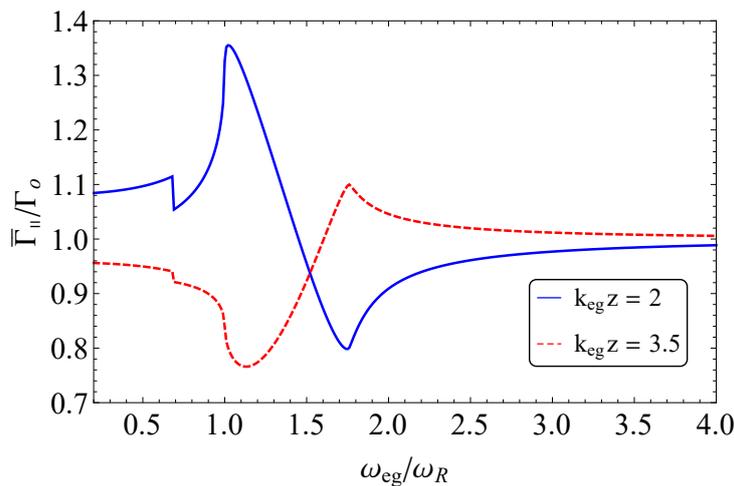


Figura 2.6:  $\bar{\Gamma}_{\parallel}/\Gamma_o$  de um átomo próximo a um meio semi-infinito de poliestireno em função da frequência do emissor.

ainda mais evidente observando a figura 2.6. Notamos que, para diferentes distâncias,

$\bar{\Gamma}_{\parallel}/\Gamma_o$  apresenta um pico (ou vale) na frequência de ressonância e tende a valores bem próximos de 1 para frequências suficientemente diferentes da frequência de ressonância.

## Capítulo 3

# Emissão espontânea de dois fótons

Neste capítulo, investigaremos o decaimento pela emissão espontânea de dois fótons (EEDF) e a influência da vizinhança na taxa de decaimento, ou seja, o efeito Purcell na EEDF. A EEDF pode ocorrer tanto pela emissão simultânea de dois fótons, como também pela emissão em cascata, ou seja, uma emissão de um fóton para um estado intermediário seguida de outra emissão para o estado final. Nessa dissertação, estaremos mais interessados no processo de emissão simultânea de dois fótons. Buscaremos entender quando a EEDF é relevante e no que difere do decaimento pela EE de um fóton, seja nas regras de seleção ou seja na dependência da densidade de estados do campo eletromagnético. Discutiremos a teoria do decaimento espontâneo em segunda ordem no contexto da EDQ com CC e ilustraremos o fenômeno por meio de alguns exemplos. A fim de compararmos a EEDF com a EE de um fóton, consideraremos os mesmos exemplos do capítulo anterior.

Começaremos com uma revisão histórica da EEDF e dos estudos pioneiros do efeito Purcell na EEDF. Em seguida, descreveremos a teoria da EEDF, já levando em conta o efeito Purcell. Mostraremos que a taxa de EEDF também pode ser escrita em termos do tensor de Green da equação de onda, obtendo uma fórmula geral para o espectro de emissão de dois fótons de um átomo próximo a qualquer corpo. Além disso, estabeleceremos uma conexão entre as taxas de EEDF e EE de um fóton, o que nos permitirá obter soluções analíticas para a taxa de EEDF em qualquer situação onde o decaimento pela EE de um fóton já tenha sido estudado. Por fim, faremos uma análise do efeito Purcell

na EEDF em três situações, a saber, um átomo próximo a uma placa condutora, entre duas placas condutoras e próximo a um meio homogêneo, dispersivo e semi-infinito.

### 3.1 Breve histórico da emissão espontânea de dois fótons

Processos elementares da EDQ envolvendo transições em segunda ordem começaram a ser estudados desde o início do desenvolvimento dessa teoria. O trabalho pioneiro no assunto, de Maria Göppert-Mayer, data de 1931 [83, 84]. Nesse trabalho, Göppert-Mayer obteve taxas de transição para diversos processos, um deles sendo o decaimento espontâneo pela emissão simultânea de dois fótons.

Por conta do fato que a maior parte dos estados excitados de um átomo decaem pela EE de um fóton, demorou alguns anos para que uma atenção maior fosse dada ao decaimento pela EEDF. Pode-se dizer que o primeiro trabalho a discutir esse fenômeno foi o artigo de Breit e Teller, de 1940, no qual eles estimaram o tempo de vida dos estados  $2s$  metaestáveis do hidrogênio e do hélio, que não decaem para o estado  $1s$  pela EE de um fóton [85]. De fato, na época, não era possível explicar o espectro contínuo de nebulosas planetárias observado em laboratório [86]. Várias tentativas foram feitas, desde a consideração de efeitos de temperatura e colisões atômicas, até a presença de campos externos, mas o efeito capaz de explicar esse espectro é justamente a EEDF.

Após esse trabalho, uma série de artigos teóricos foram publicados com o intuito de dar uma descrição ao fenômeno da EEDF em átomos hidrogenóides [87–92]. Todavia, devido ao fato de processos em segunda ordem serem muito mais improváveis do que processos em primeira ordem, a EEDF só foi experimentalmente verificada em 1965, por M. Lipeles e coautores, na transição  $2s \rightarrow 1s$  do  $He^+$  [93]. A observação desse decaimento para outros tipos de átomos foi realizada posteriormente por Marrus e Schmieder, em 1972, para dois átomos com um e dois elétrons, a saber,  $Ar^{+17}$  e  $Ar^{+16}$  [94]. Como a taxa de EEDF é proporcional a  $Z^6$  [87], onde  $Z$  é o número atômico do átomo, a transição

$2s \rightarrow 1s$  do hidrogênio é mais difícil de ser observada e só foi medida em 1975 por Kruger e Oed [95].

Por ser mais complicado tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista experimental, o estudo da EEDF de átomos de muitos elétrons teve início somente em 1982, com o trabalho de Bannet e Freund [96, 97]. Apesar da dificuldade, os átomos de muitos elétrons são interessantes pois permitem a observação da EEDF em outras transições além da transição  $2s \rightarrow 1s$  [98, 99]. Com o passar do tempo, o interesse em processos envolvendo dois fótons, como a EEDF, aumentou consideravelmente. A possibilidade do controle da interação da radiação com a matéria, seja pela aplicação de campos externos, ou por meio do confinamento do sistema em uma cavidade, deu origem a diversos trabalhos teóricos e experimentais sobre EEDF [100–103]. Além disso, a EEDF também passou a ser investigada em outros sistemas além de átomos e moléculas. Em 2007 e 2008, Hayat e coautores propuseram e realizaram um experimento no qual a EEDF foi observada em um material semiconductor [104, 105]. Além de ser a primeira medida do fenômeno em física do estado sólido, o trabalho colocou a EEDF por semicondutores como uma fonte de pares emaranhados de fótons de alta eficiência [106]. Posteriormente, a EEDF foi estudada em outros sistemas em física do estado sólido, nos quais os emissores são pontos quânticos [107].

Com o crescente progresso em física de metamateriais, plasmônica, fotônica e áreas correlatas, não somente o interesse no controle da EE de um fóton aumentou muito, como também surgiram mais trabalhos buscando o controle da EEDF, seja de átomos ou moléculas [108, 109], como também de materiais semicondutores [110]. Recentemente, mostrou-se inclusive que a presença de materiais dielétricos polares na vizinhança de um emissor pode fazer com que ele decaia predominantemente pela EEDF [111]. A possibilidade de controlar as diferentes características da EEDF tem chamado bastante atenção da comunidade científica desde então.

## 3.2 Formalismo geral

Em muitos casos, um cálculo de primeira ordem em teoria de perturbação não é suficiente para explicar uma transição. Algumas transições atômicas não ocorrem pela emissão de um fóton devido às regras de seleção. Nesse caso, é necessário um cálculo em ordem mais alta em teoria de perturbação. A EEDF é um fenômeno de segunda ordem da EDQ. Portanto, iniciaremos essa seção pelo estudo de transições quânticas em segunda ordem. Assim como no segundo capítulo, estudaremos a EEDF na aproximação de decaimento exponencial e obteremos uma fórmula para a taxa de EEDF. Discutiremos quais são as regras de seleção para a EEDF e também a influência da densidade de estados do campo eletromagnético na taxa de emissão, ou seja, o efeito Purcell na EEDF. Ainda nessa seção, escreveremos a taxa de EEDF em termos do tensor de Green da equação de onda. A partir disso, estabeleceremos uma relação entre a taxa de EEDF e a taxa de EE de um fóton. Por fim, discutiremos uma transição de extrema relevância em física atômica, a saber, uma transição entre orbitais esféricamente simétricos.

### 3.2.1 Regra de ouro de Fermi para transições em 2ª ordem

O cálculo da probabilidade de transição de um estado para um conjunto contínuo de estados em segunda ordem em teoria de perturbação é um pouco mais sutil do que o cálculo da transição em primeira ordem. A amplitude de probabilidade de transição em segunda ordem, dada pela equação (2.17), pode ser integrada em  $t''$ , resultando em

$$c_f^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar^2} \sum_n \frac{1}{\omega_{ni}} \langle f|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle \int_0^t dt' \left( e^{i\omega_{fi}t'} - e^{i\omega_{fn}t'} \right). \quad (3.1)$$

No entanto, se tentarmos prosseguir resolvendo a integral em  $t'$ , iremos nos deparar com problemas na soma/integração sobre o conjunto completo de estados, uma vez que esse conjunto contém os estados de mesma energia que o estado inicial e final, inclusive os próprios estados inicial e final. Isso poderia nos induzir a acreditar que a probabilidade de transição pode ser divergente.

Uma maneira mais elegante de calcular a contribuição de segunda ordem para a amplitude de probabilidade é reescrever a equação (2.17) como [21]

$$c_f^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_n \langle f|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \theta(t' - t'') e^{i\omega_f t'} e^{i\omega_n t''} \quad (3.2)$$

e utilizar a seguinte representação integral para a função de Heaviside,

$$e^{-i\omega_n(t'-t'')} \theta(t' - t'') = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t'-t'')}}{\omega - \omega_n + i\eta}. \quad (3.3)$$

Inserindo essa representação na expressão para a amplitude de probabilidade, obtemos

$$c_f^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \left(\frac{i}{2\pi}\right) \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i(\omega_f - \omega)t'} e^{i(\omega - \omega_i)t''} M_{fi}(\omega), \quad (3.4)$$

onde

$$M_{fi}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle f|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle}{\omega - \omega_n + i\eta}. \quad (3.5)$$

Essa mudança permite que efetueemos a integração em  $t'$  e  $t''$  sem a aparição de termos do tipo  $(E_i - E_n)^{-1}$  ou  $(E_f - E_n)^{-1}$  que, no caso de  $E_n$  pertencer ao espectro discreto de  $H_o$ , levaria a divergências na soma em  $n$ . Integrando em  $t'$  e  $t''$ , obtemos

$$c_f^{(2)}(t) = \frac{t}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega_f t/2} \sqrt{\delta_t(\omega_f - \omega) \delta_t(\omega - \omega_i)} M_{fi}(\omega), \quad (3.6)$$

onde  $\delta_t(x)$  é dado pela equação (2.20). Assim como no cálculo da contribuição em primeira ordem, faremos valer o fato de que  $\delta_t(x)$  é fortemente concentrada em  $x = 0$ , com a largura de pico da ordem de  $2\pi/t$ .  $M_{fi}(\omega)$ , por sua vez, deve ser tratada com cuidado devido à soma sobre todos os autoestados de  $H_o$  e à possibilidade de que exista um estado  $|n\rangle$  tal que  $E_i = E_n$ . Se não existir um estado no espectro discreto de  $H_o$  de mesma energia que o estado inicial,  $M_{fi}(\omega)$  não apresentará uma variação apreciável em um intervalo de  $1/t$ , de forma que uma boa aproximação será tomarmos  $M_{fi}(\omega) \approx M_{fi}(\omega_i) =: M_{fi}$ . Observe que não há problema algum na existência de um estado de mesma energia que o estado inicial pertencente ao espectro contínuo de  $H_o$ , uma vez que, nesse caso, a soma simbólica deve ser entendida como uma integração, onde vale [18]

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega - \omega_n + i\eta} = P \frac{1}{\omega - \omega_n} - i\pi \delta(\omega - \omega_n). \quad (3.7)$$

Portanto,  $M_{fi}(\omega)$  não diverge em  $\omega_i$  e tampouco apresenta variações bruscas. Outra possibilidade é que existam estados  $|n\rangle$  de energia  $E_n = E_i$  no espectro discreto mas de tal forma que  $\langle n|V|i\rangle = 0$ . Esses termos, por motivos óbvios, não levam a divergências. Esses casos são muito comuns e, de agora em diante, consideraremos somente esta situação. Feitas essas considerações, temos

$$\begin{aligned}
c_f^{(2)}(t) &\approx \frac{M_{fi}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i(\omega_f - \omega)t'} e^{i(\omega - \omega_i)t''} \\
&= \frac{M_{fi}}{\hbar} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i\omega_f t'} e^{-i\omega_i t''} \delta(t'' - t') \\
&= \frac{2M_{fi}}{\hbar} e^{i\omega_{fi}t/2} \frac{\text{sen}(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}}.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Por fim, utilizando as equações (2.18), (2.19) e (2.20), a densidade de probabilidade de transição em segunda ordem é dada por

$$|c_f(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2} \left| \langle f|V|i\rangle + \frac{M_{fi}}{\hbar} \right|^2 \delta_t(\omega_{fi}), \tag{3.9}$$

onde estamos considerando ainda a possibilidade de uma contribuição em primeira ordem. O próximo passo consiste em desprezar a largura de  $\delta_t(\omega_{fi})$  para tempos suficientemente longos. Nesse limite,  $\delta_t(\omega_{fi}) \rightarrow \delta(\omega_{fi})$  e a densidade de taxa de transição é simplesmente

$$w_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle f|V|i\rangle + \frac{M_{fi}}{\hbar} \right|^2 \delta(\omega_{fi}). \tag{3.10}$$

No caso particular em que a transição não ocorre em primeira ordem temos, finalmente,

$$w_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^4} |M_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}). \tag{3.11}$$

Para obtermos uma quantidade com significado físico, devemos calcular a taxa de transição para um conjunto de estados finais, ou seja, devemos integrar a equação anterior sobre todos os estados finais desejados. Pelo mesmo argumento utilizado no cálculo em primeira ordem, somando sobre todos os estados finais possíveis concluímos que taxa de transição total é proporcional à densidade de estados de energia avaliada em  $E_i$ .

### 3.2.2 Emissão espontânea de dois fótons

Faremos agora um estudo quantitativo da EEDF. Consideraremos o emissor próximo a uma superfície arbitrária e a interação átomo-campo dada pelo hamiltoniano de interação dipolar  $H_{int} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R})$ . Suporemos que o átomo se encontre inicialmente em um estado excitado e o campo no estado de vácuo. Denotaremos o estado inicial do sistema átomo-campo por  $|i\rangle = |e; 0\rangle$ . Estamos interessados em processos de EEDF, de forma que os possíveis estados finais do sistema são dados por  $|f\rangle = |g; \mathbf{1}_{\mathbf{k}p}, \mathbf{1}_{\mathbf{k}'p'}\rangle$ .

Diferentemente da EE de um fóton, podemos pensar na EEDF como sendo composta de uma transição virtual para um estado intermediário acompanhada de outra transição virtual para o estado final. Devido à forma do hamiltoniano de interação, os estados intermediários  $|n\rangle$  que conectam os estados inicial e final são  $|m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}p}\rangle$  ou  $|m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}'p'}\rangle$ , onde  $m$  especifica um estado atômico. Os elementos de matriz correspondentes a cada transição virtual são dados por

$$\begin{aligned}
\langle f | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}p} \rangle &= -i \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k'}}{2\epsilon_0}} \mathbf{d}_{gm} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^*, \\
\langle f | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}'p'} \rangle &= -i \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0}} \mathbf{d}_{gm} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*, \\
\langle m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}'p'} | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | i \rangle &= -i \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k'}}{2\epsilon_0}} \mathbf{d}_{me} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^*, \\
\langle m; \mathbf{1}_{\mathbf{k}p} | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | i \rangle &= -i \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0}} \mathbf{d}_{me} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Inserindo esses elementos de matriz na equação (3.5), obtemos

$$M_{fi} = -\frac{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}{2\epsilon_0} [\mathbf{A}_{\mathbf{k}p} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}]^*, \tag{3.13}$$

onde definimos o tensor  $\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'})$  por

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) := \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\mathbf{d}_{em} \mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em} - \omega_k + i\eta} + \frac{\mathbf{d}_{mg} \mathbf{d}_{em}}{\omega_{em} - \omega_{k'} + i\eta} \right]. \tag{3.14}$$

A taxa de transição entre o estado inicial e um particular estado final é dada por

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{\pi \omega_k \omega_{k'}}{2\epsilon_0^2 \hbar^2} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}). \tag{3.15}$$

A taxa de transição total é obtida somando sobre todos os possíveis estados finais, ou seja, somando sobre todos os possíveis vetores de onda e polarizações para ambos os fótons emitidos. Ao realizarmos a soma, é necessário inserir um fator 1/2 para evitarmos dupla contagem dos modos. Fazendo isso, obtemos

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}). \quad (3.16)$$

Como primeiro exemplo de aplicação da equação (3.16), calcularemos explicitamente a taxa de EEDF de um átomo no espaço livre. Os modos do campo são dados por (2.38), de modo que

$$\begin{aligned} \Gamma_o &= \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int d^3\mathbf{k} d^3\mathbf{k}' \omega_k \omega_{k'} \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{k'}) \\ &\times \sum_{pp'} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_i (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_l (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'p'})_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'p'})_n \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde empregamos a convenção de soma de Einstein para o produto  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p} \cdot \mathbb{D} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}$ . Reescrevendo as integrais anteriores em coordenadas esféricas, temos

$$\begin{aligned} \Gamma_o &= \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int_0^\infty dk k^2 \omega_k \int_0^\infty dk' k'^2 \omega_{k'} \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{k'}) \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \\ &\times \int d\Omega \sum_p (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_i (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_l \int d\Omega' \sum_{p'} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'p'})_j (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'p'})_n \end{aligned} \quad (3.18)$$

As integrais angulares podem ser resolvidas utilizando o mesmo artifício utilizado no cálculo da EE de um fóton no espaço livre, a saber

$$\int d\Omega \sum_p (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_i (\mathbf{e}_{\mathbf{k}p})_j = \int d\Omega (\delta_{ij} - \hat{k}_i \hat{k}_j) = \frac{8\pi}{3} \delta_{ij}. \quad (3.19)$$

Utilizando a relação de dispersão  $k = \omega/c$  nas integrais em  $k$  e  $k'$ , obtemos

$$\Gamma_o = \frac{\mu_o^2}{36\pi^3\hbar^2 c^2} \int_0^\infty d\omega d\omega' \omega^3 \omega'^3 \mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega') \mathbb{D}_{ij}^*(\omega, \omega') \delta(\omega + \omega' - \omega_{eg}). \quad (3.20)$$

A função delta de Dirac garante a conservação da energia,  $\omega + \omega' = \omega_{eg}$ . Por essa razão, a integração em  $\omega'$  resulta em um valor nulo para os valores de  $\omega$  maiores que  $\omega_{eg}$ , já que

nesse caso a condição de conservação da energia não pode ser satisfeita. Tendo isso em mente, a equação anterior pode ser reduzida à seguinte quadratura:

$$\Gamma_o = \frac{\mu_o^2}{36\pi^3\hbar^2c^2} \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \omega^3 (\omega_{eg} - \omega)^3 |\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2, \quad (3.21)$$

onde definimos

$$|\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2 := \mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega) \mathbb{D}_{ij}^*(\omega, \omega_{eg} - \omega). \quad (3.22)$$

Com o objetivo de estudarmos a densidade espectral de fótons emitidos, é conveniente introduzir uma função  $\gamma_o$  tal que  $\gamma_o(\omega)d\omega$  é a probabilidade de emissão de fótons com frequência contida no intervalo  $[\omega, \omega + d\omega]$  por unidade de tempo. Com isso, escrevemos

$$\Gamma_o = \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \gamma_o(\omega), \quad (3.23)$$

onde

$$\gamma_o(\omega) = \frac{\mu_o^2}{36\pi^3\hbar^2c^2} \omega^3 (\omega_{eg} - \omega)^3 |\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2. \quad (3.24)$$

Note que a densidade espectral é simétrica em relação à metade da frequência da transição, ou seja,  $\gamma_o(\omega) = \gamma_o(\omega_{eg} - \omega)$ . Essa propriedade decorre da conservação da energia. Se um fóton é emitido com frequência  $\omega$ , o segundo fóton deve ter frequência  $\omega_{eg} - \omega$  e, portanto, as probabilidades de que um fóton seja emitido nos intervalos  $[\omega, \omega + d\omega]$  e  $[\omega_{eg} - \omega, \omega_{eg} - \omega - d\omega]$  devem ser iguais.

Para a obtenção de um valor numérico da taxa de EEDF de um átomo no espaço livre, a maior dificuldade reside no cálculo do tensor  $\mathbb{D}$ , que envolve uma soma sobre todos os autoestados de  $H_A$  e o cálculo dos vários elementos de matriz do operador de dipolo elétrico. Além disso, em uma grande variedade de transições atômicas, não se pode negligenciar a presença de ressonâncias existentes no sistema, que ocorrem quando existem autoestados de  $H_A$  com energia entre as energias dos estados inicial e final, levando à presença de divergências no tensor  $\mathbb{D}$ . As ressonâncias sempre estão presentes quando estudamos uma transição entre níveis de energia que não sejam adjacentes e o decaimento

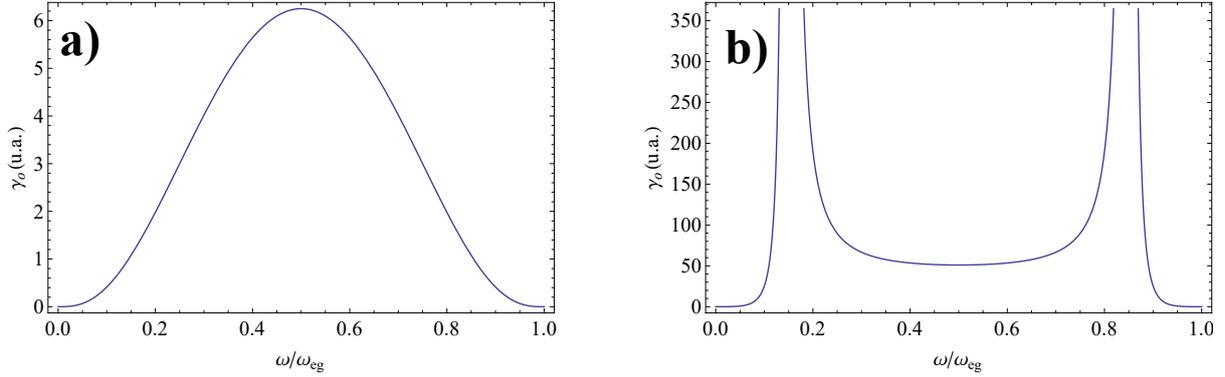


Figura 3.1: **a)**  $\gamma_o(\omega)$  considerando um único estado intermediário não-ressonante, satisfazendo  $\omega_{em} = -0.5\omega_{eg}$  em unidades arbitrárias; **b)**  $\gamma_o(\omega)$  considerando um único estado intermediário ressonante, satisfazendo  $\omega_{em} = 0.15\omega_{eg}$  em unidades arbitrárias.

para o nível intermediário seja possível pela EE de um fóton. Nesse caso, a transição pela EEDF pode ser dominada por uma transição em cascata, ou seja, uma emissão de um fóton para o nível intermediário seguida de outra emissão para o estado final.

O tratamento das ressonâncias, por sua vez, pode ser realizado introduzindo a largura de linha dos estados ressonantes. Isso porque podemos incluir no hamiltoniano não perturbado  $H_o$  as correções de energia em primeira ordem, que já incluem a possibilidade de uma transição pela emissão de um fóton entre os autoestados não-perturbados. De fato, vimos que a evolução do sistema, em primeira ordem, é dada pela equação (2.34), que pode ser entendida como uma correção na frequência do estado pela soma do termo  $\Delta E_i/\hbar + iw_i^{(1)}$ . A adição da taxa de EE como um termo puramente imaginário na frequência de transição atômica está associada à largura de linha do estado e elimina a divergência na ressonância.

O primeiro cálculo da taxa de EEDF foi realizado por Breit e Teller em 1940 [85], na transição  $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$  do átomo de hidrogênio. Nesse caso, o decaimento pela EE de um fóton não é possível pelas regras de seleção e o tempo de vida do átomo nesse estado é da ordem de  $0,1s$ , que é extremamente alto em comparação com o tempo de vida do estado  $2p$ . Na verdade, ainda seria possível o decaimento  $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ , uma vez que, devido ao Desvio Lamb, o estado  $2s$  está aproximadamente  $1040MHz$  acima do estado  $2p$ . Porém,

como a frequência dessa transição é muito pequena (aproximadamente  $10^7$  vezes menor do que a frequência da transição  $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ), a taxa de decaimento associada a essa transição também é muito pequena (tempo de vida da ordem de milhares de anos!), como podemos notar pela equação (2.41).

Não faremos cálculos explícitos do tensor  $\mathbb{D}$  nessa dissertação. O leitor interessado pode consultar as referências [85,87,92,98,99] para mais detalhes. Assim como no capítulo anterior, faremos um estudo do efeito Purcell na EEDF sem obtermos explicitamente valores numéricos associados aos elementos de matriz  $\mathbf{d}_{ab}$ . Uma maneira de se fazer isso é considerar um átomo com apenas um estado intermediário que acople de forma dominante com os estados inicial e final. Nesse caso, a (3.14) se reduz a um único termo e o módulo dos momentos de dipolo são constantes multiplicativas na equação (3.16).

### 3.2.3 Densidade de estados e as regras de seleção para a EEDF

No capítulo anterior, introduzimos o conceito de densidade de estados de um fóton do campo eletromagnético. Mostramos que a taxa de EE de um fóton é diretamente proporcional ao que definimos como densidade local de estados parcial. Na EEDF, a dependência do tempo de vida com a densidade de estados é bem diferente. Em primeiro lugar, pela regra de ouro de Fermi, a taxa total de EEDF deve ser proporcional à densidade de estados do sistema átomo-campo com energia igual à energia inicial do sistema. Conseqüentemente, a taxa de EEDF deve ser proporcional à densidade de estados de dois fótons do campo eletromagnético, a saber

$$\rho_2(\omega) = \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega). \quad (3.25)$$

O decaimento do átomo depende do número de estados de dois fótons do campo eletromagnético cuja soma das frequências é igual à frequência da transição. Isso significa que todos os modos com frequências contidas em  $[0, \omega_{eg}]$  podem contribuir para a emissão.

Assim como na EE de um fóton, fazer apenas uma análise da densidade de estados não

é suficiente para obtermos todas as informações sobre o decaimento. Notamos na equação (3.16) que a taxa de EEDF depende também do acoplamento com os modos do campo. Apenas os pares de modos que acoplem com o tensor  $\mathbb{D}$  contribuem para a emissão. Pela equação (3.14), notamos também que os modos devem acoplar com os momentos de dipolo das transições virtuais,  $\mathbf{d}_{em}$  e  $\mathbf{d}_{mg}$ , e não mais com o momento de dipolo da transição  $\mathbf{d}_{eg}$ .

As regras de seleção para a EEDF também são diferentes das regras para a EE de um fóton. Como a transição pode ser pensada como uma transição virtual para um estado  $|m\rangle$  seguida de outra transição para o estado  $|g\rangle$ , obter as regras de seleção para a EEDF consiste em analisar as condições nas quais  $\mathbf{d}_{em}$  e  $\mathbf{d}_{mg}$  são não-nulos simultaneamente. Como  $\mathbf{d}_{ab}$  é não nulo somente se  $\Delta l_{ab} = \pm 1$  e  $\Delta m_{ab} = 0, \pm 1$ , uma transição atômica pela EEDF só é possível se  $\Delta l_{eg} = 0, \pm 2$  e  $\Delta m_{eg} = 0, \pm 1, \pm 2$ . Isso significa que toda transição que é possível pela EEDF não é possível pela EE de um fóton.

### 3.2.4 EEDF e o tensor de Green da equação de onda

Apesar da taxa de EEDF não depender explicitamente da densidade de estados de um fóton, ainda assim é possível escrevê-la em termos do tensor de Green da equação de onda. Mostraremos, agora, que a taxa de EEDF é dada por uma convolução do tensor de Green.

Começamos observando que, na equação (3.16), não há perda de generalidade em utilizar a condição de conservação da energia,  $\omega_k + \omega_{k'} = \omega_{eg}$ , para substituir  $\omega_{k'}$  em função de  $\omega_k$ . Fazendo isso, e reorganizando os termos de forma conveniente, obtemos

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{\pi}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k (\omega_{eg} - \omega_k) (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p})_i \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{eg} - \omega_k) \\ &\times \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{eg} - \omega_k) (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*)_l \left[ \sum_{\mathbf{k}'p'} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'})_j (\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^*)_n \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \right], \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde estamos fazendo uso da convenção de soma de Einstein. Utilizando a equação (2.100), podemos substituir o termo em colchetes pelo tensor de Green. A taxa de EEDF pode

então ser escrita na forma

$$\Gamma = \frac{1}{2c^2\epsilon_0^2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p} \omega_k(\omega_{eg}-\omega_k)^2 \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{eg}-\omega_k) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{eg}-\omega_k) \text{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega_k) (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p})_i (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*)_l, \quad (3.27)$$

onde, para não sobrecarregar a notação, estamos omitindo a dependência da função de Green (e de todo o resto) com a posição do átomo. Usando o fato que  $f(\omega_k) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega)\delta(\omega - \omega_k)$ , onde  $f(\omega)$  é uma função arbitrária de  $\omega$ , podemos reescrever a equação anterior como

$$\Gamma = \frac{1}{2c^2\epsilon_0^2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega(\omega_{eg}-\omega)^2 \mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg}-\omega) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega, \omega_{eg}-\omega) \times \text{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega) \sum_{\mathbf{k}p} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p})_i (\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^*)_l \delta(\omega - \omega_k). \quad (3.28)$$

Utilizando novamente a equação (2.100), e notando que  $\text{Im}\mathbb{G}(\omega) = 0$  para  $\omega < 0$  e  $\text{Im}\mathbb{G}(\omega_{eg}-\omega) = 0$  para  $\omega > \omega_{eg}$ , obtemos por fim

$$\Gamma = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2} \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2 \text{Im}\mathbb{G}_{il}(\omega) \text{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega) \mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg}-\omega) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega, \omega_{eg}-\omega). \quad (3.29)$$

Essa equação, além de possibilitar uma forma alternativa para o cálculo da taxa de EEDF, também nos permite identificar uma expressão geral para a densidade espectral de emissão, a saber

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2} \omega^2(\omega_{eg}-\omega)^2 \text{Im}\mathbb{G}_{il}(\omega) \text{Im}\mathbb{G}_{jn}(\omega_{eg}-\omega) \mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg}-\omega) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega, \omega_{eg}-\omega). \quad (3.30)$$

Podem ser encontradas na literatura demonstrações da relação entre a taxa de EEDF com o tensor de Green da equação de onda dentro do contexto da EDQ macroscópica [108, 109, 112, 113]. Deixamos aqui apenas essa demonstração simplificada utilizando o formalismo da EDQ com CC. Deve ser entendido, no entanto, que assim como a equação (2.103) é mais geral do que a equação (2.37), podendo ser aplicada em situações onde os modos do campo não estão bem definidos, a equação (3.29) também vale em situações mais gerais do que a equação (3.16).

### 3.2.5 O fator Purcell: uma conexão entre as taxas de EE de um e dois fótons

Apesar de a taxa de EEDF não ser diretamente proporcional à densidade local de estados parcial definida em (2.44), podemos, em algumas situações, reescrever a equação (3.30) em termos apenas da densidade local de estados parcial. Isso é possível sempre que existir uma base  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$  tal que a parte imaginária do tensor de Green avaliada na coincidência seja diagonal para qualquer frequência menor do que  $\omega_{eg}$ . Note que, apesar da base dever ser necessariamente independente de frequência, ainda assim pode depender da posição.

Ao escrevermos o tensor nessa base, todas as contribuições para a taxa de EEDF dos termos fora da diagonal são nulas. A equação (3.30) pode, então, ser escrita como

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{\pi \hbar^2} \omega^2 (\omega_{eg} - \omega)^2 \sum_{i,j} \text{Im} \mathbb{G}_{ii}(\omega) \text{Im} \mathbb{G}_{jj}(\omega_{eg} - \omega) |\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2. \quad (3.31)$$

Utilizando a equação (2.101), obtemos

$$\gamma(\omega) = \frac{\pi}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \omega (\omega_{eg} - \omega) \sum_{i,j} \rho_i^{\mathbf{e}_i}(\omega) \rho_j^{\mathbf{e}_j}(\omega_{eg} - \omega) |\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2. \quad (3.32)$$

A taxa de EEDF é, portanto, dada em termos de uma convolução das densidades locais de estados parciais. Conseqüentemente, podemos interpretar que a probabilidade de transição, para um estado onde as frequências dos fótons são bem definidas, depende diretamente da densidade local de estados parcial de fótons com essas frequências. Como o acoplamento se dá com todos os momentos de dipolo das transições virtuais, em princípio, todas as direções contribuem, uma vez que cada momento de dipolo é orientado em uma direção diferente.

Uma outra maneira de escrever a densidade espectral, se baseia no fato de que a densidade local de estados parcial está diretamente ligada à taxa de EE de um fóton. Definindo o fator Purcell na direção  $\mathbf{e}_i$  como

$$P_i(\mathbf{R}, \omega) := \frac{6\pi c}{\omega} \text{Im} \mathbb{G}_{ii}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega), \quad (3.33)$$

obtemos,

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{36\pi^3\hbar^2c^2}\omega^3(\omega_{eg} - \omega)^3 \sum_{i,j} P_i(\omega)P_j(\omega_{eg} - \omega)|\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2. \quad (3.34)$$

Note pela equação (2.103) que o fator Purcell coincide com a razão entre as eventuais taxas de EE de um fóton do átomo na presença do objeto e no espaço livre quando o momento de dipolo da transição estiver orientado ao longo do vetor  $\mathbf{e}_i$ . No entanto, como a taxa de EE de um fóton é nula se  $\mathbf{d}_{eg} = 0$ , seria inconveniente definir uma quantidade útil no estudo da EEDF diretamente em termos das taxas de EE de um fóton, uma vez que a taxa de EEDF não necessariamente é nula para  $\mathbf{d}_{eg} = 0$ . Para evitar esse tipo de confusão, na equação (3.33) definimos o fator Purcell em função do tensor de Green, mas deve ficar claro que não é necessário um cálculo explícito do tensor para a obtenção do fator Purcell, pois seu valor coincide com a razão entre as taxas de EE de um fóton, que pode ser calculada por outros métodos. Esse resultado é interessante pois, uma vez conhecidas as taxas de EE de um fóton de um átomo próximo a um objeto, a densidade espectral de EEDF pode ser obtida diretamente dessas expressões. Como a taxa total de EEDF é dada em termos de uma integral da densidade espectral, a solução do problema de EEDF de um átomo localizado em um ambiente arbitrário se reduz a uma quadratura.

Como teste de autoconsistência, recuperemos o resultado obtido para a densidade espectral de EEDF de um átomo no espaço livre, dado por (3.24). Isso é extremamente simples se percebermos que, no espaço livre, o fator Purcell é igual a 1 em qualquer direção. Como por definição  $\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)\mathbb{D}_{ij}^*(\omega, \omega_{eg} - \omega) = |\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2$ , recuperamos de imediato a densidade espectral no espaço livre.

Finalizaremos essa subseção escrevendo a densidade espectral para a EEDF normalizada pela densidade espectral do mesmo átomo no espaço livre,

$$\frac{\gamma(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \sum_{i,j} \frac{|\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2} P_i(\omega)P_j(\omega_{eg} - \omega). \quad (3.35)$$

### 3.2.6 Transições entre estados esfericamente simétricos

Como sabemos, a EEDF pode ser observada mais facilmente do ponto de vista experimental quando a EE de um fóton não ocorre. Uma das maneiras de não haver transição de um fóton ocorre quando a transição é proibida por regras de seleção. Nesse caso, as condições  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta m = 0, \pm 1$  não podem ser satisfeitas. Estados cujas transições pela emissão de um fóton são proibidas são estados do tipo  $s$ , que apresentam simetria esférica e que, por isso, fazem com que a transição pela EEDF seja mais simples de ser estudada. Além disso, para átomos hidrogenóides, o único estado que não decai pela EE de um fóton para algum outro estado é o estado  $2s$ , cuja única transição possível é  $2s \rightarrow 1s$ . Como o átomo de hidrogênio é um sistema amplamente estudado, com soluções analíticas para seu espectro de energia, essa transição é de extrema relevância no estudo da EEDF. Outra possibilidade, que não será estudada em detalhe nessa dissertação, é o caso de um átomo de muitos elétrons onde um dos elétrons foi excitado deixando uma vacância. Este elétron não pode decair para um estado ocupado por outro elétron. Se os únicos estados desocupados forem de mesma paridade que o estado excitado, o elétron poderá decair pela EEDF. Exemplos desse tipo de situação são as transições  $3s \rightarrow 1s$  e  $3d \rightarrow 1s$  no átomo  $Mo$ , que foram as primeiras transições pela EEDF estudadas em átomos de muitos elétrons [96–98].

Para o cálculo da taxa de EE, devemos calcular os elementos de matriz de  $\mathbf{d}$  entre os estados inicial/final e os estados intermediários. Em uma transição eletrônica entre estados  $s$ , podemos ignorar todos os outros elétrons que não participam da transição e escrever  $|e\rangle = |n_e; l = 0; m = 0\rangle$  e  $|g\rangle = |n_g; l = 0; m = 0\rangle$ . Os estados intermediários que resultarão em momentos de dipolo de transição não nulos são do tipo  $p$ , ou seja,  $|m\rangle = |n; l = 1; m = 0, \pm 1\rangle$ . As funções de onda desses estados podem ser escritas em

termos de um produto de uma função radial pelos harmônicos esféricos correspondentes,

$$\psi_e(\mathbf{r}) = R_{n_e 0}(r)Y_{00}, \quad (3.36)$$

$$\psi_g(\mathbf{r}) = R_{n_g 0}(r)Y_{00}, \quad (3.37)$$

$$\psi_{nm}(\mathbf{r}) = R_{n1}(r)Y_{1m}(\theta, \phi), \quad (3.38)$$

de forma que os momentos de dipolo das transições intermediárias são dados por

$$\mathbf{d}_{e,nm} = eY_{00}^* \int_0^\infty dr r^3 R_{n_e 0}^*(r)R_{n1}(r) \int d\Omega \hat{\mathbf{r}} Y_{1m}(\theta, \phi), \quad (3.39)$$

$$\mathbf{d}_{g,nm} = eY_{00}^* \int_0^\infty dr r^3 R_{n_g 0}^*(r)R_{n1}(r) \int d\Omega \hat{\mathbf{r}} Y_{1m}(\theta, \phi). \quad (3.40)$$

Utilizando a equação (2.50), e calculando explicitamente a integral angular para os três valores de  $m$ , obtemos

$$\mathbf{d}_{e,nm} = d_{en} \hat{\mathbf{e}}_m, \quad (3.41)$$

$$\mathbf{d}_{g,nm} = d_{gn} \hat{\mathbf{e}}_m, \quad (3.42)$$

onde  $\{\hat{\mathbf{e}}_{-1}, \hat{\mathbf{e}}_0, \hat{\mathbf{e}}_1\}$  é uma base ortonormal em 3 dimensões dada por

$$\hat{\mathbf{e}}_{-1} = -\frac{(\hat{\mathbf{x}} + i\hat{\mathbf{y}})}{\sqrt{2}}, \quad \hat{\mathbf{e}}_1 = \frac{\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{y}}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{\mathbf{e}}_0 = \hat{\mathbf{z}}. \quad (3.43)$$

Com isso, a equação (3.14) pode ser escrita na forma

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n d_{en} d_{ng} \left[ \frac{1}{\omega_{en} - \omega_k + i\eta} + \frac{1}{\omega_{en} - \omega_{k'} + i\eta} \right] \sum_m \hat{\mathbf{e}}_m \hat{\mathbf{e}}_m^*. \quad (3.44)$$

Uma vez que os vetores  $\hat{\mathbf{e}}_m$  formam uma base,  $\sum_m \hat{\mathbf{e}}_m \hat{\mathbf{e}}_m^* = \mathbb{I}$ , onde  $\mathbb{I}$  é a identidade.

Obtemos, então,

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n d_{en} d_{ng} \left[ \frac{1}{\omega_{en} - \omega_k + i\eta} + \frac{1}{\omega_{en} - \omega_{k'} + i\eta} \right] \mathbb{I} =: D(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{I}. \quad (3.45)$$

Sendo o tensor  $\mathbb{D}$  proporcional à identidade, podemos reescrever as equações (3.16), (3.30)

e (3.35) como

$$\Gamma = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} |D(\omega_k, \omega_{k'})|^2 |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}), \quad (3.46)$$

$$\gamma(\omega) = \frac{\mu_0^2}{\pi\hbar^2} \omega^2 (\omega_{eg} - \omega)^2 \text{Tr}[\text{Im}\mathbb{G}(\omega) \cdot \text{Im}\mathbb{G}(\omega_{eg} - \omega)] |D(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2, \quad (3.47)$$

$$\frac{\gamma(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \frac{1}{3} \sum_i P_i(\omega) P_i(\omega_{eg} - \omega). \quad (3.48)$$

Note que a densidade espectral de emissão normalizada pela mesma no espaço livre, dada pela equação (3.48), não depende de características intrínsecas ao átomo, somente dos fatores Purcell associados à EE de um fóton. Seja qual for o átomo considerado, a influência da vizinhança na densidade espectral associada à transição  $n_{es} \rightarrow n_{gs}$  será a mesma. Isso não significa que a influência na taxa de EE será a mesma, pois essa é dada pela integral da expressão (3.47), que também depende de características do átomo.

A principal mensagem dessa seção é que o cálculo da EEDF é diferente para cada transição atômica possível. O comportamento tanto da densidade espectral como da taxa de emissão depende fortemente da transição, já que a maneira como se efetua a soma sobre os estados intermediários e o acoplamento com os modos do campo variam de transição para transição. A transição entre estados  $s$  é o caso particular onde todos os modos contribuem igualmente para o decaimento (exceto nos casos onde exista uma transição intermediária ressonante). Uma outra transição importante, mas que não será estudada em detalhes, é uma transição do tipo  $n_{ed} \rightarrow n_{gs}$ . Nesse caso, o tensor  $\mathbb{D}$  não é proporcional à identidade, mas sim aos coeficientes de expansão dos harmônicos esféricos em coordenadas cartesianas [98, 99].

### 3.3 Efeito Purcell na EEDF

Estudaremos agora o efeito Purcell na EEDF considerando as mesmas situações do capítulo anterior, onde analisamos o efeito Purcell na EE de um fóton nos casos de um átomo próximo a uma placa condutora, entre duas placas condutoras e próximo a um meio

homogêneo, dispersivo e semi-infinito. Inicialmente, não particularizaremos a transição atômica e faremos uso da fórmula geral (3.35). Porém, com a finalidade de voltarmos nossa atenção somente para o efeito Purcell, consideraremos o caso particular de um átomo de 3 níveis onde o nível intermediário é não-ressonante. Em seguida, consideraremos o caso particular de uma transição entre estados esfericamente simétricos, no qual a densidade espectral normalizada é dada por (3.48).

### 3.3.1 Átomo próximo a uma placa condutora

Começamos nosso estudo do efeito Purcell pelo caso onde um átomo se encontra próximo a uma placa perfeitamente condutora (Figura 2.1). Mostramos no capítulo anterior que a taxa de EE de um fóton pode ser decomposta em uma contribuição associada à componente paralela do momento de dipolo da transição e outra associada à componente perpendicular. Apesar de não ter sido mencionado naquele momento, isso está relacionado ao fato de que o tensor de Green é diagonal na base  $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$ , como podemos perceber após uma rápida inspeção nas equações (2.100), (1.131) e (1.132).

De forma análoga, nessa base podemos escrever a densidade espectral de EEDF de acordo com a equação (3.35). Os fatores Purcell são dados pelas respectivas taxas de EE de um fóton normalizadas, que podem ser obtidas pelas equações (2.59), (2.62) e (2.63),

$$P_1(\omega) = P_2(\omega) = P_{\parallel}(\omega) := \frac{\bar{\Gamma}_{\parallel}}{\Gamma_o} = \frac{3}{2} \left[ \frac{2}{3} - \frac{\text{sen}(2kz)}{(2kz)} - \frac{\cos(2kz)}{(2kz)^2} + \frac{\text{sen}(2kz)}{(2kz)^3} \right], \quad (3.49)$$

$$P_3(\omega) = P_{\perp}(\omega) := \frac{\bar{\Gamma}_{\perp}}{\Gamma_o} = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{\cos(2kz)}{(2kz)^2} + \frac{\text{sen}(2kz)}{(2kz)^3} \right], \quad (3.50)$$

onde  $k = \omega/c$ . É interessante decompor a densidade espectral para a EEDF na forma

$$\gamma(\omega) = \gamma_{\parallel}(\omega) + \gamma_{\perp}(\omega) + \gamma_c(\omega), \quad (3.51)$$

onde

$$\frac{\gamma_{\parallel}(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \frac{[|\mathbb{D}_{11}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2 + |\mathbb{D}_{22}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2]}{|\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2} P_{\parallel}(\omega) P_{\parallel}(\omega_{eg} - \omega), \quad (3.52)$$

$$\frac{\gamma_{\perp}(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \frac{|\mathbb{D}_{33}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2} P_{\perp}(\omega) P_{\perp}(\omega_{eg} - \omega), \quad (3.53)$$

$$\frac{\gamma_c(\omega)}{\gamma_o(\omega)} = \sum_{i \neq j} \frac{|\mathbb{D}_{ij}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2}{|\mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega)|^2} P_i(\omega) P_j(\omega_{eg} - \omega). \quad (3.54)$$

Note que as equações acima são fórmulas analíticas para a densidade espectral de EEDF de um átomo próximo a um plano condutor perfeito. A maneira pela qual obtivemos a densidade espectral de emissão, apesar de muito simples, exigiu um grau de abstração relativamente alto. Todavia, também é possível obter essas mesmas expressões partindo da equação (3.16), como fazemos no apêndice A.

Note que o termo cruzado (3.54) é não-nulo em uma transição geral. No entanto, em uma transição entre estados  $s$ ,  $\gamma_c = 0$  pois, nesse caso, o tensor é proporcional à identidade. Note também que, diferentemente da EE de um fóton, cada termo anterior não tem significado físico claro separadamente, uma vez que não é possível preparar o átomo de forma a anular os elementos de matriz de  $\mathbb{D}$  desejados. Tal decomposição é interessante apenas do ponto de vista formal. Mesmo assim, uma análise individual de cada um dos termos ainda é útil para a compreensão do efeito Purcell na EEDF.

Começemos analisando o comportamento dos termos  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_{\perp}$  para distâncias fixas. Como vemos na figura 3.2, a presença do plano condutor altera a densidade espectral de emissão. O termo  $\gamma_{\parallel}$  apresenta grandes variações na forma da curva, enquanto o termo  $\gamma_{\perp}$  não varia de forma tão apreciável. Na figura 3.3, vemos os gráficos de  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_{\perp}$  como função da distância do átomo à placa para frequências fixas. Observe que, como função da distância, as densidades espectrais apresentam um comportamento muito semelhante à taxa de EE de um fóton. Para  $\omega = \omega_{eg}/2$ , o comportamento é idêntico, enquanto para outras frequências, o comportamento apresenta alguns desvios, como as oscilações anarmônicas presentes na figura. Isso fica claro ao observar que a densidade espectral é

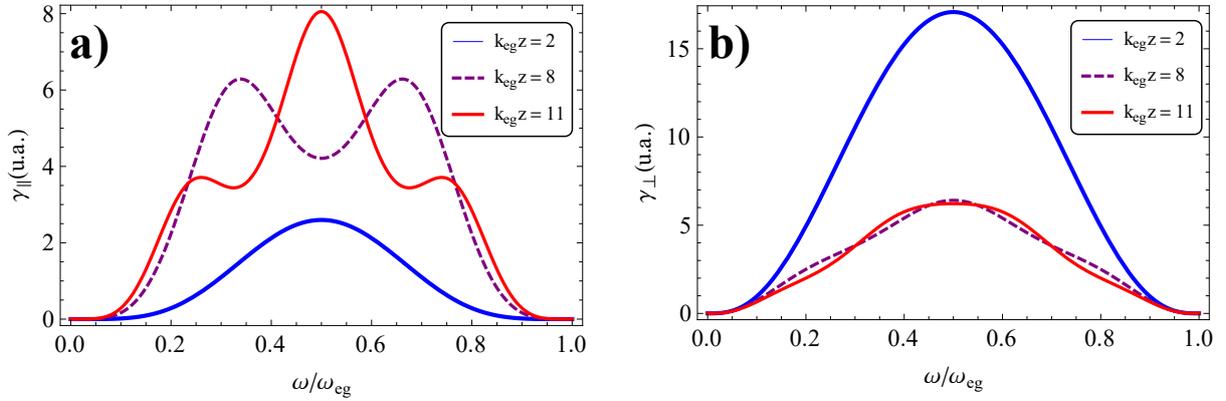


Figura 3.2: densidades espectrais de EEDF de um átomo próximo a um plano condutor para um único estado intermediário não-ressonante. **a)**  $\gamma_{\parallel}$  em função da frequência para diferentes distâncias do átomo à placa em unidades arbitrárias; **b)**  $\gamma_{\perp}$  em função da frequência para diferentes distâncias do átomo à placa em unidades arbitrárias.

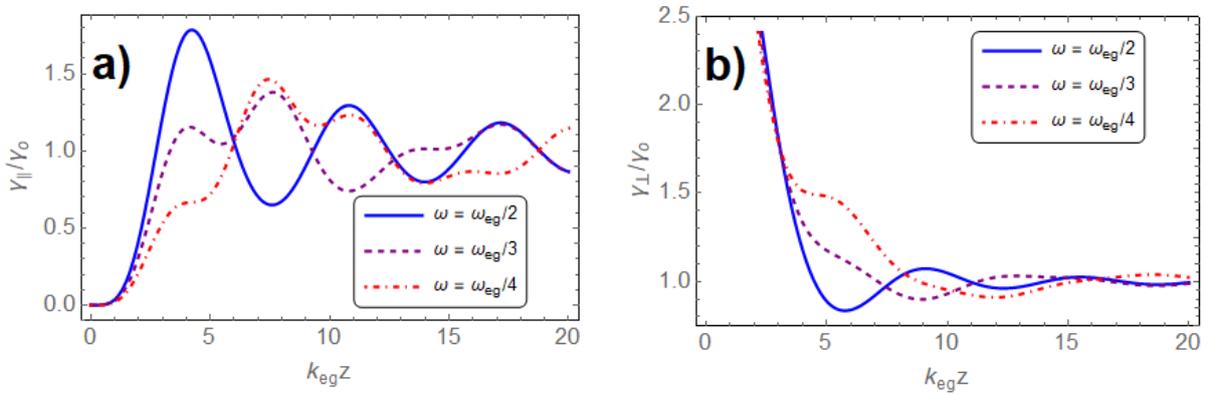


Figura 3.3: densidades espectrais de EEDF de um átomo próximo a um plano condutor para um único estado intermediário não-ressonante. **a)**  $\gamma_{\parallel}/\gamma_0$  em função da distância para diferentes frequências; **b)**  $\gamma_{\perp}/\gamma_0$  em função da distância para diferentes frequências.

dada pelo produto das taxas de EE de um fóton para as duas frequências complementares e, portanto, há dois comprimentos de onda relevantes. O comportamento das densidades espectrais para  $\omega = \omega_{eg}/2$  é idêntico ao caso da EE de um fóton pois, nesse caso, só existe um comprimento de onda relevante, que é comum aos dois fótons emitidos.

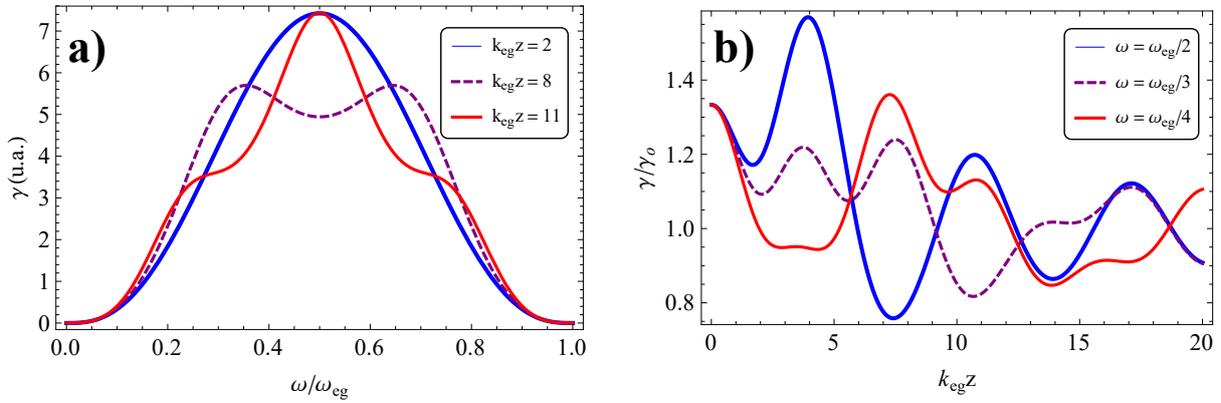


Figura 3.4: Densidade espectral para uma transição entre estados  $s$  na ausência de ressonâncias. **a)**  $\gamma$  em função da frequência para diferentes distâncias em unidades arbitrárias; **b)**  $\gamma/\gamma_0$  em função da distância para diferentes frequências.

Na figura 3.4, vemos a densidade espectral de um átomo próximo ao plano condutor para uma transição entre estados  $s$ . Nesse caso, pela equação (3.48),  $\gamma = \frac{2}{3}\gamma_{\parallel} + \frac{1}{3}\gamma_{\perp}$ . O comportamento da densidade espectral é uma mistura dos comportamentos de  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_{\perp}$  vistos nas figuras 3.2 e 3.3. É importante perceber nesses gráficos que, para algumas distâncias, a frequência mais provável de emissão deixa de ser  $\omega_{eg}/2$ . Isso mostra que é possível alterar as frequências dominantes dos fótons emitidos com as condições apropriadas, nesse caso, variando a distância do átomo à placa condutora.

### 3.3.2 Átomo entre duas placas condutoras

Estudaremos agora a EEDF de um átomo entre duas placas perfeitamente condutoras (Figura 2.3). Os fatores Purcell podem ser obtidos pelas equações (2.74), (2.77) e (2.63)

e são dados por

$$P_{\parallel}(\omega) = \frac{3\pi}{2kL} \sum_{n=1}^{[k_{eg}L/\pi]} \text{sen}^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \left[1 + \frac{n^2\pi^2}{k^2L^2}\right], \quad (3.55)$$

$$P_{\perp}(\omega) = \frac{3\pi}{kL} \sum_{n=0}^{[k_{eg}L/\pi]}, \text{cos}^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \left[1 - \frac{n^2\pi^2}{k^2L^2}\right], \quad (3.56)$$

Ainda podemos decompor a densidade espectral como nas equações (3.51), (3.52), (3.53) e (3.54), apenas mudando os fatores Purcell associados. Note que  $\gamma_{\parallel}$  e  $\gamma_c$  se anulam para pequenas distâncias, assim como no caso da EE de um fóton. Porém,  $\gamma_{\perp}$  não se anula para curtas distâncias, divergindo para  $L = 0$  (Figura 3.5). Observamos nos gráficos a presença de várias discontinuidades na densidade espectral, tanto como função da frequência como também da distância entre as placas. Como já discutimos no capítulo anterior, a densidade de estados, e conseqüentemente os fatores Purcell, sofrem uma discontinuidade sempre que  $[kL/\pi]$  aumenta (ou diminui) de uma unidade. Para uma frequência fixa, isso ocorre quando a distância entre as placas varia por  $\pi/k$ . De forma análoga, se analisarmos a densidade espectral como função da frequência para distâncias fixas, veremos que as discontinuidades se fazem presentes em intervalos de  $\pi c/L$ .

Como já discutimos, cada termo separadamente carece de significado, importando apenas a soma desses termos. Isso significa que a EEDF não pode ser suprimida nessa situação. A simples necessidade de levar em conta o acoplamento dos modos com todos os estados intermediários implica a impossibilidade de observar individualmente a contribuição paralela e a contribuição perpendicular, que acarreta a não supressão do decaimento nessa situação. Podemos observar isso na densidade espectral de uma transição entre estados  $s$  (Figura 3.6). Devido à contribuição perpendicular, mesmo para curtas distâncias a EEDF não é suprimida.

De fato, a dependência da taxa de EEDF com a densidade de estados é completamente diferente da dependência da EE de um fóton. Não devemos pensar que o mesmo comportamento da EE de um fóton devido à presença de um corpo vá se repetir na EEDF. No

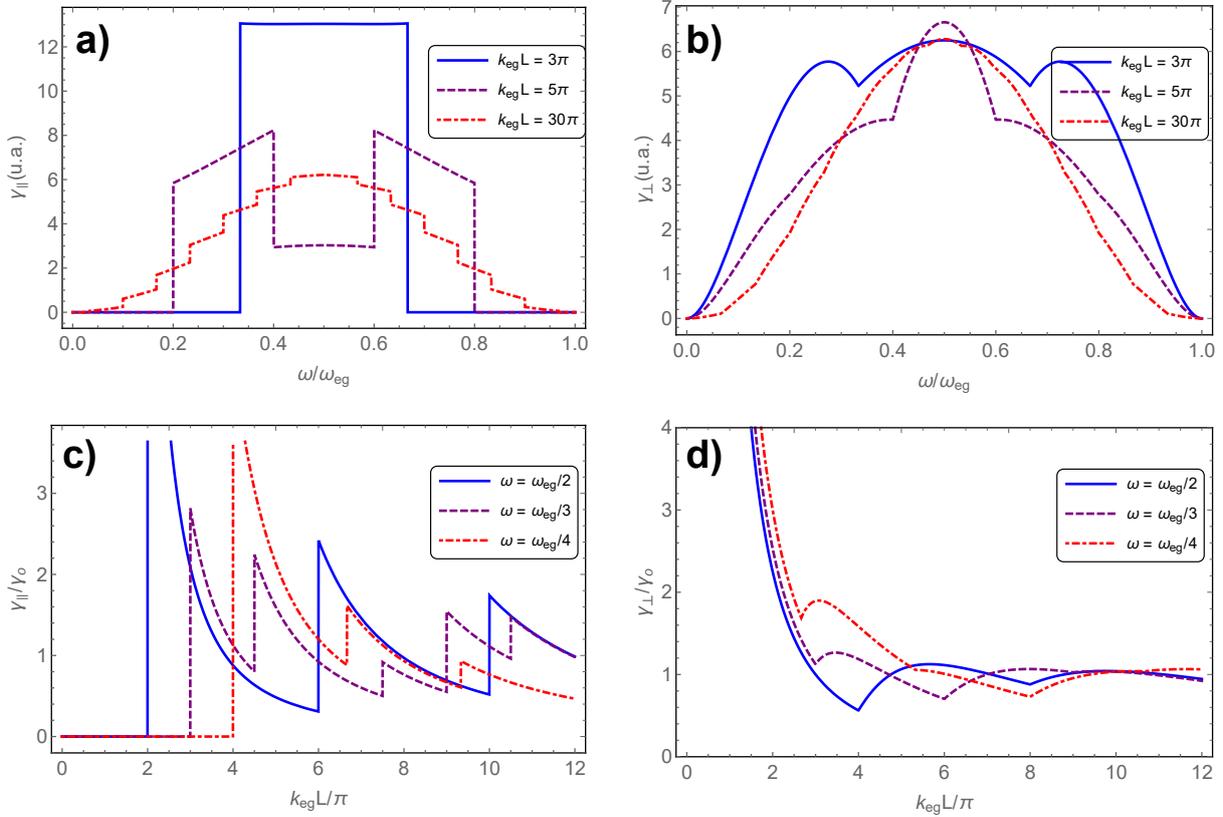


Figura 3.5: Densidade espectral de EEDF de um átomo em uma cavidade perfeitamente condutora. O emissor se encontra no centro da cavidade ( $z = L/2$ ) e consideramos um único estado intermediário não-ressonante. **a)**  $\gamma_{\parallel}$  em função da frequência para diferentes distâncias entre as placas em unidades arbitrárias; **b)**  $\gamma_{\perp}$  em função da frequência para diferentes distâncias entre as placas em unidades arbitrárias; **c)**  $\gamma_{\parallel}/\gamma_o$  em função da distância entre as placas para diferentes frequências; **d)**  $\gamma_{\perp}/\gamma_o$  em função da distância entre as placas para diferentes frequências.

caso considerado, é possível suprimir o decaimento pela EE de um fóton e não suprimir a EEDF. Esse resultado é bastante interessante, pois mostra que é possível arquitetar sistemas onde impossibilitamos o decaimento pela EE de um fóton sem reduzir o decaimento pela EE de dois fótons. Isso permitiria o estudo da EEDF em transições difíceis de serem observadas no espaço livre, devido à dominância do decaimento pela EE de um fóton.

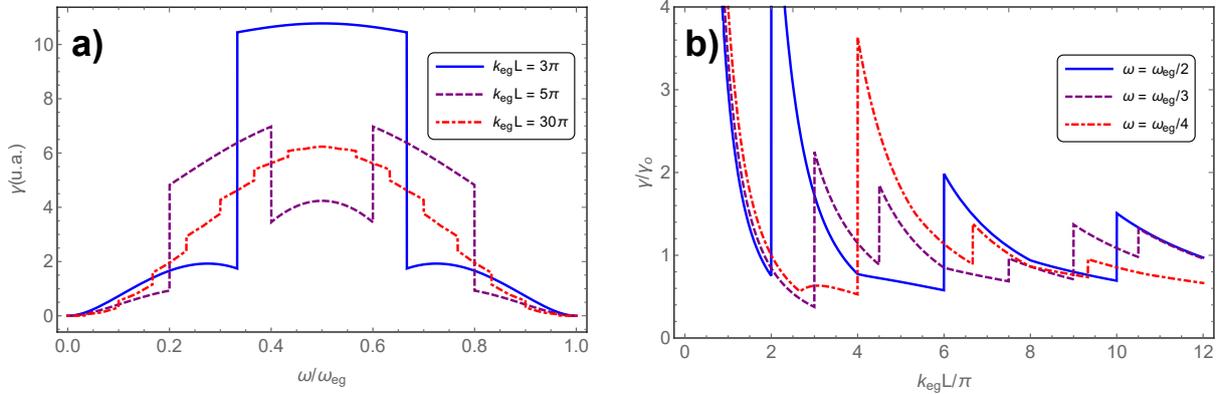


Figura 3.6: Gráficos da densidade espectral para uma transição entre estados  $s$  na ausência de ressonâncias. **a)**  $\gamma$  em função da frequência para diferentes distâncias em unidades arbitrárias; **b)**  $\gamma/\gamma_0$  em função da distância para diferentes frequências.

### 3.3.3 EEDF de um átomo próximo a um dielétrico

Vamos considerar agora o decaimento pela EEDF de um átomo próximo a um material dielétrico, a saber, o poliestireno. Nesse caso, pelas equações (2.125) e (2.126), os fatores Purcell são dados por

$$\begin{aligned}
 P_{\parallel}(\omega) &= 1 + \frac{3}{4} \int_0^k d\kappa_{\parallel} \frac{\kappa_{\parallel}}{k^3 \xi} \operatorname{Re}[(k^2 r^s(\kappa_{\parallel}) - \xi^2 r^p(\kappa_{\parallel})) e^{2i\xi z}] \\
 &+ \frac{3}{4} \int_k^{\infty} d\kappa_{\parallel} \frac{\kappa_{\parallel}}{k^3 \zeta} \operatorname{Im}[k^2 r^s(\kappa_{\parallel}) + \zeta^2 r^p(\kappa_{\parallel})] e^{-2\zeta z}, \quad (3.57)
 \end{aligned}$$

$$P_{\perp}(\omega) = 1 + \frac{3}{2} \int_0^k d\kappa_{\parallel} \frac{\kappa_{\parallel}^3}{k^3 \xi} \operatorname{Re}[r^p(\kappa_{\parallel}) e^{2i\xi z}] + \frac{3}{2} \int_k^{\infty} d\kappa_{\parallel} \frac{\kappa_{\parallel}^3}{k^3 \zeta} \operatorname{Im}[r^p(\kappa_{\parallel})] e^{-2\zeta z}. \quad (3.58)$$

Utilizaremos novamente o modelo de Lorentz para o meio material (2.129). Os coeficientes de reflexão de Fresnel são dados pelas equações (2.127) e (2.128).

No estudo da EE de um fóton de um átomo próximo a um meio dielétrico no regime de campo distante, aprendemos que a taxa de EE também oscila com a distância, porém com amplitude menor do que no caso de um átomo próximo a um condutor perfeito. Observamos que há um pequeno aumento na amplitude de oscilação para frequências próximas

à frequência da ressonância do dielétrico. Portanto, pela equação (3.48), esperamos que a densidade espectral apresente variações apreciáveis nas frequências de ressonância do dielétrico.

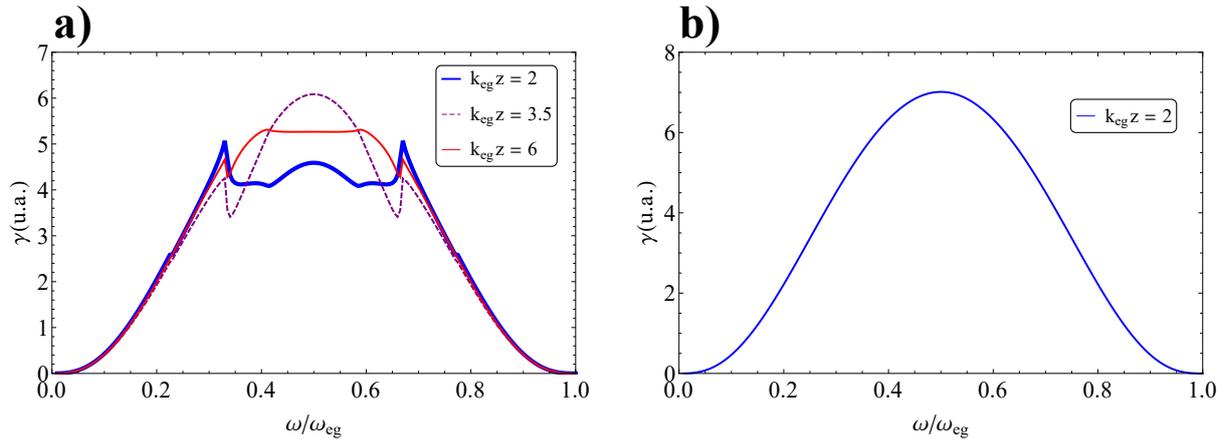


Figura 3.7: Densidade espectral de emissão de uma transição  $n_e s \rightarrow n_g s$  em duas situações: **a)**  $\omega_{eg} = 3\omega_R > \omega_R$  **b)**  $\omega_{eg} = 0.3\omega_{R'} < \omega_R, \omega_{R'}$

De fato, observamos na figura 3.7 a presença de picos na frequência de ressonância para qualquer distância, desde que a frequência da transição seja maior que  $\omega_R$ . Devido à simetria da função  $\gamma$  com respeito a  $\omega_{eg}/2$ , o pico ocorre não somente na frequência de ressonância como também na frequência complementar. O mesmo não ocorre quando  $\omega_{eg} < \omega_{R'}$  pois, nesse caso, nenhum fóton pode ser emitido com frequência  $\omega_{R'}$  ou  $\omega_R$ .

Ainda que os picos de emissão sejam muito pouco pronunciados, esse resultado é um ótimo exemplo de uma característica interessante da EEDF. Sempre que a densidade de estados for muito elevada em determinadas frequências, a EEDF de um emissor será amplificada não apenas nessas frequências mas também nas frequências complementares. O mesmo raciocínio pode ser feito de forma inversa. Se a densidade de estados com uma determinada frequência for muito pequena, a EEDF será reduzida tanto nessa frequência como em sua complementar. Isso decorre diretamente da equação (3.35), onde podemos

ver que a densidade espectral de emissão para uma dada frequência  $\omega$  depende do produto dos fatores Purcell avaliados tanto em  $\omega$  como em  $\omega_{eg} - \omega$ .

## Capítulo 4

# Considerações finais

O principal objetivo dessa dissertação foi possibilitar um entendimento claro e organizado dos aspectos mais gerais do decaimento espontâneo de um átomo pela emissão de um ou dois fótons assim como também da influência da vizinhança nessas taxas de decaimento, isto é, o efeito Purcell.

Após uma introdução geral ao tema, iniciamos o primeiro capítulo da dissertação com uma breve exposição da EDQ em baixas energias, desde a quantização de um sistema de partículas carregadas interagindo com o campo eletromagnético até a discussão de alguns fenômenos físicos explicados por essa teoria. Começamos com uma discussão do eletromagnetismo no espaço recíproco e chegamos até a formulação lagrangiana e hamiltoniana da teoria. Do ponto de vista conceitual, essa formulação torna evidente a conveniência do calibre de Coulomb na EDQ não relativística e a razão de o campo transversal ser o único a necessitar de quantização. Na segunda seção, discutimos a interação átomo-campo e argumentamos que, nesse caso, a aproximação de dipolo é uma excelente aproximação para o hamiltoniano de interação átomo-campo. Com isso, derivamos o hamiltoniano de interação dipolar e interpretamos todas as grandezas nessa representação. Encerramos o capítulo discutindo alguns efeitos do vácuo da EDQ, a saber, o desvio Lamb, a força de Casimir-Polder e o efeito Casimir.

No segundo capítulo, iniciamos a discussão da emissão espontânea e do efeito Purcell. Na primeira seção, realizamos uma breve revisão histórica. Na seção seguinte, discutimos

a evolução de sistemas quânticos interagentes, com um enfoque maior no caso onde o sistema pode decair para um conjunto contínuo de estados. Para curtos intervalos de tempo, obtivemos em primeira ordem em teoria de perturbação a chamada regra de ouro de Fermi. Já para tempos longos, discutimos a aproximação de Wigner-Weisskopf, indispensável para um primeiro entendimento do decaimento espontâneo de um átomo. Posteriormente, deduzimos uma fórmula para a taxa de decaimento pela EE de um fóton de um átomo próximo a qualquer objeto, reobtendo como exemplo a taxa de EE de um átomo no espaço livre. Encerramos a seção discutindo a relação entre a taxa de EE e a densidade de estados do campo, assim como as regras de seleção para a EE de um fóton por um átomo. A terceira seção foi reservada para a discussão de dois exemplos de efeito Purcell, a saber, a influência de uma placa perfeitamente condutora na taxa de EE atômica e também o caso em que um átomo se encontra entre duas placas condutoras. Nesse último exemplo, mostramos que a EE de um fóton pode ser totalmente suprimida para pequenas distâncias entre as placas. Encerramos o capítulo estabelecendo um formalismo para o cálculo da taxa de EE em termos do tensor de Green da equação de Helmholtz vetorial. Mostramos que a taxa de EE pode ser obtida em termos do campo elétrico clássico gerado por um dipolo elétrico puntiforme localizado na posição do átomo e calculamos uma fórmula para a taxa de EE de um átomo próximo a um meio semi-infinito, dispersivo, em termos dos coeficientes de reflexão de Fresnel. Encerramos o capítulo ilustrando essa fórmula no cálculo da taxa de EE de um átomo próximo a um dielétrico.

O terceiro capítulo foi reservado ao estudo da EEDF. Após uma revisão histórica, deduzimos a regra de ouro de Fermi em segunda ordem. Uma compreensão clara do cálculo perturbativo em segunda ordem nos permitiu entender a origem de possíveis ressonâncias na densidade espectral de EEDF. Argumentamos que, sempre que o decaimento pela EEDF for possível pela emissão em cascata, ou seja, emissão de um fóton para um estado intermediário seguida de outra emissão de um fóton para o estado final, a densidade espectral de EEDF apresentará picos nas frequências de ressonância e taxa de EEDF será

da mesma ordem que as taxas de EE de um fóton entre os níveis intermediários. A EE simultânea de dois fótons só ocorre, portanto, entre estados que não decaem pela EE de um fóton. Vimos que a EEDF possui regras de seleção diferentes da EE de um fóton, nunca ocorrendo entre estados que possam ser conectados diretamente pela EE de um fóton. Além disso, argumentamos que a dependência da taxa de EEDF com a densidade de estados do campo eletromagnético é diferente da dependência da taxa de EE de um fóton com a mesma. Isso é muito interessante, pois mostra que a influência de uma vizinhança sobre as taxas de EE de um e dois fótons são diferentes, o que permite um controle individual sobre ambas as formas de decaimento.

Mostramos que a taxa de EEDF também pode ser escrita em termos do tensor de Green da equação de Helmholtz vetorial. Obtivemos uma fórmula geral para a densidade espectral de emissão e reduzimos o cálculo da taxa de EEDF a uma quadratura. Essa equação nos permitiu estabelecer uma conexão entre a densidade espectral de EEDF e as taxas de EE de um fóton, por meio do que definimos como fator Purcell, que nada mais é do que a taxa de EE de um fóton na presença de um objeto dividida pela taxa de emissão no espaço livre. O interessante desse resultado é que, em qualquer situação considerada, se calcularmos a taxa de EE de um fóton obtemos imediatamente a densidade espectral de EEDF. Por fim, estudamos o caso particular de uma transição entre estados esféricamente simétricos. Essa transição é importante tanto do ponto de vista histórico como também pelo fato de que, para átomos hidrogenóides, é a única transição que não é ofuscada por um possível decaimento pela EE de um fóton. Mostramos que, nesse caso, a razão entre as densidades espectrais do átomo na presença do objeto e no espaço livre depende somente dos fatores Purcell associados, ou seja, não depende de propriedades intrínsecas ao átomo. Isso permite um estudo do efeito Purcell sem passar pelo cálculo complicado da soma infinita sobre todos os estados intermediários.

Encerramos esse capítulo com uma aplicação das fórmulas obtidas nas mesmas três situações analisadas no caso da EE de um fóton. Mostramos que, na EEDF, podemos

modificar não somente a taxa de emissão, como também o espectro de emissão, alterando as faixas de frequência dominantes para a emissão e outras características interessantes. No caso particular de um átomo entre duas placas perfeitamente condutoras mostramos que, ao contrário da EE de um fóton, a EEDF não pode ser suprimida nessa situação. Isso é interessante pois abre as portas para o estudo da EEDF em transições que antes eram muito complicadas de serem observadas devido ao decaimento pela EE de um fóton. Já no caso de um átomo próximo a um dielétrico, vimos que a densidade espectral de emissão apresenta picos nas frequências de ressonância do material. Todos os resultados obtidos, desde as fórmulas para a densidade espectral em termos dos fatores Purcell até a análise da EEDF de um átomo entre duas placas condutoras e próximo a um dielétrico, estão sendo compilados na referência [114].

Esse estudo inicial sobre EE está longe de ser completo, o que nos deixa muitas perspectivas. Ainda pretendemos estudar vários problemas que não foram tratados nessa dissertação. Uma possibilidade consiste no estudo da EE além da aproximação de dipolo. De fato, já foi mostrado que, para átomos onde o número atômico é muito alto, a EE de dipolo magnético supera a EEDF de dipolo elétrico no espaço livre [91]. Recentemente, alguns trabalhos também mostraram que a presença de materiais plasmônicos bidimensionais, como o grafeno, pode aumentar em várias ordens de grandeza as transições multipolares de um emissor próximo ao material [109, 115–117]. Um dos nossos interesses é avaliar sob que condições a taxa de EE de dipolo magnético e quadrupolo elétrico é comparável à EEDF de dipolo elétrico, assim como investigar o efeito Purcell em todos esses casos, para saber como é possível alterar a forma dominante de emissão mudando a vizinhança do emissor.

Percebemos também, ainda em nosso estudo, que a transição entre estados  $s$  não é a única transição pela EEDF interessante de ser estudada. Nosso foco agora é, tanto compreender melhor os detalhes do cálculo do tensor  $\mathbb{D}$  em outras transições atômicas, como também investigar a EEDF por outros sistemas, como moléculas e sistemas em matéria

condensada, como semicondutores, pontos quânticos, etc. A partir da investigação de sistemas com diferentes propriedades de emissão, poderemos alcançar resultados promissores no que diz respeito ao controle da geração e manipulação de estados de dois fótons. Um exemplo é a análise da EEDF por materiais fotônicos, que permitem um controle muito preciso do *gap* de energia do material. Como a EEDF depende da densidade de estados do campo em um intervalo de frequências, é possível que, variando o *gap*, controlemos a faixa de frequências na qual um emissor pode decair pela EEDF.

Uma outra possibilidade é fazer um estudo detalhado da EDQ macroscópica, indispensável para um bom entendimento conceitual do decaimento espontâneo de emissores próximos a materiais dissipativos. O estudo da EE de emissores próximos a materiais plasmônicos, bidimensionais, metamateriais, etc, já foi iniciado em diversos grupos de pesquisa e mostra-se muito promissor. Em algumas situações, é possível até mesmo utilizar o decaimento espontâneo para estudar expoentes críticos em transições de fase [78] ou sondar a estrutura do núcleo atômico [118].

Além disso, só com o trabalho realizado nessa dissertação, já é possível obter diversos outros resultados. Uma possibilidade é utilizar a equação (3.35) para calcular a densidade espectral de EEDF em várias situações onde a taxa de EE de um fóton já foi calculada, como por exemplo o caso de um átomo próximo a uma esfera ou em um guia cilíndrico. Um outro ponto que não foi discutido, é fazer um estudo da distribuição angular dos dois fótons emitidos, que consiste em restringir a soma sobre todos os estados finais possíveis do campo apenas a um conjunto de estados cujos vetores de onda dos fótons estejam contidos dentro de um certo ângulo sólido. O controle de estados de polarização também pode ser estudado de forma análoga. Por último, seria de grande interesse estudar o emaranhamento de um par de fótons emitidos pela EEDF. Apesar do emaranhamento ainda não ter sido verificado nesse processo, é esperado que um par de fótons obtidos pela EEDF sejam emaranhados temporalmente e em energia. Em semicondutores, como uma transição da banda de condução para a banda de valência não altera o momento

angular total do material, os fótons devem ser emitidos em um estado de polarização emaranhado [106].

Nossas perspectivas não precisam se restringir ao estudo da EE. A EDQ é uma teoria muito rica em fenômenos interessantes que continuam sendo estudados em detalhes até hoje. Destacamos aqui o estudo das forças dispersivas e da transferência ressonante de energia. As forças dispersivas, relacionadas às forças de Casimir discutidas brevemente nessa dissertação, consistem na atração de corpos neutros e que não possuem momentos de multipolo elétrico ou magnético permanentes, mas que sejam polarizáveis. Essas forças são, em geral, atrativas. Porém, em certas geometrias, é possível obter forças repulsivas, como já foi mostrado em [28, 119]. O estudo das forças de Casimir em geometrias não triviais e a busca por forças de Casimir repulsivas é um tópico que atrai bastante interesse atualmente. Em particular, o controle de tais forças por meio de agentes externos (como por exemplo campos eletromagnéticos externos) que sejam capazes de alterar o sinal da força seria um resultado surpreendente e de grande utilidade.

A transferência ressonante de energia é o fenômeno no qual um emissor quântico excitado transfere sua energia para outro emissor no estado fundamental. Esse fenômeno é muito importante e está presente em um dos processos mais incríveis da natureza, a fotossíntese [16, 120]. Na fotossíntese, as moléculas de clorofila presentes nas folhas das plantas absorvem a energia luminosa e a transferem para outras moléculas vizinhas, até que essa energia alcance os centros de reação da folha, onde as reações químicas ocorrem. O estudo desse fenômeno tem sido retomado nos últimos anos e vai de encontro ao desenvolvimento tecnológico de formas eficientes de geração e distribuição de energia, como as células solares [121].

## Apêndice A

# Cálculo alternativo das densidades espectrais de EEDF

Como exemplo de aplicação da equação (3.16), nesse apêndice calcularemos as taxas de EEDF de um átomo próximo a uma placa perfeitamente condutora e entre duas placas perfeitamente condutoras e paralelas entre si. Em ambos os casos, os modos do campo são dados pelas equações (1.131) e (1.132), com a restrição  $k_z = n\pi/L$  para duas placas condutoras. Decompondo os modos do campo na forma  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\parallel}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\perp}(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\parallel}(\mathbf{r})$  é paralelo à placa e  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\perp}(\mathbf{r})$  é perpendicular à placa, temos

$$\Gamma = \Gamma_{\parallel} + \Gamma_{\perp} + \Gamma_c, \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{\pi}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\parallel} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^{\parallel}|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}), \quad (\text{A.2})$$

$$\Gamma_{\perp} = \frac{\pi}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\perp} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^{\perp}|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}). \quad (\text{A.3})$$

$$\Gamma_c = \frac{\pi}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p, \mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} \left\{ |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\parallel} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^{\perp}|^2 + |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}^{\perp} \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}^{\parallel}|^2 \right\} \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}). \quad (\text{A.4})$$

Após efetuar a integral em  $\mathbf{k}$ , pode-se mostrar que os outros termos cruzados são nulos. Em uma transição entre estados  $s$ ,  $\mathbb{D} \propto \mathbb{I}$  e, portanto,  $\Gamma_c = 0$ . Nesse caso, a taxa de EEDF é dada por uma soma simples  $\Gamma = \Gamma_{\parallel} + \Gamma_{\perp}$ . Por simplicidade, calcularemos separadamente somente as contribuições  $\Gamma_{\parallel}$  e  $\Gamma_{\perp}$ .

## A.1 Átomo próximo a uma placa condutora

Começaremos pelo cálculo de  $\Gamma_{\parallel}$ . Partindo da equação (A.2), temos, em coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\parallel} &= \frac{\pi}{\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dk dk' k^2 k'^2 \omega_k \omega_{k'} \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{k'}) \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \\ &\times \int d\Omega \sin^2(k_z z) \left\{ (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_l + \frac{k_z^2}{k^2} (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_l \right\} \\ &\times \int d\Omega' \sin^2(k'_z z) \left\{ (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_j (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_n + \frac{k'^2_z}{k'^2} (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel})_j (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel})_n \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde utilizamos a convenção de soma de Einstein que, para a contribuição paralela, se restringe a  $i, j, l, n = 1, 2$ . Solucionemos primeiro as integrais angulares. Utilizando sistemas de eixos apropriados, temos

$$\int_0^{2\pi} d\phi (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_l = \int_0^{2\pi} d\phi (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_l = \pi \delta_{il}. \quad (\text{A.6})$$

Com isso, a integral em todo ângulo sólido é dada por

$$\int d\Omega \sin^2(k_z z) \left\{ (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_l + \frac{k_z^2}{k^2} \hat{\mathbf{k}}_{\parallel i} \hat{\mathbf{k}}_{\parallel l} \right\} = \pi \delta_{il} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \sin^2(kz \cos\theta) [1 + \cos^2\theta], \quad (\text{A.7})$$

onde usamos que  $k_z = k \cos\theta$ . Fazendo a mudança de variáveis  $x = kz \cos\theta$ , a integração é imediata e resulta em

$$\int d\Omega \sin^2(k_z z) \left\{ (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_l + \frac{k_z^2}{k^2} (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_l \right\} = 2\pi \delta_{il} \left\{ \frac{2}{3} - \frac{\sin(2kz)}{(2kz)} - \frac{\cos(2kz)}{(2kz)^2} + \frac{\sin(2kz)}{(2kz)^3} \right\}. \quad (\text{A.8})$$

Inserindo esse resultado na equação (A.5) e reescrevendo o integrando em termos do fator Purcell (3.49), obtemos

$$\Gamma_{\parallel} = \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \gamma_{\parallel}(\omega), \quad (\text{A.9})$$

onde a densidade espectral  $\gamma_{\parallel}$  é dada pela equação (3.52).

Analogamente, a contribuição perpendicular  $\Gamma_{\perp}$  é dada por

$$\Gamma_{\perp} = \frac{\pi}{\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dk dk' k^2 k'^2 \omega_k \omega_{k'} |\mathbb{D}_{33}(\omega_k, \omega_{k'})|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg})$$

$$\times \int d\Omega \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \cos^2(k_z z) \int d\Omega' \frac{k'_{\parallel}{}^2}{k'^2} \cos^2(k'_z z). \quad (\text{A.10})$$

Utilizando novamente um sistema de eixos apropriado, podemos escrever  $k_{\parallel} = k \sin\theta$  e  $k_z = k \cos\theta$ . Com isso, temos

$$\int d\Omega \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \cos^2(k_z z) = 4\pi \left[ \frac{1}{3} - \frac{\cos(2kz)}{(2kz)^2} + \frac{\sin(2kz)}{(2kz)^3} \right]. \quad (\text{A.11})$$

Usando esse resultado na equação (A.10) e reescrevendo o integrando em termos do fator Purcell (3.50), obtemos

$$\Gamma_{\perp} = \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \gamma_{\perp}(\omega), \quad (\text{A.12})$$

onde  $\gamma_{\perp}$  é dado pela equação (3.53).

## A.2 Átomo entre duas placas condutoras

Calcularemos agora as contribuições  $\Gamma_{\parallel}$  e  $\Gamma_{\perp}$  para a taxa de EEDF de um átomo entre duas placas perfeitamente condutoras. Em coordenadas cilíndricas, a contribuição paralela pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Gamma_{\parallel} &= \frac{\pi}{\epsilon_0^2 \hbar^2 L^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \sum'_{n,n'} \sin^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \sin^2\left(\frac{n'\pi z}{L}\right) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dk_{\parallel} dk'_{\parallel} k_{\parallel} k'_{\parallel} \omega_k \omega_{k'} \\ &\times \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{D}_{ln}^*(\omega_k, \omega_{k'}) \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi \left\{ (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_l + \left(\frac{n\pi}{kL}\right)^2 (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_i (\hat{\mathbf{k}}_{\parallel})_l \right\} \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi' \left\{ (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_j (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel} \times \hat{\mathbf{z}})_n + \left(\frac{n'\pi}{k'L}\right)^2 (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel})_j (\hat{\mathbf{k}}'_{\parallel})_n \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Utilizando a equação (A.6), obtemos

$$\begin{aligned} \Gamma_{\parallel} &= \frac{1}{16\pi \epsilon_0^2 \hbar^2 L^2} \sum'_{n,n'} \sin^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \sin^2\left(\frac{n'\pi z}{L}\right) \\ &\times \int_0^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} \omega_k \left\{ 1 + \left(\frac{n\pi}{kL}\right)^2 \right\} \int_0^{\infty} dk'_{\parallel} k'_{\parallel} \omega_{k'} \left\{ 1 + \left(\frac{n'\pi}{k'L}\right)^2 \right\} \\ &\times \mathbb{D}_{ij}(\omega_k, \omega_{k'}) \mathbb{D}_{ij}^*(\omega_k, \omega_{k'}) \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Podemos agora usar a propriedade da delta de Dirac (2.72) juntamente à relação de dispersão para escrever a taxa de EEDF de um átomo entre duas placas condutoras na

mesma forma da equação (A.9). Dessa forma, escrevendo o integrando em função do fator Purcell (3.55), recuperamos o resultado obtido para a densidade espectral dada pela equação (3.52) (onde deve-se substituir nessa equação o fator Purcell correspondente).

O mesmo procedimento pode ser feito no cálculo de  $\Gamma_{\perp}$ . Em coordenadas cilíndricas, temos

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\perp} &= \frac{\pi}{\epsilon_0^2 \hbar^2 L^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \sum'_{n,n'} \cos^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \cos^2\left(\frac{n'\pi z}{L}\right) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dk_{\parallel} dk'_{\parallel} k_{\parallel} k'_{\parallel} \omega_k \omega_{k'} \\
&\times |\mathbb{D}_{33}(\omega_k, \omega_{k'})|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}) \\
&\times \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{n\pi}{kL}\right)^2 \int_0^{2\pi} d\phi' \left(\frac{n'\pi}{k'L}\right)^2
\end{aligned} \tag{A.15}$$

A integral na coordenada  $\phi$  é igual a  $2\pi$ , de forma que, utilizando novamente a equação (2.72), a relação de dispersão e o fator Purcell definido em (3.56), a taxa de EEDF pode ser escrita como (A.12), onde  $\gamma_{\perp}$  é obtido pela equação (3.53).

## Referências Bibliográficas

- [1] P. W. Milonni, *The quantum vacuum: an introduction to quantum electrodynamics*. Academic press, 2013.
- [2] H. B. Casimir, “On the attraction between two perfectly conducting plates,” in *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, vol. 51, p. 793, 1948.
- [3] D. P. Craig and T. Thirunamachandran, *Molecular quantum electrodynamics: an introduction to radiation-molecule interactions*. Courier Corporation, 1984.
- [4] M. E. Peskin, *An introduction to quantum field theory*. CRC Press, 2018.
- [5] P. Milonni, “Why spontaneous emission?,” *American Journal of Physics*, vol. 52, no. 4, pp. 340–343, 1984.
- [6] J. Dalibard, J. Dupont-Roc, and C. Cohen-Tannoudji, “Vacuum fluctuations and radiation reaction: identification of their respective contributions,” *Journal de Physique*, vol. 43, no. 11, pp. 1617–1638, 1982.
- [7] E. Purcell, “Em purcell, phys. rev. 69, 681 (1946).,” *Phys. Rev.*, vol. 69, p. 681, 1946.
- [8] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [9] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.

- [10] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and atoms: introduction to quantum electrodynamics*. Wiley Online Library, 1989.
- [11] S. Scheel and S. Y. Buhmann, “Macroscopic qed-concepts and applications,” *arXiv preprint arXiv:0902.3586*, 2009.
- [12] S. Y. Buhmann, “Macroscopic quantum electrodynamics,” in *Dispersion Forces I*, pp. 45–107, Springer, 2012.
- [13] K. Sundermeyer, *Constrained dynamics with applications to Yang-Mills theory, general relativity, classical spin, dual string model*. Springer, 1982.
- [14] A. Hanson, T. Regge, and C. Teitelboim, *Constrained hamiltonian systems*. Accademia Nazionale dei Lincei, 1976.
- [15] P. A. M. Dirac, *Lectures on quantum mechanics*, vol. 2. Courier Corporation, 2001.
- [16] P. Abrantes, “Algumas aplicações da eletrodinâmica quântica em interações atômicas,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [17] S. M. Barnett and P. M. Radmore, *Methods in theoretical quantum optics*, vol. 15. Oxford University Press, 2002.
- [18] A. Zangwill, *Modern electrodynamics*. Cambridge University Press, 2013.
- [19] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum mechanics, vol. I*. I (Hermann, Paris, 1977), 1977.
- [20] W. E. Lamb Jr and R. C. Retherford, “Fine structure of the hydrogen atom by a microwave method,” *Physical Review*, vol. 72, no. 3, p. 241, 1947.
- [21] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, and P. Thickstun, *Atom-photon interactions: basic processes and applications*. Wiley Online Library, 1992.

- [22] P. Dirac, W. Heisenberg, *et al.*, *From a Life of Physics*. World Scientific, 1989.
- [23] H. A. Bethe, “The electromagnetic shift of energy levels,” *Physical Review*, vol. 72, no. 4, p. 339, 1947.
- [24] H. Casimir and D. Polder, “Influence of retardation on the london–van der waals forces,” *Nature*, vol. 158, no. 4022, p. 787, 1946.
- [25] H. Casimir and D. Polder, “The influence of retardation on the london-van der waals forces,” *Physical Review*, vol. 73, no. 4, p. 360, 1948.
- [26] A. M. C. Reyes, *Quantum Electrodynamics of an atom in front of a dielectric slab*. PhD thesis, University of Sussex, 2009.
- [27] J. Lennard-Jones, “Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 28, pp. 333–359, 1932.
- [28] R. F. de Melo e Souza, “Forças dispersivas em geometrias não triviais,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- [29] C. Farina, “The casimir effect: some aspects,” *Brazilian journal of physics*, vol. 36, no. 4A, pp. 1137–1149, 2006.
- [30] F. London, “Zur theorie und systematik der molekularkräfte,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 3-4, pp. 245–279, 1930.
- [31] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists*. AAPT, 1999.
- [32] S. K. Lamoreaux, “Demonstration of the casimir force in the 0.6 to 6  $\mu$  m range,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 1, p. 5, 1997.
- [33] M. Bordag, G. L. Klimchitskaya, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko, *Advances in the Casimir effect*, vol. 145. OUP Oxford, 2009.

- [34] K. A. Milton, *The Casimir effect: physical manifestations of zero-point energy*. World Scientific, 2001.
- [35] A. Einstein, “Zur quantentheorie der strahlung,” *Phys. Z.*, vol. 18, pp. 121–128, 1917.
- [36] M. K. E. L. Planck, “Zur theorie des gesetzes der energieverteilung im normalspectrum,” *Verhandl. Dtsc. Phys. Ges.*, vol. 2, p. 237, 1900.
- [37] D. Kleppner, “Rereading einstein on radiation,” *Physics Today*, vol. 58, pp. 30–33, feb 2005.
- [38] D. Kleppner, “Relendo einstein sobre radiação,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, pp. 87–91, 2004.
- [39] P. A. Dirac, “The quantum theory of the emission and absorption of radiation,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 114, no. 767, pp. 243–265, 1927.
- [40] K. Drexhage, “Beeinflussung der fluoreszenz eins europiumchelates durch einen spiegel,” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 70, p. 1179, 1966.
- [41] K. Drexhage, “Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time,” *Journal of luminescence*, vol. 1, pp. 693–701, 1970.
- [42] K. H. Drexhage, “Monomolecular layers and light,” *Scientific American*, vol. 222, no. 3, pp. 108–120, 1970.
- [43] H. Morawitz, “Self-coupling of a two-level system by a mirror,” *Physical Review*, vol. 187, no. 5, p. 1792, 1969.
- [44] G. Barton, “Quantum electrodynamics of spinless particles between conducting plates,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 320, no. 1541, pp. 251–275, 1970.

- [45] D. Kleppner, “Inhibited spontaneous emission,” *Physical Review Letters*, vol. 47, no. 4, p. 233, 1981.
- [46] R. G. Hulet, E. S. Hilfer, and D. Kleppner, “Inhibited spontaneous emission by a rydberg atom,” *Physical review letters*, vol. 55, no. 20, p. 2137, 1985.
- [47] H. Kuhn, “Classical aspects of energy transfer in molecular systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 1, pp. 101–108, 1970.
- [48] P. Stehle, “Atomic radiation in a cavity,” *Physical Review A*, vol. 2, no. 1, p. 102, 1970.
- [49] M. R. Philpott, “Fluorescence from molecules between mirrors,” *Chemical Physics Letters*, vol. 19, no. 3, pp. 435–439, 1973.
- [50] P. W. Milonni and P. Knight, “Spontaneous emission between mirrors,” *Optics Communications*, vol. 9, no. 2, pp. 119–122, 1973.
- [51] A. Barut and J. Dowling, “Quantum electrodynamics based on self-energy: Spontaneous emission in cavities,” *Physical Review A*, vol. 36, no. 2, p. 649, 1987.
- [52] H. Chew, “Transition rates of atoms near spherical surfaces,” *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 2, pp. 1355–1360, 1987.
- [53] M.-S. Tomaš, “Green function for multilayers: Light scattering in planar cavities,” *Physical Review A*, vol. 51, no. 3, p. 2545, 1995.
- [54] E. Yablonovitch, “Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 20, p. 2059, 1987.
- [55] P. Lodahl, S. Mahmoodian, and S. Stobbe, “Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, pp. 347–400, may 2015.

- [56] Z.-Y. Li, L.-L. Lin, and Z.-Q. Zhang, “Spontaneous emission from photonic crystals: full vectorial calculations,” *Physical review letters*, vol. 84, no. 19, p. 4341, 2000.
- [57] J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission,” *Analytical biochemistry*, vol. 337, no. 2, pp. 171–194, 2005.
- [58] Y. V. Vladimirova, V. V. Klimov, V. M. Pastukhov, and V. N. Zadkov, “Modification of two-level-atom resonance fluorescence near a plasmonic nanostructure,” *Physical Review A*, vol. 85, no. 5, p. 053408, 2012.
- [59] W. Kort-Kamp, F. Rosa, F. Pinheiro, and C. Farina, “Spontaneous emission in the presence of a spherical plasmonic metamaterial,” *Physical Review A*, vol. 87, no. 2, p. 023837, 2013.
- [60] G. Song, J.-p. Xu, and Y.-p. Yang, “Spontaneous emission of a two-level system near the interface of topological insulators,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 105, no. 6, p. 64001, 2014.
- [61] M. Pelton, “Modified spontaneous emission in nanophotonic structures,” *Nature Photonics*, vol. 9, no. 7, p. 427, 2015.
- [62] W. Kort-Kamp, B. Amorim, G. Bastos, F. A. Pinheiro, F. Rosa, N. Peres, and C. Farina, “Active magneto-optical control of spontaneous emission in graphene,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 20, p. 205415, 2015.
- [63] J. J. Sakurai and J. J. Napolitano, *Modern quantum mechanics*. Pearson Higher Ed, 2014.
- [64] A. A. Gilbert Grynberg and C. Fabre, *Introduction to quantum optics: from the semi-classical approach to quantized light*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010.

- [65] V. Weisskopf and E. Wigner, “Berechnung der natürlichen linienbreite auf grund der diracschen lichttheorie,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 1-2, pp. 54–73, 1930.
- [66] M. Le Bellac, *Quantum physics*. Cambridge University Press, 2011.
- [67] L. D. Landau and E. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics Vol 3 Quantum Mechanics*. Pergamon Press, 1958.
- [68] J. C. Slater, *Quantum theory of atomic structure*. McGraw-Hill, 1960.
- [69] B. H. Bransden, C. J. Joachain, and T. J. Plivier, *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003.
- [70] D. R. Bates and B. Bederson, *Advances in atomic and molecular physics, vol. 20*, vol. 20. Academic Press, 1985.
- [71] S. Haroche, “Les houches, session liii (1990), fundamental systems in quantum optics, éd j. dalibard, jm raimond et j. zinn-justin,” 1992.
- [72] G. S. I.M. Gel’fand, *Generalized functions. Vol. 1, Properties and operations*. Academic Press, 1969.
- [73] L. Davidovich, *On the Weisskopf-Wigner approximation in atomic physics*. PhD thesis, University of Rochester, 1975.
- [74] S. Haroche and J.-M. Raimond, *Exploring the quantum: atoms, cavities, and photons*. Oxford university press, 2006.
- [75] F. W. Byron and R. W. Fuller, *Mathematics of classical and quantum physics*. Courier Corporation, 2012.
- [76] W. Kort-Kamp, *Novel approaches to tailor and tune light-matter interactions at the nanoscale*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

- [77] G. dos Santos Travassos, *Active control of the Purcell effect and non-radiative energy transfer*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [78] D. Szilard, *Spontaneous emission in the presence of phase transitions*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [79] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [80] L. Mandel and E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995.
- [81] S.-A. Biehs, P. Ben-Abdallah, F. S. Rosa, K. Joulain, and J.-J. Greffet, “Nanoscale heat flux between nanoporous materials,” *Optics express*, vol. 19, no. 105, pp. A1088–A1103, 2011.
- [82] D. B. Hough and L. R. White, “The calculation of hamaker constants from liftshitz theory with applications to wetting phenomena,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 14, no. 1, pp. 3–41, 1980.
- [83] M. Göppert-Mayer, “Über elementarakte mit zwei quantensprüngen,” *Annalen der Physik*, vol. 401, no. 3, pp. 273–294, 1931.
- [84] M. Göppert-Mayer, “Elementary processes with two quantum transitions,” *Annalen der Physik*, vol. 18, no. 7-8, pp. 466–479, 2009.
- [85] G. Breit and E. Teller, “Metastability of hydrogen and helium levels.,” *The Astrophysical Journal*, vol. 91, p. 215, 1940.
- [86] L. Spitzer Jr and J. L. Greenstein, “Continuous emission from planetary nebulae,” *The Astrophysical Journal*, vol. 114, p. 407, 1951.

- [87] J. Shapiro and G. Breit, "Metastability of 2 s states of hydrogenic atoms," *Physical Review*, vol. 113, no. 1, p. 179, 1959.
- [88] B. Zon, N. Manakov, and L. Rapoport, "Two-photon bound-bound transitions in a coulomb field," *SOVIET PHYSICS JETP*, vol. 28, no. 3, 1968.
- [89] S. Klarsfeld, "Radiative decay of metastable hydrogenic atoms," *Physics Letters A*, vol. 30, no. 7, pp. 382–383, 1969.
- [90] W. Johnson, "Radiative decay rates of metastable one-electron atoms," *Physical Review Letters*, vol. 29, no. 17, p. 1123, 1972.
- [91] F. Parpia and W. Johnson, "Radiative decay rates of metastable one-electron atoms," *Physical Review A*, vol. 26, no. 2, p. 1142, 1982.
- [92] J. Tung, X. Salamo, and F. Chan, "Two-photon decay of hydrogenic atoms," *Physical Review A*, vol. 30, no. 3, p. 1175, 1984.
- [93] M. Lipeles, R. Novick, and N. Tolk, "Direct detection of two-photon emission from the metastable state of singly ionized helium," *Physical Review Letters*, vol. 15, no. 17, p. 690, 1965.
- [94] R. Marrus and R. W. Schmieder, "Forbidden decays of hydrogenlike and heliumlike argon," *Physical Review A*, vol. 5, no. 3, p. 1160, 1972.
- [95] H. Krüger and A. Oed, "Measurement of the decay-probability of metastable hydrogen by two-photon emission," *Physics Letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 251–253, 1975.
- [96] Y. Bannett and I. Freund, "Two-photon x-ray emission from inner-shell transitions," *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 8, p. 539, 1982.

- [97] Y. B. Bannett and I. Freund, “Two-photon inner-shell transitions in molybdenum,” *Physical Review A*, vol. 30, no. 1, p. 299, 1984.
- [98] V. Florescu, “Two-photon emission in the 3s - 1s and 3d - 1s transitions of hydrogenlike atoms,” *Physical Review A*, vol. 36, no. 5, p. 2155, 1984.
- [99] V. Florescu, S. Patrascu, and O. Stoican, “Systematic study of 1s-ns and 1s-nd two-photon transitions of hydrogenlike atoms,” *Physical Review A*, vol. 36, no. 5, p. 2155, 1987.
- [100] P. Stancil and G. Copeland, “Magnetic-field-enhanced spontaneous two-photon emission of hydrogenic atoms,” *Physical Review A*, vol. 48, no. 1, p. 516, 1993.
- [101] L.-s. He and X.-l. Feng, “Two-photon emission spectrum of a two-level atom in an ideal cavity,” *Physical Review A*, vol. 49, no. 5, p. 4009, 1994.
- [102] C. L. Cesar, D. G. Fried, T. C. Killian, A. D. Polcyn, J. C. Sandberg, A. Y. Ite, T. J. Greytak, D. Kleppner, and J. M. Doyle, “Two-photon spectroscopy of trapped atomic hydrogen,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 2, p. 255, 1996.
- [103] N. Enaki and M. Makovei, “Two-photon cooperative decay in a cavity in the presence of a thermalized electromagnetic field,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 88, no. 4, pp. 633–641, 1999.
- [104] A. Hayat, P. Ginzburg, and M. Orenstein, “High-rate entanglement source via two-photon emission from semiconductor quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 3, p. 035339, 2007.
- [105] A. Hayat, P. Ginzburg, and M. Orenstein, “Observation of two-photon emission from semiconductors,” *Nature photonics*, vol. 2, no. 4, p. 238, 2008.
- [106] H. M. Van Driel, “Semiconductor optics: On the path to entanglement,” *Nature Photonics*, vol. 2, no. 4, p. 212, 2008.

- [107] Y. Ota, S. Iwamoto, N. Kumagai, and Y. Arakawa, “Spontaneous two-photon emission from a single quantum dot,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 23, p. 233602, 2011.
- [108] A. N. Poddubny, P. Ginzburg, P. A. Belov, A. V. Zayats, and Y. S. Kivshar, “Tailoring and enhancing spontaneous two-photon emission using resonant plasmonic nanostructures,” *Physical Review A*, vol. 86, no. 3, p. 033826, 2012.
- [109] N. Rivera, I. Kaminer, B. Zhen, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, “Shrinking light to allow forbidden transitions on the atomic scale,” *Science*, vol. 353, no. 6296, pp. 263–269, 2016.
- [110] A. Nevet, N. Berkovitch, A. Hayat, P. Ginzburg, S. Ginzach, O. Sorias, and M. Orenstein, “Plasmonic nanoantennas for broad-band enhancement of two-photon emission from semiconductors,” *Nano letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1848–1852, 2010.
- [111] N. Rivera, G. Rosolen, J. D. Joannopoulos, I. Kaminer, and M. Soljačić, “Making two-photon processes dominate one-photon processes using mid-ir phonon polaritons,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, p. 201713538, 2017.
- [112] S. I. de Carvalho Ribeiro, *Atom-surface interactions with Rydberg atoms: an application to hybrid systems*. PhD thesis, Imperial College London, 2014.
- [113] M. G. Lima, *Controle magneto-ótico da emissão espontânea de dois fótons na presença de grafeno*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- [114] Y. Muniz, D. Szilard, W. J. M. Kort-Kamp, F. S. S. da Rosa, and C. Farina, “On the suppression of two-photon spontaneous emission,” *Em produção*, 2018.
- [115] C. S. Muñoz, E. Del Valle, A. G. Tudela, K. Müller, S. Lichtmannecker, M. Kaniiber, C. Tejedor, J. Finley, and F. Laussy, “Emitters of n-photon bundles,” *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, p. 550, 2014.

- [116] J. Sloan, N. Rivera, M. Soljacic, and I. Kaminer, “Tunable uv-emitters through graphene plasmonics,” *Nano letters*, vol. 18, no. 1, pp. 308–313, 2017.
- [117] S. Sanders, A. May, A. Alabastri, and A. Manjavacas, “Extraordinary enhancement of quadrupolar transitions using nanostructured graphene,” *ACS Photonics*, 2018.
- [118] C. Walz, H. Scheit, N. Pietralla, T. Aumann, R. Lefol, and V. Y. Ponomarev, “Observation of the competitive double-gamma nuclear decay,” *Nature*, vol. 526, no. 7573, p. 406, 2015.
- [119] P. P. Abrantes, Y. França, R. de Melo e Souza, F. S. S. da Rosa, and C. Farina, “Repulsive van der waals interaction between a quantum particle and a conducting toroid,” *Physical Review A*, 2018.
- [120] T. Förster, “Transfer mechanisms of electronic excitation energy,” *Radiation Research Supplement*, pp. 326–339, 1960.
- [121] K. Feron, W. J. Belcher, C. J. Fell, and P. C. Dastoor, “Organic solar cells: understanding the role of förster resonance energy transfer,” *International journal of molecular sciences*, vol. 13, no. 12, pp. 17019–17047, 2012.