

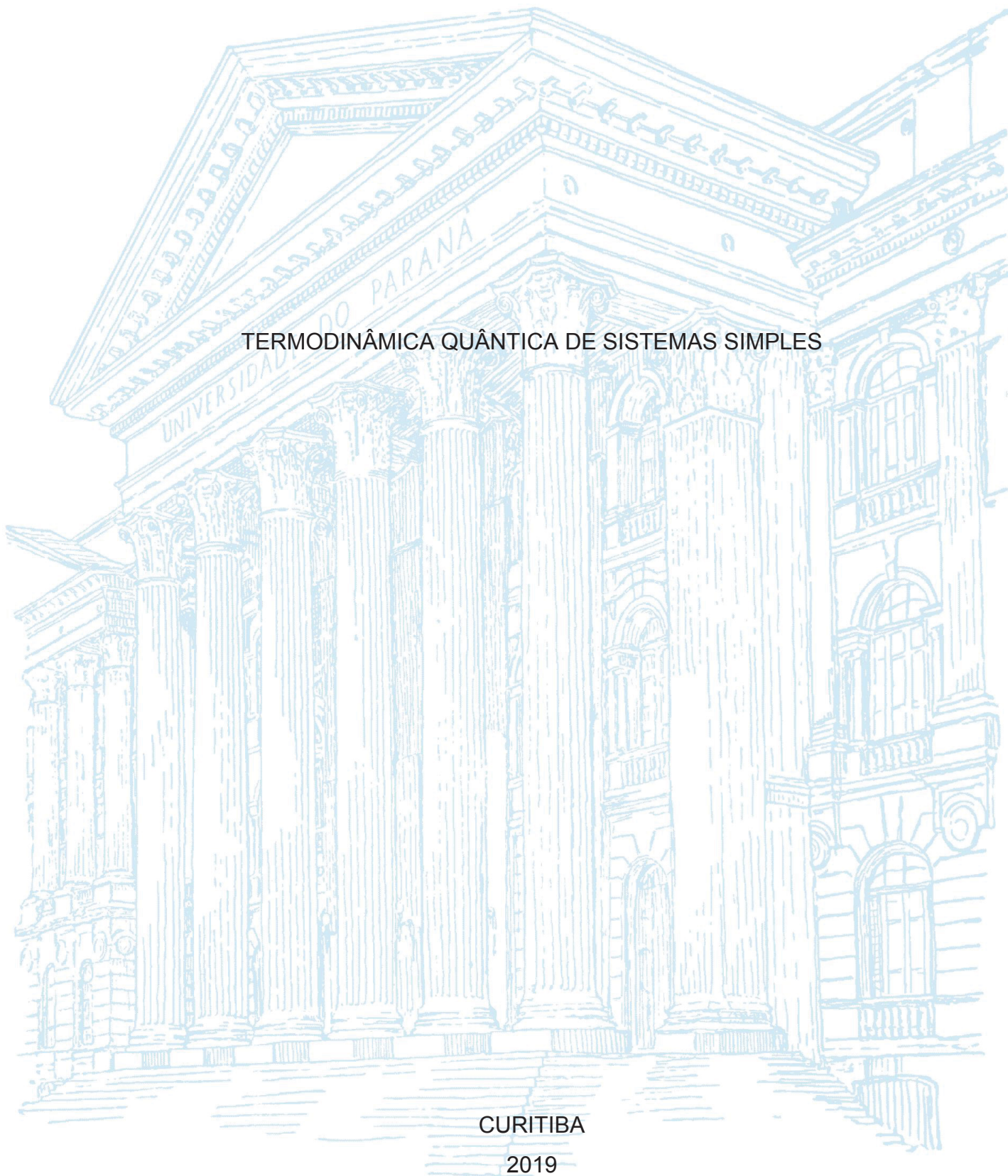
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS PERES GENARO

TERMODINÂMICA QUÂNTICA DE SISTEMAS SIMPLES

CURITIBA

2019



MATEUS PERES GENARO

TERMODINÂMICA QUÂNTICA DE SISTEMAS SIMPLES

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de "Mestre em Física".

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Dias Ribeiro

CURITIBA - PR
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G324t

Genaro, Mateus Peres

Termodinâmica quântica de sistemas simples [recurso eletrônico] / Mateus Peres Genaro. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

Orientador: Alexandre Dias Ribeiro .

1. Termodinâmica. 2. Teoria quântica. 3. Óptica não-linear. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ribeiro, Alexandre Dias. III. Título.

CDD: 536.7

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATEUS PERES GENARO** intitulada: "**Termodinâmica Quântica de Sistemas Simples**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 21 de Maio de 2019.

ALEXANDRE DIAS RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ISMAEL ANDRÉ HEISLER

Avaliador Interno (UFPR)

PAULO HENRIQUE SOUTO RIBEIRO

Avaliador Externo (UFSC)

AGRADECIMENTOS

- À minha família;
- Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Dias Ribeiro (UFPR) pela motivação e influência decisiva na minha formação acadêmica e científica;
- À minha futura noiva Gabriela Siqueira;
- À companhia de dança JS Company;
- Ao Prof. Dr. Joniel Carlos Francisco Alves dos Santos (UFPR) pela motivação;
- Aos colegas e professores da pós-graduação;
- Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física;
- À Universidade Federal do Paraná.

"A natureza, ao nos fornecer combustíveis por todos os lados, nos deu o poder de produzir, a qualquer momento e em todos os lugares, o calor e o poder impelente o qual é o resultado disso. Desenvolver esse poder, apropriar-se disso para o nosso uso, é o objeto de motores de calor".

Nicolas Léonard Sadi Carnot

"A termodinâmica, interpretada corretamente, não apenas permite a evolução Darwiniana; a favorece."

Ludwig Boltzmann

RESUMO

Máquinas térmicas, realização de trabalho e irreversibilidade, todos em regime quântico, são apenas alguns dos assuntos que tem atraído o interesse de áreas científicas multidisciplinares para a recente linha de pesquisa conhecida como *termodinâmica quântica*. Esta terminologia designa uma área da física que tem interesse em estudar aspectos e conceitos termodinâmicos usando o formalismo quântico. Assim como fez a termodinâmica em sua época de primeiras formulações, a termodinâmica quântica se desenvolve para entendermos como melhor manipular as energias dos sistemas de interesse, a uma escala quântica, e, assim, expandir as fronteiras do conhecimento e da tecnologia. Nesta dissertação, faremos um breve resumo dos principais conceitos desenvolvidos neste contexto, e apresentaremos algumas de suas simples aplicações. Além disso, como parte de nossa contribuição ao tema, revisitaremos o processo de Conversão Paramétrica Descendente, abordando-o através desta nova perspectiva.

Palavras-chave: Termodinâmica Quântica, Óptica Não-Linear, Conversão Paramétrica Descendente, Trabalho Quântico.

ABSTRACT

Thermal machines, work performance and irreversibility, all in quantum regime, are just some of the subjects that have attracted the interest of multidisciplinary scientific areas to the recent line of research known as *quantum thermodynamics*. This terminology designates an area of physics that is interested in studying thermodynamic aspects and concepts using the quantum formalism. Just as thermodynamics did in its earliest formulation, quantum thermodynamics develops to better understand how to manipulate the energies of systems of interest in a quantum scale, and thus to expand the frontiers of knowledge and technology. In this dissertation, we will briefly summarize the main concepts developed in this context, and present some of its simple applications. In addition, as part of our contribution to the theme, we will revisit the parametric down conversion process, approaching it through this new perspective.

Keywords: Quantum Thermodynamics, Nonlinear Optics, Parametric Down Conversion, Quantum Work.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	8
2	TERMODINÂMICA NO AMBIENTE QUÂNTICO	18
2.1	Calor, Trabalho e Entropia	18
2.2	Características de Comportamento Termodinâmico	23
2.3	Processos de uma Máquina de Carnot sob Descrição Quântica	29
2.4	Máquina Térmica Quântica	33
2.4.1	Calor e Trabalho em um Sistema Tripartido	33
2.4.2	O Motor de Quatro Tempos	36
2.4.3	A Equação de Lindblad	39
3	ÓPTICA QUÂNTICA	41
3.1	Abordagem quântica na interação átomo-campo	41
3.2	Trabalho quântico de um único fóton	43
4	CONVERSÃO PARAMÉTRICA DESCENDENTE	47
4.1	Conversão Paramétrica Descendente Espontânea	47
4.2	Conversão Paramétrica Descendente Estimulada	50
4.3	Dinâmica quântica	51
4.4	Trabalho e Calor Quânticos	60
5	CONCLUSÃO	64
A	EVOLUÇÃO TEMPORAL EM SISTEMAS QUÂNTICOS ABERTOS	66
B	A REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÃO	69
C	CÁLCULO DE $\psi^{(1)}(t)\rangle$	71
D	CÁLCULO DE $\psi^{(2)}(t)\rangle$	73
E	CÁLCULO DE $\psi^{(3)}(t)\rangle$	77
	BIBLIOGRAFIA	81

CAPÍTULO 1

Introdução

A termodinâmica foi desenvolvida inicialmente para lidar com sistemas macroscópicos [1], durante a revolução industrial, como uma teoria fenomenológica e prática para avaliar o desempenho de um motor a vapor. Essa teoria mostra, por exemplo, que nunca se pode converter calor em trabalho, em um processo cíclico, com uma eficiência que ultrapasse o parâmetro dado pela eficiência de Carnot [2]. Dado o enorme sucesso alcançado, a teoria vem sendo utilizada em inúmeros sistemas e aplicações, desde então, superando inclusive seu apelo tecnológico original. Com o passar do tempo, a termodinâmica se tornou um dos pilares da física teórica, desenvolvendo leis fundamentais que relacionam observáveis macroscópicas como temperatura, pressão, volume, etc. Relações estas que podem ser formalmente expressas através das funções de estado, como, por exemplo, a sua energia interna U ou entropia S .

Primeiramente, antes de detalhar os conceitos principais da termodinâmica, é importante entender genericamente o que caracteriza um *sistema termodinâmico*. Este deve apresentar características macroscópicas, de homogeneidade, isotropia, é livre de cargas elétricas, quimicamente inerte e suficientemente “grande” [3]. Ainda, o (macro) estado desse sistema pode ser descrito por um conjunto completo e independente de macro variáveis, mais conhecidas como variáveis de estado F_i , em que $i = 1, 2, \dots, n$. A dimensão n é, geralmente, considerada muito menor que o número de variáveis microscópicas do mesmo sistema, ou seja, as variáveis macroscópicas não definem exatamente o seu comportamento completo, mas, sim, um comportamento “médio” do mundo microscópico.

As variáveis de estado macroscópicas F_i são divididas em duas categorias: extensivas ou intensivas. As variáveis extensivas A_i (como volume V e energia U) são variáveis de funções de estado homogêneas de primeiro grau. Tomando a energia interna U como exemplo, isto significa que

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}^+, \quad (1.1)$$

onde N o número de partículas do sistema. Para o caso particular em que $\lambda = 2$, veja que, dobrando a entropia, o volume e o número de partículas, a energia interna também deve dobrar. Já as variáveis intensivas a_i (como pressão p e temperatura T) são constantes sob as mesmas operações [4]. Para cada variável extensiva A_i , há uma variável intensiva conjugada a_i , em que $i = 1, 2, \dots, n$. Suponha que tenhamos em mãos um macro estado particular descrito exclusivamente por variáveis extensivas. Neste caso, geralmente, escolhe-se a energia interna U ou entropia S como a função de estado apropriada para descrição do sistema. Para a obtenção de novas funções de estado, caso seja mais apropriado, é possível realizar uma transformação de Legendre de modo a substituir a dependência com relação à variável extensiva A_i pela sua conjugada intensiva a_i .

Para a descrição de um sistema termodinâmico como um todo, é preciso se ter informações tanto sobre os seus subsistemas quanto sobre a interação entre eles. Não há um sistema macroscópico verdadeiramente isolado na abordagem clássica, pois, sistema de interesse e ambiente constituem a partição mais fundamental do mundo físico, o que está implícito a qualquer descrição física. Quando se trata de um sistema que é chamado de ambiente, na descrição termodinâmica, isto quer dizer ele possui um número muito maior de graus de liberdade microscópicos, quando comparado ao sistema de interesse. Na interação mencionada, o ambiente é dito capaz de alterar certas variáveis de estado do próprio sistema de interesse, como volume V , temperatura T , pressão p , etc. Assim, é possível classificar o sistema composto (mais de um subsistema, e/ou sistema de interesse mais ambiente) de acordo com os tipos de interação que apresenta. A partir do sistema de interesse, as classificações são: “*Completamente fechado*”, ou mais conhecido como “*isolado*”, significa que não há qualquer troca de matéria ou energia; “*fechado*” significa possibilidade de troca de energia sem troca de matéria; e “*aberto*” indica que ambas as trocas (de energia e matéria) são possíveis. Essas formas de se inibir as interações entre os sistemas podem ser feitas envolvendo o subsistema em um recipiente fechado, devidamente separando-o por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis, dependendo do tipo de interação que se deseja manter.

A possibilidade de acessar e aferir quantidades físicas de um sistema vem com o postulado da existência de estados de equilíbrio, assumido como um fato experimental fundamental. Considere um macro sistema isolado em um dado estado inicial. Após um tempo suficientemente longo, nomeado tempo de relaxação, tal macro sistema isolado aproxima-se de um estado que é definido como estado de equilíbrio, também conhecido como estado estacionário, em que o sistema não deixará mais esse estado espontaneamente, de acordo com a hipótese ergódica [5]. Fora do equilíbrio, a complexidade da descrição aumenta consideravelmente, pois é possível ter as múltiplas variáveis de estado se alterando no tempo simultaneamente. Em equilíbrio, o número de variáveis de estado independentes torna-se mínimo, e é dado por n . Ainda, em equilíbrio, existem n equações de estado, ou seja, relações entre macro variáveis extensivas e intensivas, que ajudam a especificar as

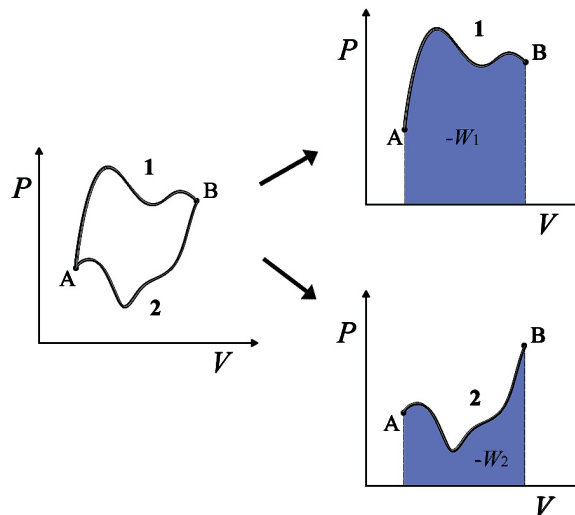


Figura 1.1 – Diagrama que ilustra a quantidade trabalho total, realizada sobre o sistema, como uma diferencial não-exata, através de gráficos de pressão p em função do volume V . Os dois processos diferentes (1 e 2) são realizados partindo de um estado inicial A até um estado final B . As variações da pressão e volume ao longo dos processos (gráfico à esquerda) geram caminhos diferentes na figura e, conseqüentemente, tem-se valores diferentes para a função trabalho $W = \int p dV$ (gráficos à direita).

propriedades experimentalmente verificáveis do sistema.

Considera-se uma seqüência de mudanças de estado, através de um protocolo, definidas no espaço de estados das macro variáveis do sistema e seu ambiente, um processo termodinâmico. Ao se tratar de processos, está sempre associado a característica de reversibilidade ou irreversibilidade. Um processo reversível é aquele em que há a possibilidade de se inverter o seu sentido, ou seja, se for possível conduzir o sistema de um estado A para um estado B , é também possível inverter o procedimento, levando o sistema de B para A . Deve-se enfatizar que estes processos ocorrem apenas entre estados de equilíbrio. Por definição, um processo de relaxação de um estado fora do equilíbrio para um estado de equilíbrio é dito como irreversível. Essas noções ficarão mais claras após a apresentação da segunda lei da termodinâmica, adiante.

A descrição dos fenômenos termodinâmicos em detalhe frequentemente requer, além das macro variáveis e da função de estado, algumas quantidades adicionais que são funções das macro variáveis independentes F_i . Por exemplo, nos procedimentos termodinâmicos, a realização de trabalho total W , em um processo cíclico fechado, não é independente do caminho, ou seja,

$$\oint \delta W \neq 0. \quad (1.2)$$

Tal quantidade não é integrável e, portanto, é dita que não possui uma diferencial exata, o que caracteriza o aspecto de dependência no caminho, isto é, depende da forma de como o processo é realizado, como ilustra a Fig. 1.1. Assim, pode-se definir uma variação infinitesimal como

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \frac{\partial W}{\partial F_i} dF_i, \quad (1.3)$$

no entanto, tem-se que

$$\frac{\partial}{\partial F_j} \frac{\partial W}{\partial F_i} \neq \frac{\partial}{\partial F_i} \frac{\partial W}{\partial F_j}. \quad (1.4)$$

É possível, em alguns casos (por exemplo, na primeira lei da termodinâmica), a introdução de um fator integrante para a quantidade W , tal que a última relação seja satisfeita para esta nova quantidade, passando a ser integrável. Funções de estado são sempre integráveis. As notações usuais para variações de uma quantidade f (não necessariamente uma macro variável) são colocadas da seguinte forma: df denota uma diferencial exata, δf uma mudança infinitesimal (não necessariamente uma diferencial exata) e Δf uma mudança finita de f .

Com esse conhecimento sobre alguns dos conceitos da teoria termodinâmica até o momento, para avançar e ser capaz de descrever com melhor precisão um sistema físico, tomando como base a referência [4], discute-se as famigeradas leis da termodinâmica:

- **Lei Zero**

Dado um sistema termodinâmico isolado composto, existe um parâmetro empírico, a temperatura T , tal que os n subsistemas interagentes estão em um dito equilíbrio térmico se, e somente se, $T_{s_1} = T_{s_2} = \dots = T_{s_n}$, onde T_{s_i} é a temperatura do subsistema s_i . Qualquer função monotônica $g(T)$ também pode ser usada como uma temperatura empírica [6].

- **Primeira Lei**

Para todo sistema termodinâmico existe uma função de estado extensiva a qual é a energia interna total U . Em um sistema isolado, U é invariante temporal,

$$\delta U = 0. \quad (1.5)$$

É possível alterar U apenas devido a transferência de energia externa: $\delta U \equiv \delta U_{ext}$. Por exemplo, podemos exercer externamente uma variação de volume V , implicando em $\delta U_{ext} = -pdV$, onde p é a pressão do sistema. A variação de energia, neste caso, pode ser identificada, portanto, como a realização de trabalho *sobre* o sistema $\delta W = -pdV$.

Agora, para sistemas termodinâmicos *fechados*, a alteração da energia interna pode acontecer através de uma contribuição adicional denominada calor Q . Sendo assim, a primeira lei da termodinâmica apresenta-se como

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (1.6)$$

Tal expressão afirma que a mudança na energia interna δU de um sistema fechado é igual à quantidade de calor δQ fornecida *para* o sistema, mais a quantidade de trabalho total δW realizado *sobre* o sistema, pelo seu entorno [7]. Note que δQ , assim

como δW , não constitui uma diferencial exata por si só, mas sim a soma dessas quantidades. Conclui-se que, para qualquer caminho fechado no espaço de macro estados,

$$\oint dU = 0, \quad (1.7)$$

a qual constitui uma forma de conservação de energia. Portanto, pode-se afirmar que não existe um moto-perpétuo de primeiro tipo, ou seja, não há processo periódico em que seja possível extrair trabalho de um sistema sem a transferência de energia U ou calor Q . Neste caso, periódico significa que a máquina está *exatamente* no mesmo estado após cada ciclo, o que não é necessariamente verdade para o ambiente [4].

• Segunda Lei

A segunda lei da termodinâmica fala sobre a irreversibilidade dos processos naturais e, em muitos casos, a tendência para uma homogeneidade espacial da matéria e energia, e especialmente da temperatura. Uma das maneiras de se formular esta lei, é feita por Clausius:

“Calor nunca pode ser transferido de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem alguma outra mudança, conectada com o corpo, simultaneamente” [8, 9].

Como se é frequente a utilização de máquinas térmicas para fins práticos ou teóricos, uma alternativa importante da formulação da segunda lei faz uso do conceito de moto-perpétuo de segunda espécie. De acordo com a formulação de Thomson,

“É impossível construir uma máquina operando periodicamente, que nada faz além de transformar o calor de um único banho em trabalho” [10],

onde, por “banho”, entende-se um sistema ambiente (por exemplo, um reservatório térmico) acoplado ao sistema de interesse. Nota-se que, neste processo, a conservação de energia do sistema composto é satisfeita, de acordo com a primeira lei.

A segunda lei é aplicável a uma ampla variedade de processos, reversíveis e irreversíveis. Todos os processos naturais são considerados irreversíveis – dado que ocorrem em um tempo muito menor que o tempo de recorrência de Poincaré [11]–, para um sistema composto. Classicamente, processos reversíveis são exercícios teóricos úteis e convenientes para a demonstração da validade da teoria e melhor entendimento da física, mas não são observados na natureza, de maneira geral. Por exemplo, processos sem atrito de expansão e compressão adiabática de um fluido.

Dado este cenário, uma outra função de estado, além de U , se faz necessária para formalizar a segunda lei. Para qualquer sistema termodinâmico simples fechado sob um processo reversível, encontramos que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.8)$$

onde, S é a entropia do sistema, Q é a quantidade de calor trocada no processo e T a temperatura. A entropia, como função dos parâmetros extensivos, constitui uma equação fundamental de um dado sistema, contendo todo o conhecimento termodinâmico sobre ele [3]. Adicionalmente, como havíamos comentado sobre a quantidade de calor Q não ter diferencial exata, para este caso da Eq. (1.8), o termo $1/T$ é um fator de integração para δQ . Já para o caso de processos irreversíveis, a quantidade não é mais integrável.

De forma geral, para processos arbitrários, tanto reversíveis como irreversíveis, tem-se

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.9)$$

onde a igualdade é satisfeita somente para um processo reversível. Durante o processo irreversível, a entropia é aumentada até que o sistema atinja o equilíbrio. É postulado que, em equilíbrio, os parâmetros extensivos assumem valores que maximizam a entropia S , restrita por leis de conservação. Assim, de maneira geral, enuncia-se a segunda lei, para um processo finito, como

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.10)$$

Note que, caso o sistema esteja isolado, então $\delta Q = 0$, implicando em $\Delta S \geq 0$. Além disso, enfatizamos que a aplicação da segunda lei, neste contexto, pressupõe que estados inicial e final sejam de equilíbrio.

No caso de um processo reversível, é postulado que a entropia de um sistema composto é aditiva sobre cada um dos seus componentes, sendo esta uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia [3]. Assim, considerando um sistema composto constituído, por exemplo, por dois sistemas termodinâmicos simples, A e B , devemos ter que

$$S_{AB}(U_A + U_B, V_A + V_B, N_A + N_B) = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B), \quad (1.11)$$

onde S_{AB} e S_A (S_B) são as entropias do sistema composto AB e do sistema A (B), respectivamente. Suponha agora que A é o nosso sistema de interesse e B o sistema ambiente. Dada uma variação infinitesimal em $S_{AB} \Rightarrow dS_{AB} = dS_A + dS_B = 0$, para um processo reversível. Se, e somente se, essa condição for satisfeita, um processo pode levar o estado de entropia final do sistema para o estado inicial novamente, sem violar a segunda lei. Ou seja, após o processo reversão total, o sistema, bem como o ambiente, estão exatamente no mesmo estado inicial. Além disso, dado $S = S(U, V, N)$, o postulado de aditividade garante-nos que $(\partial S / \partial U) > 0$.

É importante notar que as mudanças na entropia são mensuráveis. Para isso, acople-se o sistema de interesse a um sistema ambiente controlado (que pode ser um

banho/reservatório) e realiza-se um processo reversível com $\Delta S_{AB} = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$. Para um processo isotérmico a temperatura T , pode-se identificar

$$\Delta S_A = \int \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.12)$$

ΔS_A pode então ser aferido por meio de troca de calor.

Em geral, através de experiências, garante-se que as formulações da segunda lei da termodinâmica são satisfeitas. No entanto, não é possível provar essa lei dentro da teoria fenomenológica da termodinâmica. Paralelamente, a área da física estatística tem feito numerosas tentativas de mostrar exatamente isso.

• Terceira Lei

De acordo com o teorema de calor de Nernst, para todo sistema termodinâmico sob um processo isotérmico reversível, temos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \rightarrow 0, \quad (1.13)$$

independentemente dos parâmetros extensivos ou intensivos [12]. Os calores específicos vão a zero, para $T \rightarrow 0$, conseqüentemente. Posteriormente, a partir deste teorema, foi dada a origem da terceira lei por Max Planck, que afirma que a entropia é nula para um sistema de material puro, perfeitamente cristalino e homogêneo, para o qual seu estado fundamental assume somente uma única configuração na temperatura zero absoluto [6].

A termodinâmica usual ocasionalmente também é chamada de termodinâmica de equilíbrio (ou termostática), pois, de maneira geral, as variações de estado estudadas não tem uma dependência explícita do tempo, o que aumentaria a complexidade na descrição de um sistema. Como uma teoria fenomenológica, a termodinâmica não pode definir seu próprio intervalo de validade [4]. Assim, a teoria não apresenta nenhum conjunto de regras formais que se possa usar para determinar a emergência de um comportamento termodinâmico de um sistema qualquer.

O panorama macroscópico da termodinâmica de equilíbrio está, até então, bem formulado. Contudo, quando usamos uma lupa para investigar um sistema do ponto de vista microscópico, a termodinâmica padrão perde o seu significado. Porém, há de se esperar que uma descrição microscópica, fundamentada em física estatística, concorde com os resultados da termodinâmica. Formalmente, este regime de concordância ocorre no conhecido *limite termodinâmico*, em que $N \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$, mas $N/V = cte$.

Para abordar essa situação, Boltzmann postulou a conexão entre a entropia termodinâmica e a descrição de micro estados de um sistema isolado em equilíbrio termodinâmico, com as variáveis U , V e N fixas, através da equação

$$S = k_B \ln \Omega(U, V, N), \quad (1.14)$$

onde k_B é a chamada constante de Boltzmann e Ω é o número de micro estados acessíveis do sistema sob as restrições atreladas ao macro estado em questão [5]. Tal expressão matemática é conhecida como *princípio de Boltzmann*. O número de micro estados acessíveis Ω é frequentemente chamado de peso estatístico ou, ocasionalmente, peso termodinâmico. De forma consistente ao postulado de aditividade na Eq.(1.11), a entropia na Eq.(1.14) é uma quantidade extensiva, no sentido de que, por exemplo, dois sistemas com pesos estatísticos $\Omega(1)$ e $\Omega(2)$ têm o peso conjunto $\Omega(1) \cdot \Omega(2)$ e a entropia total de ambos os sistemas $S = k_B(\ln \Omega(1) + \ln \Omega(2))$.

O quantidade Ω é representada pelo conjunto de pontos no espaço de fase para cada micro estado acessível (ou, por exemplo, o conjunto de autoestados de um modelo quântico), constituindo o chamado *conjunto estatístico* [3]. Nesta ideia já se insere o *postulado de iguais probabilidades a priori*, que diz: “Para um sistema estatístico fechado, com energia fixa, todos os micro estados acessíveis são equiprováveis” [3]. Este conceito é, por sua vez, sustentado pela afirmação de que o sistema termodinâmico deve ser *quase-ergódico*, isto é, a trajetória descrita pelo sistema no espaço de fase passaria infinitesimalmente próxima a cada possível micro estado durante a sua evolução temporal, permanecendo o mesmo tempo em torno de cada ponto. Deste modo, também seria permitido substituir a média temporal pela média no *ensemble*.

Essa suposição de probabilidades iguais, *a priori*, representa, de certa forma, um reconhecimento sobre a nossa ignorância sobre o estado microscópico do sistema. No espaço de fase clássico, a densidade $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ contém a probabilidade de encontrar um ponto no espaço de fase na posição (\mathbf{q}, \mathbf{p}) no instante de tempo t , que deve ser constante na região acessível ao sistema (dentro da respectiva superfície energética) e nulo fora dele, em concordância com o teorema de Liouville. Nesse caso, pode-se construir adequadamente uma densidade normalizada usando a definição

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} = cte, & \text{se } E \leq H((\mathbf{q}, \mathbf{p})) \leq E + \delta E, \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (1.15)$$

onde o conjunto estatístico definido por essa densidade especial ρ é chamado de *ensemble microcanônico* [4]. No caso de sistemas quânticos ou modelos discretos, a probabilidade é dada simplesmente pelo inverso do número Ω de micro estados acessíveis do sistema. Definida a distribuição de probabilidade associada ao conjunto estatístico, pode-se aplicar os métodos usuais de teoria da probabilidade.

Além do *ensemble microcanônico*, lembramos que também é possível definir novas formas de se categorizar os tipos de interação em um sistema composto (sistema-sistema ou sistema-ambiente), em equilíbrio estatístico. Nota-se que diferentes vínculos macroscópicos levam a diferentes tipos de conjuntos, com características estatísticas particulares. Esses tipos de conjuntos são: *ensemble microcanônico*, no qual, conforme já apresentamos, a energia e a quantidade de matéria do subsistema de interesse são mantidas fixas (análogo

de um sistema isolado); *ensemble canônico*, no qual a temperatura e a quantidade de matéria do subsistema de interesse são mantidas fixas (análogo de um sistema fechado); e *ensemble grande canônico*, no qual ambos os parâmetros de energia e temperatura são livres (análogo de um sistema aberto).

Com Boltzmann, cujo trabalho estabeleceu a conexão entre as leis determinísticas de movimento de Newton e as idéias termodinâmicas, uma teoria estatística foi desenvolvida de forma a conectar comportamento microscópico com as variáveis macroscópicas emergentes. Dentro do alcance da mecânica estatística de equilíbrio, esta é considerada uma teoria bem estabelecida e bem sucedida. Entretanto, pouco se sabe sobre os processos fora do equilíbrio.

O advento da teoria quântica mudou a abordagem usada na descrição em um nível microscópico e introduziu novas questões sobre como as propriedades de algumas partículas se manifestam em uma teoria estatística, a partir da qual, novas interpretações das leis termodinâmicas emergem. Na verdade, em sistemas quânticos, geralmente, a dinâmica é mais fácil de lidar devido ao costumaz reduzido número de partículas. No entanto, neste contexto as flutuações tornam-se primordiais e devem, portanto, ser incluídas na descrição. Essas flutuações aleatórias, presentes tanto por causa das reduzidas dimensões dos sistemas, quanto pela própria natureza quântica da descrição, também afetam as quantidades termodinâmicas, como trabalho e calor. Um belo exemplo, que envolve conhecimentos interdisciplinares, é o uso de pinças ópticas para dobrar e desdobrar moléculas individuais do RNA [13].

A terminologia *Termodinâmica Quântica* pode ser vista como uma área da física com interesse em descrever aspectos e conceitos termodinâmicos, usando uma abordagem microscópica baseada em mecânica quântica. Por exemplo, estudar as quantidades termodinâmicas (como temperatura, calor, trabalho e entropia), as leis da termodinâmica, máquinas de calor, entre outros assuntos. Este novo campo abre espaço para o envolvimento de muitas áreas de pesquisa, incluindo a física estatística [14], teoria de muitos corpos [15], física mesoscópica [16], fundamentos da física teórica [17, 18] e outras.

Nesta dissertação, pretendemos inicialmente revisitar conceitos básicos da *termodinâmica* – como calor, trabalho, entropia, etc –, assim como suas leis fundamentais, através de uma descrição microscópica *quântica*. Como estas duas abordagens, em princípio, parecem não conversar entre si, consideramos pertinente mostrar, mesmo que brevemente, algumas direções tomadas para se conectar algumas propriedades da descrição quântica com comportamentos termodinâmicos que dela podem emergir. Estes dois tópicos são tratados no próximo capítulo (Cap. 2), que se encerra com outras duas seções. A primeira traz uma ilustração da discussão sobre termodinâmica quântica para um sistema simples; uma partícula confinada em uma caixa unidimensional intransponível. A segunda seção introduz o tema no contexto de máquinas térmicas simples.

Em seguida, no Cap. 3, dedicamos nosso estudo a tópicos pertencentes à área de

óptica quântica, de onde reunimos as ideias para desenvolver nossa contribuição original ao tema dessa dissertação. Em uma primeira seção, apresentamos a teoria básica para se descrever a interação entre luz e matéria. Depois, apresentaremos os resultados publicados na Ref. [19], mostrando que a termodinâmica quântica oferece uma definição consistente para o trabalho realizado por um pulso de um único fóton sobre um átomo de dois níveis. O calor envolvido no processo também é estudado sob o mesmo formalismo.

Uma de nossas principais motivações para os resultados originais derivados no Cap. 4 encontra-se no artigo [19]. Com efeito, revisitamos outro fenômeno óptico bem conhecido, a conversão paramétrica descendente, descrevendo-a de acordo com algumas diretrizes da termodinâmica quântica. Entende-se que tal fenômeno se manifesta quando um fóton (de bombeamento) incide em um cristal não-linear, sendo absorvido e gerando outros dois fótons (sinal e secundário) de energias menores. Em particular, calcularemos o calor e o trabalho realizado pelo fóton incidente sobre o cristal durante este processo, utilizando uma estratégia bastante semelhante àquela da Ref. [19]. Finalmente, no Cap. 4.4, apresentamos nossos comentários finais.

CAPÍTULO 2

Termodinâmica no Ambiente Quântico

Considerada uma área de pesquisa recente e em desenvolvimento, a termodinâmica quântica, no presente momento, sofre de alguns equívocos e confusão, como por exemplo, com relação à conhecida ausência de definições formais de calor e trabalho que possam se aplicar inequivocamente a qualquer descrição de um dado sistema, assunto a ser estudado a seguir, na seção 2.1. Sendo assim, há a necessidade de explicações e esclarecimentos na relação entre a teoria emergente e uma possível, se redutível, teoria subjacente. Caso propriedades emergentes fossem o resultado inexorável da teoria subjacente, poderia-se abandonar esta, uma vez que torna-se redundante. Nessa dissertação, considera-se que a teoria subjacente trata-se da mecânica quântica, enquanto que a termodinâmica tem o papel de teoria emergente. Contudo, é claro que nem todos os sistemas regidos pela mecânica quântica podem ser descritos completamente somente pelas suas características termodinâmicas. Assim, na seção 2.2, discutem-se critérios presentes nos sistemas em que se espera um comportamento termodinâmico. Para encerrar o capítulo, exemplos simples de estudos no presente contexto são apresentados nas seções 2.3 e 2.4.

2.1 Calor, Trabalho e Entropia

Nossa primeira tarefa é abordar, através de uma descrição de mecânica quântica, um dos conceitos mais bem estruturados e frequentemente abordados dentro da termodinâmica; a conservação de energia, expressa através da primeira lei (1.6).

Considere um sistema quântico no estado ρ , sujeito a um Hamiltoniano H . Usando o formalismo matemático de física estatística quântica [20, 21], temos que o valor médio do observável A para o estado definido por sua matriz densidade ρ vale

$$\langle A \rangle = \text{Tr}[\rho A]. \quad (2.1)$$

Sendo assim, para a energia interna U do sistema, ou *energia média*, identificamos

$$U = \text{Tr}[\rho H]. \quad (2.2)$$

Claramente, uma definição realista para este Hamiltoniano é, em geral, uma tarefa possivelmente complicada, dada a elevada complexidade dos sistemas tratados. Ainda, se estiverem acoplados a um ambiente, o fato de se tratar de um sistema aberto torna a definição do Hamiltoniano do sistema ambígua [22], tanto matemática quanto experimentalmente. Em última análise, a escolha do Hamiltoniano atribuído ao sistema deve contar com o conjunto de operações e observáveis que se pode acessar experimentalmente. Em muitas situações de interesse físico, H pode ser identificado como o Hamiltoniano do próprio sistema ou um Hamiltoniano efetivo, que incorpora o efeito do ambiente [23].

Para os nossos propósitos, avaliaremos quando há variação de energia interna do sistema, usando a Eq. (2.2), ou seja, quando o par $(\rho(t); H(t))$ varia no tempo, desde t_0 até t_f . A variação de energia interna média é dada por

$$\Delta U = \text{Tr}[\rho(t_f)H(t_f)] - \text{Tr}[\rho(t_0)H(t_0)]. \quad (2.3)$$

Consideramos, agora, uma mudança infinitesimal da energia interna,

$$dU = d\text{Tr}[\rho(t)H(t)] = \text{Tr}[d\rho(t)H(t)] + \text{Tr}[\rho(t)dH(t)], \quad (2.4)$$

associada a uma evolução temporal genérica do sistema, que leva sua matriz densidade de $\rho \rightarrow \rho + d\rho$, enquanto que o Hamiltoniano varia de $H \rightarrow H + dH$. Uma interpretação possível para a expressão na Eq. (2.4) é que a origem para a mudança de energia do estado ρ pode, neste caso, ser devida tanto à variação dH do Hamiltoniano, induzida pelo experimentador (como, por exemplo, controlando a frequência dos fótons incidentes [19]), quanto pela alteração dinâmica $d\rho$ do estado, devido, inclusive, a um possível acoplamento do sistema com o ambiente [23]. Em busca de tentar conectar noções clássicas com esta descrição quântica, podemos associar a possibilidade de controlar externamente H com a variação dH , identificando o segundo termo do lado direito da equação (LDE) como sendo a quantidade de trabalho realizada pelo experimentador durante a evolução do sistema. O primeiro termo do LDE descreve a mudança interna de energia devido a uma reconfiguração do sistema, ou seja, uma variação da sua matriz densidade. Esta é identificada como uma contribuição de energia sobre a qual o experimentador não tem controle direto, e, por isso, associa-se com a ideia de calor. Nesse sentido, preserva-se a ideia clássica de trabalho e calor ao tratá-los como dois tipos distintos de recursos de energia: o primeiro é totalmente controlável e útil, e o outro não-controlável e desperdiçado. Sendo assim, em um processo infinitesimal, o *calor absorvido pelo sistema* e o *trabalho realizado no sistema* [24, 25, 26] são, portanto, definidos como

$$\delta Q \equiv \text{Tr}[\dot{\rho}(t)H(t)]dt \quad \text{e} \quad \delta W \equiv \text{Tr}[\rho(t)\dot{H}(t)]dt, \quad (2.5)$$

respectivamente. O símbolo δ indica que o calor e o trabalho não são, em geral, diferenciais exatas, assim como mostra a Eq. (1.6), garantindo a noção de que essas quantidades não correspondem a observáveis [27]. Ainda, podemos obter o valor esperado dessas expressões durante um processo contínuo e finito, integrando no intervalo $t \in [t_0, t_f]$ (onde t_0 é o tempo inicial e t_f é o tempo final), obtendo

$$\langle \Delta Q \rangle \equiv \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\dot{\rho}(t)H(t)]dt \quad \text{e} \quad \langle \Delta W \rangle \equiv \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\rho(t)\dot{H}(t)]dt. \quad (2.6)$$

A partir da Eq. (1.6), lembramos que a primeira lei da termodinâmica afirma que a soma do calor médio e do trabalho feito no sistema compõe sua mudança na média de energia. Assim, com as novas definições que fizemos acima utilizando uma abordagem quântica, recuperamos a primeira lei:

$$\langle \delta Q \rangle + \langle \delta W \rangle = \int_{t_0}^{t_f} \frac{d}{dt} \text{Tr}[\rho(t)H(t)]dt = \text{Tr}[\rho(t_f)H(t_f)] - \text{Tr}[\rho(t_0)H(t_0)] = \Delta U. \quad (2.7)$$

É importante notar que, embora a mudança de energia interna dependa apenas dos estados inicial e final e do Hamiltoniano da evolução, calor e trabalho dependem do processo, como comentado anteriormente. Isto é, importa *como* o sistema evoluiu a partir do estado inicial $(\rho(t_0), H(t_0))$ para o estado final $(\rho(t_f), H(t_f))$, reafirmando e reforçando, portanto, que calor e trabalho, para um processo infinitesimal, em geral, não são diferenciais exatas e não correspondem a observáveis, em contraste com a energia média dU [28]. Enfatizamos que existe um grande interesse no assunto, impulsionando pesquisas a fornecer uma caracterização matemática consistente dessas noções, dentro de uma descrição de mecânica quântica [19, 18, 22].

Optar por “separar” a mudança de energia desta maneira é concludente também para permitir uma nova formulação da segunda lei da termodinâmica fundamentada em uma teoria quântica. Tal lei fundamental da física estabelece limites na extração de trabalho de motores térmicos assim como a noção de irreversibilidade na física. Clausius observou, em 1865, que uma nova função de estado, a entropia termodinâmica S_{th} (na qual o sub-índice *th* é usado para diferenciar das outras formulações de entropia que veremos a seguir), é útil para estudar o fluxo de calor para o sistema quando ele interage com banhos a temperatura T [29]. A partir da Eq. (1.8), podemos definir esta entropia através de sua mudança em um processo reversível termodinamicamente,

$$\Delta S_{th} \equiv \int_{rev} \frac{\langle \delta Q \rangle}{T}, \quad (2.8)$$

onde $\langle \delta Q \rangle$ é o calor absorvido pelo sistema ao longo do processo reversível (indicado por *rev*). Observando ainda que qualquer processo cíclico obedece

$$\oint \frac{\langle \delta Q \rangle}{T} \geq 0, \quad (2.9)$$

sendo que a igualdade resulta de processos reversíveis, Clausius formulou uma versão da segunda lei da termodinâmica, conhecida como a desigualdade de Clausius:

$$\int \frac{\langle \delta Q \rangle}{T} \leq \Delta S_{th} \iff \langle Q \rangle \leq T \Delta S_{th}. \quad (2.10)$$

Esta expressão afirma que, em processos irreversíveis, a mudança na entropia de um sistema deve ser maior que a média do calor absorvido pelo sistema durante um processo, dividido pela temperatura [28]. Nesta forma, a desigualdade de Clausius estabelece a existência de um limite superior ao calor absorvido pelo sistema, e a sua validade é estendida, em geral, também para um regime quântico [4, 23, 30, 31].

De maneira equivalente, a última desigualdade também pode se tornar uma declaração do limite superior do trabalho que pode ser extraído em um processo termodinâmico. Para isso, é conveniente retornar à primeira lei, que, para um processo isotérmico, implica em

$$W = \Delta U - \langle Q \rangle = \Delta U - T \Delta S_{th} \equiv \Delta F, \quad (2.11)$$

em que se define uma nova função de estado $F \equiv U - TS_{th}$, a *energia livre*, e a quantidade de trabalho W é o trabalho realizado *sobre* o sistema. Interpreta-se, dada a sua forma, como sendo a energia disponível para a realização de trabalho. Aplicando a desigualdade (2.10), obtemos

$$\langle W_{extraido} \rangle \leq \Delta F, \quad (2.12)$$

onde, agora, é a quantidade de trabalho $W_{extraido}$ é o trabalho extraído, ou seja, o trabalho realizado *pelo* o sistema. Dado que o calor absorvido e o trabalho dependerão das especificidades do processo, existem processos ótimos, termodinamicamente reversíveis, que satisfazem a igualdade [32], como mostrado na Eq. (2.8). Entretanto, surgem alterações da segunda lei e, conseqüentemente, no trabalho ótimo que pode ser extraído de um sistema, quando restrições adicionais são impostas ao controle do sistema que realiza trabalho [33].

Enquanto a primeira lei da termodinâmica é fundamental para qualquer processo, a segunda lei foi originalmente declarada para processos que começam e terminam em equilíbrio. Esta lacuna é preenchida a partir da equação de Jarzynski, uma relação de trabalho para processos fora do equilíbrio que pode ser expressa na forma

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (2.13)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, $\Delta F = F(T, \lambda_i) - F(T, \lambda_f)$ é a variação da energia livre, $F(T, \lambda_i)$ ($F(T, \lambda_f)$) é a energia livre do estado inicial (final) de equilíbrio e $\lambda(t)$ trata-se de uma função pertencente ao Hamiltoniano do sistema responsável por descrever o processo em questão. Note que, $F(T, \lambda_f)$ não é a energia livre do estado **final**, a menos que este também seja de **equilíbrio**, como ilustra a Fig.2.1. Trata-se da energia livre do estado de equilíbrio para o qual o estado final (não necessariamente em equilíbrio) tenderia, caso o deixássemos relaxar até este. Essa expressão tem sido usada para argumentar que a segunda lei também deve

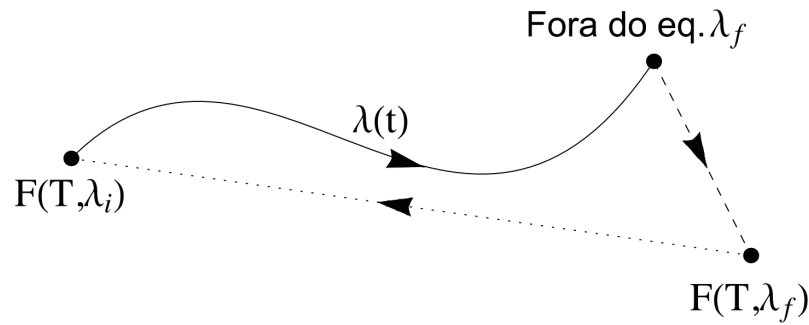


Figura 2.1 – Ilustração de um processo que leva um estado inicial de equilíbrio da energia livre $F(T, \lambda_i)$ a um estado fora do equilíbrio sob o protocolo $\lambda(t)$. A linha tracejada indica que o estado fora do equilíbrio irá alcançar, dado um tempo de relaxação suficientemente longo, um novo estado de equilíbrio $F(T, \lambda_f)$. A linha pontilhada se refere a um possível processo reversível entre os estados de equilíbrio inicial e final.

ser válida para qualquer processo a partir do equilíbrio, à temperatura T , mas terminando em um estado arbitrário fora do equilíbrio [14, 34]. Tendo em vista a operação *média*, que aparece no lado esquerdo da última equação, enfatiza-se que, neste novo contexto, trabalho passa a ser considerado uma variável aleatória.

Assume-se que, geralmente, os conceitos de calor e trabalho são definidos para *processos contínuos*, conectando estados diferentes [14, 35], implicando que suas flutuações estatísticas não podem ser descritas em termos de único sistema observável, isto é, necessita-se de um *ensemble* de sistemas para uma descrição apropriada. Em princípio, uma medida inicial e outra final caracterizaria o processo, fazendo-se necessário o uso de funções de correlação entre dois pontos. Este é um território problemático para a mecânica quântica, uma vez que rastrear diretamente um estado é uma tarefa experimentalmente impossível. Resolver estas questões tem sido o tema de várias publicações, que formularam uma abordagem baseada em trajetórias quânticas [36, 37]. Em contraste, adiantamos que, na nossa contribuição original para o tema, presente nesta dissertação (Cap. 4), nós nos concentramos nos valores médios de calor e trabalho onde a análise é simplificada, mas ainda requer um pensamento cauteloso.

Para encerrar esta seção, apresentamos uma possível formulação para estados de equilíbrio baseada em mecânica estatística quântica. Trata-se do estado de Gibbs, que segue a relação

$$\rho_{th} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}[e^{-\beta H}]} \quad (2.14)$$

Além disso, assume-se que a entropia termodinâmica S_{th} é igual a entropia de informação S , devida à Shannon [38], multiplicada pela constante de Boltzmann k_B . Isto é, $S_{th}(\rho_{th}) = k_B S(\rho_{th})$, que satisfaz o princípio de Boltzmann, mostrado na Eq. (1.14). O estado de Gibbs é frequentemente usado como ponto de partida para estudos de estados de equilíbrio, pois, é o estado que tem a característica de maximizar a entropia sob a condição de uma energia média fixa (energia interna) ou minimizar a energia para uma entropia fixa. Também, neste

caso, a entropia de von Neumann S_{vn} [21] se iguala a entropia de Shannon, $S_{vn} = S$. Muitos pesquisadores na área de termodinâmica quântica assumem que a entropia termodinâmica é naturalmente estendida para estados fora do equilíbrio através da entropia da informação teórica. Por exemplo, esta suposição é feita quando se utiliza a entropia de von Neumann em conexão com a segunda lei da termodinâmica à análise de processos térmicos para realizar o cálculo de eficiências de máquinas térmicas quânticas [32]. A evidência de que esta extensão é apropriada, para certos casos, foi confirmada de várias maneiras, incluindo o trabalho original de Landauer [39]. A validade geral desta extensão, e suas limitações, todavia, permanecem como questões em discussão [40, 41].

2.2 Características de Comportamento Termodinâmico

Apesar de conseguirmos construir expressões quânticas que se associam à primeira e à segunda lei da termodinâmica, o que já é satisfatório, dado que ambas as teorias têm formulações fundamentalmente diferentes, essas não são condições suficientes por si só para determinar se um sistema abordado pode ser considerado ter comportamento termodinâmico ou não.

A termodinâmica é frequentemente introduzida, em primeira instância, a partir de uma estrutura axiomática, com a explicação de como se espera que quantidades termodinâmicas se comportem. Assim, faz-se necessária a formulação de um conjunto de características, as quais devem ser satisfeitas, pelo qual o comportamento termodinâmico pode ser completamente definido. Espera-se que, para tais características termodinâmicas, possam ser encontradas quantidades quânticas análogas dentro de uma descrição microscópica, o que poderia reproduzir resultados conhecidos no limite termodinâmico, como mostram as Eqs. (2.7) e (2.8), por exemplo. Tal conjunto de propriedades, mostrado a seguir, não deve ser considerado único nem irreduzível. A escolha dessas características tem por base quantidades termodinâmicas usualmente observadas em sistemas macroscópicos, as quais espera-se que sejam completas e adequadas para se iniciar uma descrição usando a teoria quântica.

Um conjunto possível de características termodinâmicas que um sistema pode apresentar, do ponto de vista clássico, e que já foram introduzidos no capítulo 1 desta dissertação, são [4]:

- Quantidades Termodinâmicas (entropia, temperatura, energia, pressão, etc.);
- Classes de Variáveis Termodinâmicas (variáveis extensivas e intensivas);
- Equações Fundamentais (relação fundamental, funções de estado);
- Condições micro canônicas (energia fixa) ou condições canônicas (temperatura fixa);

- Potenciais/Campos Termodinâmicos (parâmetros como variáveis conjugadas das funções de estado);

Dado tal conjunto, iremos então para o ambiente microscópico, onde usaremos ferramentas das teorias estatística e quântica, para encontrar condições análogas que possam reconstruir características termodinâmicas. A motivação para se fazer isso é que, se os sistemas quânticos estudados apresentarem aspectos de uma teoria termodinâmica, isso, *a priori*, pode ser um indicativo para a aplicação das definições através do formalismo construído, podendo-se obter resultados interessantes na abordagem do sistema de interesse.

O comportamento termodinâmico é considerado, na estrutura a seguir, emergir gradualmente, conforme o sistema satisfaça as condições propostas. Os sistemas não precisam ser totalmente termodinâmicos ou não-termodinâmicos. Como definimos a termodinâmica como um conjunto de várias propriedades, pode ser que sistemas mostrem apenas alguns dos aspectos da termodinâmica, enquanto faltam com outros. Adicionalmente, não é a intenção desta dissertação entrar em grande detalhes de cálculos de derivações dos itens que serão apontados, mas, sim, mostrar quais são essas características, dando uma explicação essencial de cada uma. *Ergo*, acompanhando a referência [4], apresentamos as condições suficientes para um comportamento termodinâmico em regime quântico:

1. Limite de Acoplamento Fraco

Dado um sistema conjunto isolado, o acoplamento entre os subsistemas que o compõe deve ser tal que o valor esperado da energia de interação entre esses deve ser muito menor que o valor esperado da energia de um subsistema local. Ou seja, para o caso de um sistema conjunto composto de sistema de interesse mais ambiente, temos que

$$\sqrt{\langle H_I^2 \rangle} \ll \langle H_s \rangle, \langle H_a \rangle, \quad (2.15)$$

onde \hat{H}_s e \hat{H}_a são os Hamiltonianos locais do sistema de interesse e do ambiente, respectivamente, e \hat{H}_I é a energia de interação entre os sistemas. Essa relação é uma das principais características para que um sistema exiba qualquer comportamento termodinâmico, dentro dessa descrição. Acoplamento “fraco”, neste contexto, se refere justamente ao valor esperado da energia de interação ser exigido como muito menor que o valor esperado da energia de um subsistema local. A Eq. (2.15) deve ser válida para qualquer estado no qual o sistema conjunto possa evoluir. Sendo assim, nesse caso, o espectro do sistema conjunto tem que estar próximo da convolução dos espectros individuais dos dois subsistemas, isto é, a interação pode ser considerada como apenas uma perturbação que tem um efeito diminuto no espectro de energia [42];

2. Equilíbrio Microcanônico

Dado um sistema isolado, um estado de equilíbrio de máxima entropia (um estado que é diagonal nas autobases de energia local) será alcançado se

$$\sum_B \frac{(\Omega(E_B^a))^2}{N^a(E_B^a)} \ll \sum_A \frac{(\Omega(E_A^s))^2}{N^s(E_A^s)}, \quad (2.16)$$

onde E_A^s (E_B^a) é a energia do nível A (B) do sistema de interesse s (ambiente a), $\Omega(E_A^s)$ e $\Omega(E_B^a)$ são as probabilidades de ocupação do sistema de interesse e ambiente, respectivamente, e $N^s(E_A^s)$ e $N^a(E_B^a)$ os correspondentes graus de degenerescência. Isto significa que um equilíbrio será alcançado, eventualmente, se o sistema ambiente ou ocupar os níveis de energia com graus de degenerescência muito mais elevados do que o sistema de interesse $N^a(E_B^a) \gg N^s(E_A^s)$, ou se a sua distribuição de probabilidade de energia for muito mais ampla, ou seja, contiver mais níveis de energia $\Omega(E_A^s) \gg \Omega(E_B^a)$. O estado de equilíbrio não é totalmente independente do estado inicial, pois depende da distribuição de probabilidade de energia inicial do sistema considerado, o que é esperado, sob condições microcanônicas [43];

3. Equilíbrio de Troca de Energia

Se um sistema está em contato, ou seja, tem interação, com um ambiente onde a troca de energia é permitida, uma distribuição de probabilidade de energia de equilíbrio, $\Omega^d(E_A^s)$ (onde Ω^d é a distribuição dominante de probabilidade de energia), será

alcançada, se

$$N^s(E_A^s)N^a(E - E_A^s) \ll \left(\sum_A N^s(E_A^s)N^a(E - E_A^s) \right). \quad (2.17)$$

Isto significa que há duas possibilidades para a condição da expressão acima ser satisfeita: ou a densidade de estado do sistema de interesse, ou a densidade do estado do ambiente, deve ser alta. Um estado de entropia máxima, consistente com a distribuição de probabilidade de energia de equilíbrio (um estado que é diagonal nas autobases da energia local), só é atingido, no entanto, se ainda

$$\sum_B \frac{(\Omega^d(E_B^a))^2}{N^a(E_B^a)} \ll \sum_A \frac{(\Omega^d(E_A^s))^2}{N^s(E_A^s)}. \quad (2.18)$$

Note que essa expressão é, essencialmente, a mesma condição que temos para um equilíbrio microcanônico na Eq. (2.16), exceto que considera-se as probabilidades de equilíbrio ao invés das probabilidades iniciais do sistema. Um equilíbrio completo que dependa apenas da distribuição de probabilidade de energia inicial do sistema adjunto (sistema e ambiente juntos), $\Omega(E)$, só é então alcançado se, e somente se, o ambiente tiver muito mais graus de liberdade do que o sistema de interesse;

4. Equilíbrio Canônico

Um estado inteiramente em equilíbrio canônico com total independência do estado inicial do sistema de interesse e entropia máxima consistente com a energia média (isto é, distribuição padrão de Boltzmann como na Eq. (2.14)) é alcançado, se, além dos requisitos do Equilíbrio de Troca de Energia, o sistema ambiente tem uma densidade de estado do tipo

$$N^a(E_B^a) \propto e^{\alpha E_B^a} \quad (2.19)$$

na região onde a função $\Omega(E)/N(E)$ assume valores não desprezíveis. É muito provável que isso aconteça se o sistema ambiente consistir de muitos subsistemas que são idênticos e que interagem fracamente. Quanto mais subsistemas houver neste ambiente modular, ou seja, quanto maior os seus graus de liberdade, maior será o intervalo no qual a densidade de estado pode ser bem descrita por uma função exponencial. Sendo assim, neste caso, um comportamento como descrito pelas condições canônicas (sistemas com troca de energia sem troca de matéria) se resulta [43];

5. Temperatura Espectral

Temperatura em um nível microscópico é um tópico delicado para se tratar, já que a noção clássica de temperatura se dá como um parâmetro intensivo do sistema (por exemplo, associar a temperatura com a energia cinética média, pelo teorema de

equipartição de energia). Com isso, vamos tratar a temperatura usual como sendo uma *temperatura espectral*. O inverso da temperatura espectral é definida como

$$\frac{1}{k_B T} \equiv - \left(1 - \frac{\Omega_0 + \Omega_M}{2} \right)^{-1} \sum_{i=1}^M \left(\frac{\Omega_i + \Omega_{i-1}}{2} \right) \frac{\ln \Omega_i - \ln \Omega_{i-1} - (\ln N_i - \ln N_{i-1})}{E_i - E_{i-1}}, \quad (2.20)$$

onde Ω_i é a probabilidade de encontrar o sistema quântico na energia E_i , M é o número do maior nível de energia E_M , enquanto o número do menor nível de energia é escrito como E_0 . Vemos que a temperatura espectral é definida em termos do espectro e da distribuição de probabilidade de energia do sistema naquele instante, tendo as seguintes propriedades: dois sistemas que interagem fracamente tendo atingido uma distribuição de equilíbrio $\Omega^d(E_A^s)$ e $\Omega^d(E_B^a)$ têm a mesma temperatura espectral se qualquer um dos sistemas tiver uma densidade de estado típica para sistemas modulares grandes (agindo como uma espécie de ambiente) e um outro sistema (em geral, muito menor do que o sistema modular) tiver um espectro discreto, ou se ambos os sistemas forem grandes (muitos graus de liberdade) e tiverem espectros que podem ser descritos por densidades de estado contínuas [4]. Em busca de sempre fazer conexões entre as descrições usadas, podemos dizer que esta definição é um análogo quântico para a lei zero da termodinâmica, descrita anteriormente.

Essa igualdade de temperaturas espectrais é totalmente independente do fato das entropias dos sistemas descritos serem quantidades extensivas (aditivas). Este princípio se aplica para o caso no qual o sistema adjunto está em um estado puro, logo, apresenta entropia nula. Quando as entropias locais dos sistemas em equilíbrio forem maiores que zero, as entropias definitivamente não serão mais aditivas.

Além disso, a temperatura espectral tem ainda outra característica. Primeiro, considere um pequeno sistema acoplado a um grande ambiente modular com um parâmetro específico α em equilíbrio, nas mesmas condições estabelecidas de Equilíbrio Canônico. Então, acopla-se algum outro ambiente modular grande com um parâmetro específico α' infinitesimalmente menor (i.e., “infinitesimalmente mais quente”). O sistema começa a decair para um novo estado de equilíbrio. A variação de energia dividida pela variação de entropia neste processo dE/dS é, então, dada exatamente pela temperatura espectral. Ainda, considere um sistema modular grande, cuja distribuição de energia assume valores não desprezíveis apenas em uma região onde sua densidade de estado é descrita por uma função exponencial. Então, permite-se que energia seja transferida para dentro do sistema (“aquecimento”) de tal forma que o máximo global da distribuição de probabilidade de energia mude para outra região, descrita por uma outra função exponencial. Novamente, a quantidade dE/dS será aproximadamente a temperatura espectral. A aproximação será tão melhor quanto maior for a densidade

de estado em todas as regiões. Estas propriedades são o que constitui a temperatura como uma variável conjugada;

6. Pressão Paramétrica

Se o Hamiltoniano $H_s(V)$ para o sistema de interesse s depender de um parâmetro contínuo V , uma pressão paramétrica pode ser definida nas bases deste Hamiltoniano e da sua distribuição de energia instantânea:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \text{Tr}[\rho_s \hat{H}_s] = \sum_i \Omega_i \frac{\partial E_i}{\partial V} \equiv -p, \quad (2.21)$$

onde U é a energia interna do sistema, ρ_s é a densidade de estados do sistema de interesse, E_i é a energia de cada estado do sistema, Ω_i é a distribuição de probabilidade de energia naquele instante, e p é a pressão paramétrica.

Dentro da formulação proposta, a pressão paramétrica tem certas características. Para entender melhor como são estas, exemplificamos: considere que um parâmetro externo V sofra uma variação infinitesimal de tal maneira que essa mudança possa ser executada lentamente em comparação com a taxa na qual coerências da matriz densidade desaparecem (processo de decoerência quântica), devido ao acoplamento fraco do sistema de interesse a um ambiente. Com isso, a razão entre a mudança de energia interna U e a mudança do parâmetro V é definida como a pressão paramétrica instantânea do sistema. Esta é a propriedade da pressão como uma variável conjugada do sistema.

Além do mais, considere dois sistemas A e B em contato de tal forma que o parâmetro V_A do Hamiltoniano do sistema A só possa aumentar se o respectivo parâmetro V_B no sistema B diminuir. Considere tais sistemas serem acoplados fracamente e microcanonicamente a algum ambiente C . Então, o sistema composto (sistemas A , B e ambiente C) só pode ser considerado estar em repouso (estado total de equilíbrio) somente se ambas as pressões paramétricas p dos dois sistemas iniciais forem iguais $p_A = p_B$. Esta é a propriedade da pressão como variável intensiva;

7. Extensividade da Entropia

Se um sistema interage, em condições canônicas, com um ambiente maior, o qual pode ser dividido em dois subsistemas de interação fraca, suas respectivas entropias serão aditivas quando estiverem em equilíbrio. Se, contudo, um sistema estiver em contato microcanônico com algum ambiente maior, de modo que os requisitos da Eq. (2.16) sejam satisfeitos, as entropias dos subsistemas não serão necessariamente aditivas. Em geral, esse só será o caso, se ambos os sistemas apresentarem uma densidade de estado típica de grandes sistemas modulares. Assim, neste caso, a entropia pode ser considerada uma quantidade extensiva.

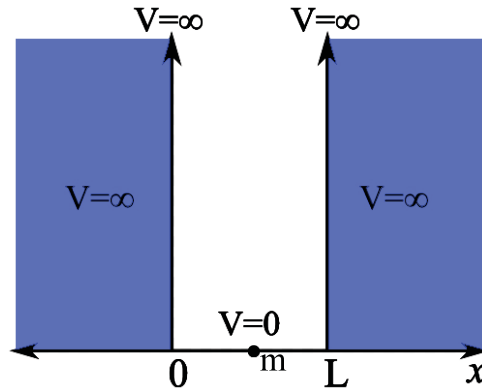


Figura 2.2 – Gráfico do potencial $V(x)$ em função da posição x , que representa uma partícula de massa m confinada a um poço de potencial quadrado infinito, unidimensional, de largura L .

Portanto, se todos os sistemas com os quais se lida forem grandes, no sentido de serem constituídas de muitas subunidades idênticas, e se todos esses sistemas estiverem, pelo menos, acoplados microcanonicamente a algum ambiente ainda maior, a situação resultante mostrará todas as propriedades e características de uma teoria termodinâmica de equilíbrio padrão.

2.3 Processos de uma Máquina de Carnot sob Descrição Quântica

Para ilustrar os princípios que foram introduzidos até o momento, apresentaremos um exemplo baseado em um sistema simples [44], o qual é um exercício padrão na introdução de mecânica quântica. Neste modelo, se pretende analisar dois tipos de processos quânticos – os quais, classicamente, são fundamentais para a construção de uma máquina térmica – aplicados a um sistema de uma partícula confinada em um poço de potencial infinito, e explicar como realizar expansões e compressões quânticas reversíveis. Desta forma, esperamos recuperar noções típicas da termodinâmica, mesmo para este modelo extremamente simples.

• Processos adiabático e isotérmico quânticos

Considere uma partícula de massa m confinada a um poço de potencial quadrado infinito, unidimensional, de largura L , como mostra a Fig. 2.2. A equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) - E\psi(x) = 0, \quad (2.22)$$

onde $\psi(x)$ é a função de onda da partícula projetada no espaço das posições, \hbar é a constante de plank reduzida, e E a energia da partícula. É imposto que $\psi(x)$ satisfaça as condições de contorno $\psi(0) = 0$ e $\psi(L) = 0$. A solução geral para a Eq. (2.22) é

expressa como uma combinação linear de autofunções $\phi_n(x)$:

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x), \quad (2.23)$$

onde os coeficientes a_n satisfazem a condição de normalização

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \quad (2.24)$$

Os autoestados normalizados $\phi_n(x)$ do sistema são

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad (2.25)$$

e seus autovalores E_n correspondentes são

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.26)$$

Suponha, agora, que nesse sistema uma das paredes intransponíveis do poço de potencial, digamos a parede em $x = L$, possa se mover, como acontece com um pistão em um cilindro unidimensional para um sistema termodinâmico clássico. Se esta parede tiver a possibilidade de se mover por uma quantidade infinitesimal dL , de maneira infinitesimalmente lenta, então a função de onda $\psi(x)$, o autoestado $\phi_n(x)$, e os níveis de energia E_n variam infinitesimalmente como funções de L . Como consequência, o valor esperado do Hamiltoniano, que é $E(L) = \langle \psi | H | \psi \rangle$, também pode mudar infinitesimalmente. É possível, assim, definir a força exercida na parede do poço de potencial como a derivada negativa da energia,

$$F = -\frac{dE(L)}{dL}. \quad (2.27)$$

Dada a configuração desse sistema, podemos interpretá-lo como um sistema isolado de uma partícula, e assim descrever a partícula como tendo as propriedades de acoplamento fraco do sistema (nulo, neste caso), de equilíbrio microcanônico e de pressão paramétrica. Sendo assim, é possível dizer que esse sistema exibe característica de um sistema quântico termodinâmico, podendo ser sujeito a aplicações do formalismo de termodinâmica quântica. Com base nisso, define-se dois tipos de processos que são análogos quânticos de processos termodinâmicos clássicos [44]:

– *Processo Adiabático*

Voltando ao terreno clássico, um processo adiabático é um processo em que não há fluxo de calor ou de matéria entre o sistema de interesse e o ambiente interagente. Por exemplo, considere um sistema de um gás em um cilindro com uma das paredes sendo deslocada. Na realização do processo adiabático a

parede se move de tal maneira que o sistema permanece em um estado de equilíbrio em todos os instantes de tempo. Ainda, neste movimento da parede, o gás no cilindro realiza trabalho. Assim, parte da energia interna do gás é convertida em energia mecânica (ou o inverso). Por simplicidade, suponha que o gás no cilindro seja um gás monatômico ideal e unidimensional. A equação de estado para esse sistema é dada pela lei dos gases ideais $PV = Nk_B T$ e a energia interna U do gás é $U = 1/2 Nk_B T$. O trabalho mecânico dW realizado pelo gás por uma expansão infinitesimal dV é dado por $dW = PdV$. Por definição, em uma expansão adiabática $dU + dW = 0$. A solução desta equação diferencial fornece o resultado padrão que caracteriza um processo adiabático:

$$PV^3 = C, \quad (2.28)$$

onde C é uma constante.

Retornando ao problema quântico, assume-se que o estado quântico inicial $\psi(x)$ de uma partícula em um poço de potencial quadrado infinito de largura de L é uma combinação linear de auto-estados, como na Eq. (2.23). Interessados em estabelecer uma conexão entre o gás no cilindro e a partícula no poço, conforme a descrição apresentada para um processo adiabático, nesse caso, a forma do potencial muda conforme a parede se move. Como o sistema permanece em equilíbrio o tempo todo, os valores absolutos dos coeficientes de expansão $|a_n|$ devem permanecer constantes [45]. Ou seja, não espera-se que quaisquer transições entre estados ocorram durante um processo adiabático. No entanto, fica claro a partir das Eqs. (2.26) e (2.25) que, como L muda, os autoestados $\phi_n(x)$ e os autovalores de energia correspondentes E_n variam suavemente como funções de L .

Cada um dos autovalores de energia diminui o seu valor à medida que a parede se move para a direita, ou seja, à medida que L aumenta, o valor esperado do Hamiltoniano será

$$E(L) = \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 E_n(L). \quad (2.29)$$

Com isso, a energia gasta pelo sistema para mover a parede do poço de potencial é dada pelo trabalho mecânico realizado pela força F , que é expressa por [44]

$$F(L) = \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{mL^3}. \quad (2.30)$$

Mesmo que se possa estar interessado em somente observar os resultados dos valores esperados associados a esse sistema, vale lembrar que, durante um processo adiabático, a fase da função de onda da partícula $\psi(x)$ muda, ainda que a partícula permaneça fixa em um determinado autoestado $\phi_{n=j}(x)$, pois,

os autoestados $\phi_n(x)$, assim como os autovalores E_n , também são dependentes de L .

– *Processo isotérmico*

Um processo isotérmico consiste em realizar um processo em que haja variação dos parâmetros do sistema, contudo, o sistema permanece em equilíbrio termodinâmico, com temperatura constante a cada instante de tempo, durante todo o processo. Nessas condições, considerando o exemplo anterior de um gás no cilindro, o sistema está em contato com uma fonte de calor, de modo que a temperatura T do gás no cilindro permaneça fixa durante todo o processo. Conforme a parede se move, que é considerado um dos parâmetros de variação, o sistema realiza trabalho. Note que, como a temperatura do gás permanece constante, a energia interna do gás também permanece constante. Assim, se a equação de estado do gás é dada por $PV = Nk_B T$, então a equação que caracteriza um processo isotérmico é

$$PV = C', \quad (2.31)$$

onde C' é uma constante.

Usando uma descrição apropriada de mecânica quântica, caracteriza-se uma expansão isotérmica de tal maneira que, supondo o estado inicial $\psi(x)$, para o mesmo sistema da Eq. (2.23), na mudança do tamanho do poço de potencial, o valor esperado do Hamiltoniano permanece constante em cada instante de tempo conforme o parâmetro, nesse caso a parede, sofra variação. Isto é análogo ao caso da energia interna $U(E_n)$ do sistema permanecer fixa enquanto as quantidades de calor e trabalho variam afim de satisfazer a primeira lei. O valor esperado do Hamiltoniano é obtido a partir de uma média do *ensemble*, a qual é tomada nas várias cópias do sistema. Um exemplo prático para se alcançar constância do valor esperado do Hamiltoniano é o bombeamento de energia para o sistema, que pode ser realizado usando lasers (o qual também é um sistema de interesse dessa dissertação). Enfim, novamente olhando somente para o valor esperado do sistema e desprezando as fases entre os estados, tem-se que os coeficientes da expansão a_n devem ser alterados de modo a manter

$$E(L) = \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 E_n, \quad (2.32)$$

fixos, enquanto o valor de L aumenta. A força instantânea na parede em função de L é dada pela Eq. (2.30). No entanto, ao contrário do caso adiabático, os coeficientes $|a_n|^2$ na Eq. (2.30) agora não são mais constantes, mas variam como funções de L sujeitos à restrição

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \quad (2.33)$$

Os processos adiabáticos e isotérmicos teóricos que acabamos de mostrar são uma versão quântica simples (no sentido de que há apenas uma única partícula e uma dimensão) dos processos clássicos, que, macroscopicamente, são os ingredientes básicos necessários para se realizar um ciclo de Carnot e, assim, construir uma máquina de Carnot [2]. Tais processos servirão como auxílio para o desenvolvimento da ideia que veremos na próxima seção deste capítulo: uma máquina térmica quântica.

2.4 Máquina Térmica Quântica

O estudo da conversão eficiente de várias formas de energia em energia mecânica tem sido um tópico de interesse há mais de um século. Uma máquina pode ser definida como um sistema físico capaz de suportar processos sem sofrer alterações permanentes (estruturais) [4]. Considera-se uma máquina térmica, também chamada de máquina termodinâmica ou motor térmico, uma máquina que suporte processos envolvendo quantidades termodinâmicas, como mudanças de entropia ou temperatura, realização de trabalho e calor, entre outras grandezas. Para que se possa realizar certos tipos de processos termodinâmicos, usualmente se necessita que a velocidade do processo seja baixa o suficiente para manter o sistema de interesse próximo do equilíbrio em todos os momentos, como já abordado nessa dissertação. Embora utópica – devido a parâmetros não-acessíveis do sistema – classicamente esta condição de proximidade do equilíbrio é fundamental para a noção de estabilidade e universalidade das máquinas térmicas. O estado de equilíbrio real depende dos parâmetros de controle incorporados no Hamiltoniano do sistema. O conceito de reversibilidade, para tal estado de equilíbrio, implica que este permaneça inalterado, se os parâmetros de controle permanecerem constantes, e, a qualquer instante de tempo, o processo pode ser executado para frente (tempos positivos $t > 0$) ou para trás (tempos negativos $t < 0$), pois o estado ainda permanecerá em equilíbrio.

Os motores térmicos quânticos são definidos como máquinas, operando em regime quântico, que convertem calor em formas úteis de trabalho e têm sido uma linha de estudo atraente, recentemente. Motores térmicos quânticos podem ser classificados de várias maneiras. Dinamicamente, os motores térmicos podem ser classificados como aqueles que operam em processos discretos (os motores de dois e quatro tempos) e aqueles que operam como dispositivos contínuos (por exemplo, uma turbina). Esses tipos de motores aparecem tanto no mundo macroscópico, quanto no reino microscópico (quântico). Além disso, motores quânticos contínuos podem ser classificados como aqueles que empregam técnicas de resposta linear [46] e aqueles que empregam técnicas de equação dinâmica [47].

2.4.1 Calor e Trabalho em um Sistema Tripartido

Um motor térmico é um dispositivo que utiliza pelo menos dois banhos em diferentes temperaturas para realizar trabalho [48]. Com essa motivação, construímos o seguinte

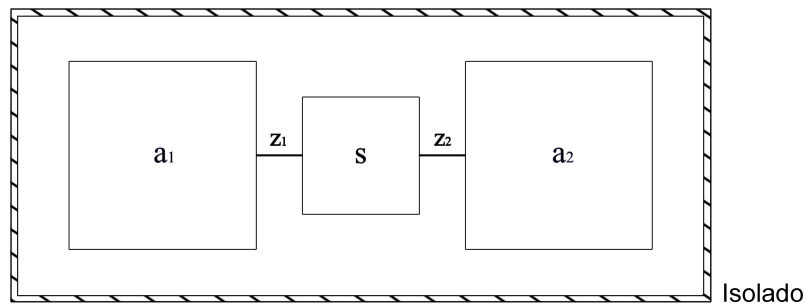


Figura 2.3 – Diagrama de um sistema tripartido, o qual consiste de um sistema de interesse s , a substância de trabalho, acoplado a dois subsistemas ambiente mutuamente desacoplados a_1 e a_2 . Os parâmetros de acoplamento com o sistema s são dados por z_1 para o sistema ambiente a_1 , e z_2 para o sistema ambiente a_2 . Ambos os sistemas ambiente interagem simultaneamente com o sistema de interesse s [4].

formalismo.

Considere um sistema de interesse s , a substância de trabalho, acoplado a dois subsistemas ambiente mutuamente desacoplados entre si a_1 e a_2 , constituindo um sistema tripartido. Os parâmetros de acoplamento com o sistema s são dados por z_1 para o sistema ambiente a_1 , e z_2 para o sistema ambiente a_2 . Esta configuração, ilustrada na Fig. 2.3, pode dar origem a vários cenários físicos, como, por exemplo, o transporte de calor. Impõe-se que o acoplamento entre esses sistemas é dependente apenas de uma variável temporal, de tal maneira que apenas um dos dois sistemas ambiente a_i seja acoplado a s em um dado instante de tempo, através do parâmetro z_i . O sistema total é isolado e sujeito à dinâmica de Schrödinger, uma evolução unitária. A mudança de acoplamento entre os sistemas pode ser controlada de forma que se realize o processo em intervalos de tempo periódicos, conforme ilustração da Fig. 2.4. Se o tempo de interação entre o sistema s e o parâmetro de acoplamento z_i for grande comparado a um tempo de relaxação (intervalo de tempo que o sistema leva para atingir um estado estacionário), e se após os processos o estado final for independente do estado inicial, o sistema s poderia alternar entre dois estados de equilíbrio canônicos. Estes estados (estacionários) se manteriam mesmo após os sistemas serem desacoplados [4], com a condição de permanecerem isolados. Em contrapartida, mudanças súbitas de acoplamento entre z_1 e z_2 , i.e., intervalos curtos de tempo de interação entre os sistemas, comparado com o tempo de relaxação natural, induzirão processos de relaxação durante os quais a entropia local do sistema s não é mais constante.

Dada essa configuração, supondo agora que os sistemas ambientes sejam banhos térmicos, poderíamos interpretar essas mudanças na entropia local do sistema s , durante os processos de acoplamento, como sendo a definição quântica para calor através da Eq. (2.5). Para tal, considera-se que este processo de acoplamento seja tão rápido que altera-se somente a matriz densidade, sem que haja variação no Hamiltoniano do sistema s . No limite de acoplamento fraco (como mostrado na seção 2.2) entre o sistema e o banho, calor está relacionado à entropia através da Eq. (2.10), que pode ser reescrita como $dQ = TdS$, onde dS é a mudança de entropia, podendo essa ser mensurada através da mudança de entropia

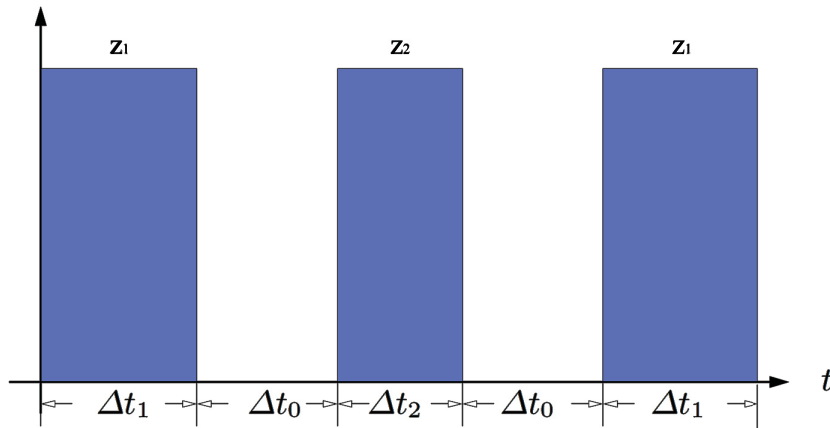


Figura 2.4 – Gráfico do parâmetro de acoplamento z_i em função do tempo t , dado o arranjo da Fig. 2.3, onde cada Δt_i representa um possível intervalo de tempo em que o sistema de interesse s interage com o ambiente a_i , através de um parâmetro de acoplamento z_i [4].

do banho. Enquanto isso, trabalho está relacionado com processos de acoplamento onde a interação permite troca de energia com o banho, sem alterar a entropia do mesmo, como mostra a Eq. (2.5). Nesse caso específico, temos a configuração de um motor térmico, que pode ser exemplificado como: o aumento do número de excitação de um oscilador harmônico quântico; ou aumento do número de fótons para um modo óptico específico.

Pela complexidade matemática de se descrever as múltiplas interações em um sistema de muitas partículas usando uma abordagem de mecânica quântica, em motores de calor quânticos elementares a substância de trabalho é composta de apenas uma única partícula, ou algumas, no máximo. Logo, o sistema de interesse, a substância de trabalho, não pode alcançar um equilíbrio térmico por si só, ou seja, sem um ambiente [49]. Além disso, desconsiderando casos específicos, não é possível atribuir uma equação de estado que estabeleça uma relação entre as quantidades termodinâmicas clássicas, na descrição quântica. No entanto, os motores de calor quânticos satisfazem a segunda lei da termodinâmica e, portanto, também são limitados pelo limite de eficiência de Carnot, que é aquela de um motor reversível, dada pela expressão usual:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (2.34)$$

onde η_{Carnot} é o coeficiente de eficiência, T_c (T_h) é a temperatura fria (quente) do banho térmico [24].

Neste caso, os tempos de trabalho do motor térmico (classicamente, é o tempo de um ciclo característico que um motor de calor leva para que o pistão complete um deslocamento total longo do cilindro, em qualquer direção) são caracterizados pelo contato zero com os banhos térmicos e um Hamiltoniano intrinsecamente dependente do tempo. A evolução unitária gerada por este Hamiltoniano pode mudar a energia do sistema. Por outro lado, a entropia de von Neumann e a pureza permanecem fixas (na evolução unitária), como mostrado na Eq. (2.5). Sendo assim, a variação de energia do sistema, neste caso, constitui

somente de trabalho.

Quando o sistema de interesse, finito, é acoplado a um banho térmico e o Hamiltoniano H é fixado no tempo, o banho pode alterar as populações dos níveis de energia. Ao evoluir o estado ρ , por meio de um operador de evolução unitária U , para um estado estacionário, o sistema atinge um estado passivo (ou seja, $\text{Tr}[\rho H] \leq \text{Tr}[U\rho U^\dagger H]$) o qual se considera, por convenção, o estado de Gibbs, pela característica única de passividade completa [20]. No estado de Gibbs, a matriz densidade não possui coerência na base das autoenergias e a população dos níveis é dada pela Eq. (2.14). Em modelos físicos clássicos, em que o sistema é termalizado por colisões com partículas de banho, uma termalização completa pode ser alcançada em tempo finito [50]. No entanto, é uma condição suficiente, porém não-necessária, que os banhos aproximem o sistema de interesse a um estado de Gibbs para o bom funcionamento do motor. Em particular, a eficiência máxima (por exemplo, em motores Otto) pode ser alcançada sem termalização completa [32]. A potência máxima (trabalho por tempo de ciclo) também está associada à termalização parcial [51]. Lembrando da Eq. (2.5), note que a evolução nesta etapa de termalização não conserva os autovalores da matriz de densidade do sistema e, portanto, não apenas a energia, mas também a entropia, são trocadas com o banho. Por esse motivo que se relaciona a troca de energia, nesse estágio, com calor.

2.4.2 O Motor de Quatro Tempos

De maneira geral, motores que operam num sistema acoplado com dois banhos térmicos categorizam-se em três tipos principais: o motor de dois tempos; o motor de quatro tempos; e o motor contínuo. Nesta dissertação, vamos nos concentrar no estudo apenas do motor de quatro tempos, pois o nosso modelo principal usa uma estrutura semelhante a esta (ver seção 4.3). Além disso, na Ref. [48], mostra-se como estabelecer equivalência entre estes três tipos de motores.

Na denominação de "motor de x tempos" (onde x pode ser dois ou quatro), a palavra "tempo" (na língua inglesa, *stroke*) designa um segmento de tempo em que uma determinada operação ocorre, por exemplo, termalização ou extração de trabalho [48]. Por definição, tempos adjacentes em motores térmicos não agem de maneira independente entre si, ou seja, não comutam entre si. Caso eles comutem, estes podem ser combinados em um único tempo, uma vez que o efeito total gerado por dois tempos pode ser originado aplicando as duas operações simultaneamente.

Cada tempo é um mapa completamente positivo [52] e, portanto, o operador de evolução unitária para um ciclo do motor também é um mapa completamente positivo. A condição de um mapa completamente positivo se faz necessária pois assim garante-se a obtenção de autovalores reais positivos para o operador densidade. Ainda, para que haja extração de trabalho, é crucial que pelo menos dois propagadores temporais do motor não comutem [53].

Como exemplos de motores de quatro tempos, os principais exemplos são os motores de Carnot e de Otto.

- **Máquina de Carnot**

Na descrição de mecânica clássica, a máquina de Carnot é estruturada basicamente em dois conjuntos de tempos que se alternam entre processos adiabáticos e isotérmicos, constituindo o chamado ciclo de Carnot [54]. Temos alguns exemplos do análogo quântico do motor de Carnot, em que uma substância de trabalho pode ser: uma partícula em uma caixa [44]; qubits [55]; átomos de múltiplos níveis [56]; e osciladores harmônicos [57]. É importante notar que, independentemente da descrição usada, para todos os motores desse tipo, a eficiência é estritamente limitada pela eficiência de Carnot [24]. O ciclo de Carnot ideal consiste em alternar processos isotérmicos e adiabáticos, como mostrado na seção 2.3, controlados por uma Hamiltoniana dependente de tempo $H(t)$, e mudanças súbitas nos acoplamentos do ambiente z_1 e z_2 , para o caso de um sistema de dois níveis.

Durante o processo isotérmico, é possível alterar os níveis de ocupação da densidade de estados do sistema de interesse, variando lentamente o espectro do sistema [Eq. (2.5)], enquanto este encontra-se acoplado com uma das partes do ambiente [4]. A baixa velocidade, que é obtida através de sucessivas interações infinitesimais no acoplamento, garante que o sistema esteja sempre em um estado canônico a temperatura constante. A aplicação do processo adiabático pode ser realizada alterando-se lentamente $H(t)$, sem acoplá-lo ao ambiente quântico [Eq. (2.5)], ou seja, em condições microcanônicas. Isso permite manter todos os números de ocupação do sistema constantes, garantindo que não haja variação de entropia.

É importante notar que a ordem que os processos são realizados, ou seja, a sequência de controle, não possui simetria de inversão temporal. De maneira análoga, serão obtidos resultados diferentes na alteração de ordem de operações da máquina.

- **Máquina de Otto**

- **Ciclo de Otto**

O motor quântico de quatro tempos mais simples possível é o motor de Otto para um sistema de dois níveis, o qual tem seus processos ilustrados na Fig. 2.5. Seguindo uma estrutura de um modelo de motor de quatro tempos [48], temos os ambientes quânticos atuando como banhos térmicos. No primeiro tempo, apenas o banho frio é acoplado ao sistema de interesse. Efetivamente, nesta etapa, a ocupação do nível mais alto de energia diminui, enquanto que o nível mais baixo aumenta a sua ocupação. Dessa maneira, por construção, temos que as variações na energia interna estão associadas exclusivamente à troca de calor com o banho frio. No segundo tempo, sistema e banho são desacoplados e expande-se o intervalo entre os níveis

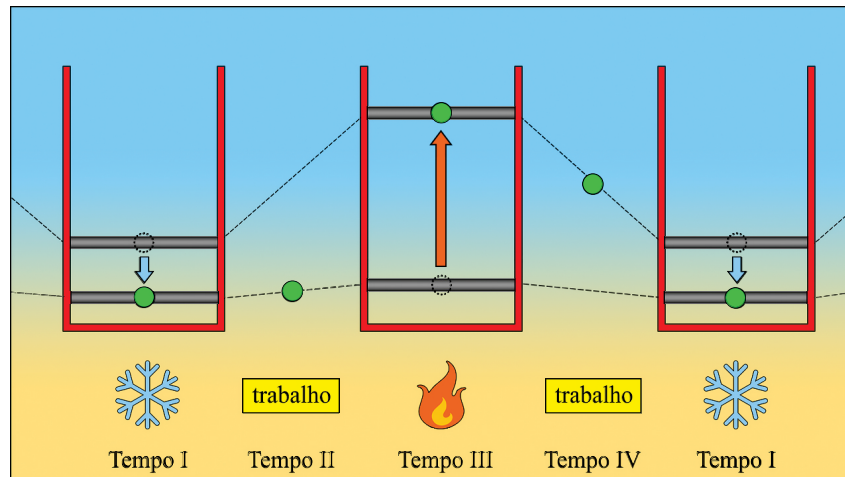


Figura 2.5 – Esquema de um sistema de dois níveis como um motor de quatro tempos. Os tempos I e III representam os processos isocóricos onde o sistema se acopla a banhos térmicos frio (I) e quente (III), e os tempos II e IV representam os processos adiabáticos, onde o sistema se desacopla aos banhos, gerando quantidades de trabalho [48].

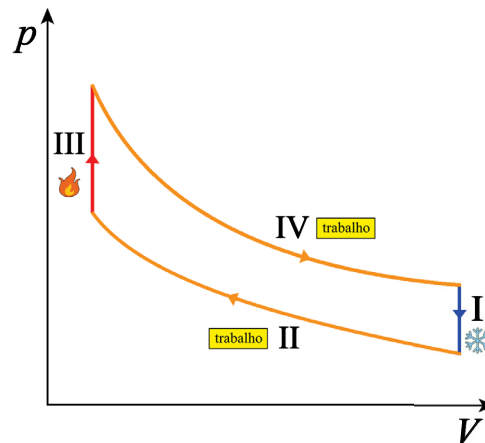


Figura 2.6 – Esquema do sistema de dois níveis como um motor de quatro tempos, como mostrado acima na Fig. 2.5, representado em um gráfico de pressão p por volume V , como um ciclo de Otto.

através de um Hamiltoniano dependente do tempo. Aqui, trabalho é consumido por causa da expansão do espectro de energia. Em seguida, no terceiro tempo, o banho quente é acoplado ao sistema, para inverter o efeito do primeiro passo: ocupação é transferida do nível mais baixo para o mais alto. No quarto tempo, trabalho é produzido, comprimindo os níveis de energia para seus valores iniciais. Existe uma extração líquida de trabalho, uma vez que as populações da matriz densidade nos estágios II e IV são diferentes.

Em motores de diferentes tipos, outras formas mais gerais de evolução unitária podem ser usadas para extrair trabalho. No entanto, esta sequência de protocolos específicos se assemelha à clássica expansão e compressão de motores clássicos. Pela definição de trabalho como sendo a variação de energia durante os estágios de evolução unitária, Eq. (2.6), onde sistema e banho são desacoplados, pode se obter a seguinte relação: $W = W_{\text{II}} + W_{\text{IV}}$, onde W é o trabalho total extraído, e W_{II} e W_{IV} são as

quantidades de trabalho geradas nos tempos II e IV, respectivamente. Aqui, dado que os passos II e IV são adiabáticos, a quantidade de trabalho de cada tempo é dada pela diferença entre os valores esperados de energia inicial e final: $W_{II} = \langle E_3 \rangle - \langle E_2 \rangle$ e $W_{IV} = \langle E_5 \rangle - \langle E_4 \rangle$.

Nesta abordagem, considera-se apenas os valores esperados de energia para caracterizar trabalho realizado. A quantidade medida é o trabalho acumulado ao longo das operações, aferida somente ao final dos processos. Isso pode ser vantajoso quando comparado ao protocolo de duas medições usado em teoremas de flutuação quântica [58], pois, neste caso, a medida inicial eliminaria possíveis coerências da matriz densidade. E essas coerências podem ter um papel decisivo nos fenômenos estudados [48]. As quantidades médias, por sua vez, são obtidas através da média do *ensemble*, ou seja, repetindo a experiência completa diversas vezes. Ainda, o estado interno do motor não é medido.

Em um ciclo, analogamente ao trabalho realizado, o calor transferido do sistema para o banho frio Q_c é dado pela diferença da energia interna do sistema, entre o início e o final do processo: $Q_c = \langle E_2 \rangle - \langle E_1 \rangle$. O mesmo raciocínio vale para o calor transferido do banho quente para o sistema $Q_h = \langle E_4 \rangle - \langle E_3 \rangle$. O sistema evolui para um estado de equilíbrio ao final de um ciclo e a energia média do sistema retorna ao seu valor inicial, satisfazendo $\langle E_5 \rangle = \langle E_1 \rangle$. Com isso, temos que a primeira lei é satisfeita, uma vez que a energia *total* desses processos é conservada, dada por $Q_c + Q_h + W = 0$. Ou seja, não há conservação *instantânea* de energia *interna* do sistema, pois a energia pode ser armazenada temporariamente no campo de interação ou no reservatório de trabalho (um sistema ambiente que consome ou produz trabalho sobre o sistema) [48].

2.4.3 A Equação de Lindblad

Na abordagem tratada aqui, considera-se que o subsistema s , selecionado para investigação, está sujeito à interação com algum ambiente com alto número de graus de liberdade, comparado ao subsistema, e experimentalmente incontrolável. Na verdade, esta trata-se de uma modelagem mais realista, já que modelos isolados devem ser tomados como uma idealização de validade limitada para sistemas clássicos e quânticos.

Os ingredientes necessários para prosseguir a presente formulação, que descreve a dinâmica *exclusiva* de nosso subsistema s , se baseia na suposição de Markovianidade [59] do sistema. Esta é justificada ao se considerar que a interação entre o sistema quântico aberto s e o ambiente seja fraca o suficiente, condição já discutida na seção 2.2 (uma breve introdução sobre evolução temporal de sistemas quânticos abertos é feita no apêndice A). Dessa maneira, pode-se aproximar a dinâmica do subsistema à dinâmica exata de semigrupo dinâmico completamente positivo [60]. Essa dinâmica preserva o traço e

a positividade da matriz densidade do sistema ρ_s , enquanto permite que a matriz densidade varie de outras formas. Com essas condições, pode-se deduzir a equação de Gorini-Kossakowski-Lindblad-Sudarshan, ou também chamada, abreviadamente, de equação de Lindblad [52, 61]. Tais equações podem ser derivadas de várias maneiras [20] e têm a forma geral

$$\frac{d}{dt}\rho_s(t) = -i[H, \rho_s] + \sum_k \left[A_k \rho_s A_k^\dagger - \frac{1}{2} A_k^\dagger A_k \rho_s - \frac{1}{2} \rho_s A_k A_k^\dagger \right], \quad (2.35)$$

onde $[\cdot, \cdot]$ denota a operação de comutação, H é o Hamiltoniano do sistema, e A_k são operadores de Lindblad que descrevem o efeito da interação entre o sistema e o banho (ambiente) no estado do sistema ρ_s . Os operadores A_k dependem da temperatura, tempo de relaxação do banho, acoplamento entre banho e sistema, e também da forma do Hamiltoniano do sistema. Observe que, se um estado inicial $\rho_s(t = 0)$ do sistema de interesse sofrer uma evolução unitária para um estado final $\rho_s(t = \tau)$, a transformação resultante poderá ser capturada por um traço completamente positivo preservando o mapa, que é a condição mostrada na subseção 2.4.2 para o motor de quatro tempos, onde, em um estado estacionário, a energia média do sistema $\langle E \rangle$ retorna ao seu valor inicial após um ciclo.

A partir desse ponto da dissertação, depois deste rápido passeio sobre as bases que estruturam a descrição quântica pra um sistema termodinâmico, passaremos a perseguir nossa contribuição original. Como se trata de uma releitura de um fenômeno de óptica quântica, através deste viés de termodinâmica quântica, no próximo capítulo, estudaremos elementos voltado à descrição da interações entre fótons e átomos.

CAPÍTULO 3

Óptica Quântica

A óptica quântica é um campo de pesquisa que surgiu da necessidade de uma descrição física precisa da natureza da luz. Fazendo uso da teoria quântica, juntamente com a eletromagnética, ela se dedica a investigar os fenômenos envolvendo luz, tratada como um campo quantizado, e sua interação com a matéria. O assunto evoluiu desde os primeiros estudos sobre as propriedades de coerência da radiação como, por exemplo, as teorias estatísticas quânticas do laser [62], nos anos 60, para áreas modernas de estudo envolvendo, por exemplo, a demonstração de emaranhamento quântico, teletransporte quântico, pulsos de laser ultracurtos, conversão paramétrica descendente e assim por diante.

Neste capítulo introduziremos brevemente alguns conceitos bem conhecidos em óptica quântica sobre a interação átomo-campo, para uma melhor compreensão do nosso estudo original, que envolve o fenômeno de conversão paramétrica descendente, apresentado no capítulo 4.

3.1 Abordagem quântica na interação átomo-campo

Um dos interesses mais primordiais da física é entender e descrever como se dá exatamente a interação da luz com a matéria. Uma das maneiras mais simples de se abordar essa situação é usando conhecimentos bem estruturados do eletromagnetismo e de física atômica para descrever as interações átomo-campo. Como ponto de partida, por simplicidade, abordaremos o acoplamento de um átomo de dois níveis com um único modo do campo eletromagnético. A validade de uma descrição de átomos de dois níveis é razoável se os dois níveis atômicos envolvidos são ressonantes ou quase ressonantes com o campo atuante, enquanto todos os outros níveis são altamente dessintonizados [63]. Desta maneira, e utilizando certas aproximações realista, é possível reduzir o problema a uma forma que pode ser resolvida exatamente, resultando na identificação de características essenciais da

interação átomo-campo. Usando uma descrição quantizada do campo de radiação, a partir da teoria quântica, é possível explicar fenômenos observados experimentalmente, como a emissão espontânea (decaimento padrão entre níveis reais de energia), considerando a interação do átomo com os modos de vácuo do universo.

Portanto, dada essa aproximação, a interação de um campo de radiação \mathbf{E} com um átomo de um único elétron pode ser descrita pelo Hamiltoniano seguinte, na aproximação de dipolo:

$$H = H_A + H_F - e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

onde H_A é o Hamiltoniano do átomo de um único elétron, H_F é o Hamiltoniano do campo de radiação e \mathbf{r} é o vetor de posição do elétron em relação à sua posição quando não há campo externo. Na aproximação de dipolo, o campo é considerado uniforme sobre todo o átomo.

O Hamiltoniano H_F é dado em termos dos operadores de criação $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ e aniquilação $a_{\mathbf{k}}$ de cada modo \mathbf{k} , como

$$H_F = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad (3.2)$$

enquanto o Hamiltoniano H_A é expresso em termos dos operadores de transição

$$\sigma_{ij} = |i\rangle \langle j|. \quad (3.3)$$

O conjunto completo de autoestados de energia atômica constitui uma base $\{|i\rangle\}$, ou seja, $\sum_i |i\rangle \langle i| = \mathbf{1}$. Logo, da equação de autovalor $H_A |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle$, temos que

$$H_A = \sum_i \epsilon_i |i\rangle \langle i| = \sum_i \epsilon_i \sigma_{ii}. \quad (3.4)$$

Ainda, o termo $e \mathbf{r}$ é reescrito como

$$e \mathbf{r} = \sum_{i,j} e |i\rangle \langle i| \mathbf{r} |j\rangle \langle j| = \sum_{i,j} \vec{\zeta}_{ij} \sigma_{ij}, \quad (3.5)$$

onde $\vec{\zeta}_{ij} \equiv e \langle i| \mathbf{r} |j\rangle$ é um elemento da matriz de transição de dipolo elétrico [63]. O campo elétrico \mathbf{E} é avaliado, na aproximação de dipolo, na posição atômica \mathbf{r}_0 . Sua forma quantizada em termos dos operadores de criação e destruição é escrita como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0} + H.c., \quad (3.6)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}$ é o versor que indica a polarização no modo \mathbf{k} , $\omega_{\mathbf{k}}$ é a sua frequência angular de oscilação e $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ é a amplitude do campo,

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = (\hbar \omega_{\mathbf{k}} / 2\epsilon_0 V)^{1/2}, \quad (3.7)$$

que tem dimensão do campo elétrico e está relacionada com a expansão dos modos do campo em uma cavidade ressonante de volume V [63]. As bases de polarização linear e os

vetores unitários de polarização são adotados como reais, por simplicidade. Dessa forma, segue que, adotando a posição do átomo na origem do sistema de coordenadas e voltando para a representação de Schrödinger,

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^{\dagger}). \quad (3.8)$$

Assim, combinando as Eqs. (3.2), (3.4), (3.5) e (3.8) no Hamiltoniano total (3.1), e desprezando o termo de energia de ponto zero de H_F , temos

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_i \epsilon_i \sigma_{ii} + \hbar \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}^{ij} \sigma_{ij} (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^{\dagger}), \quad (3.9)$$

onde, assumindo que ζ_{ij} seja real, por simplicidade,

$$g_{\mathbf{k}}^{ij} = -\frac{\zeta_{ij} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\hbar}. \quad (3.10)$$

Para o caso de um átomo de dois níveis a e b , é possível reescrever a Eq.(3.9) usando a notação de matrizes de Pauli [63], obtendo

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \hbar \omega_{ab} \sigma_z + \hbar \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} (\sigma_+ a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \sigma_-), \quad (3.11)$$

onde assume-se que $g_{\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}^{ab} = g_{\mathbf{k}}^{ba}$, e $\omega_{ab} = \omega_a - \omega_b$ é a frequência associada a energia de transição $\hbar \omega_{ab}$ de um estado a para um estado b , e

$$\sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Na Eq. (3.11), o termo $a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \sigma_-$ descreve o processo no qual o átomo é levado de um estado superior para um estado inferior de energia dando origem a criação de fóton no modo \mathbf{k} . Já o termo $\sigma_+ a_{\mathbf{k}}$ se trata do processo oposto, aniquilando um fóton para a excitação do elétron. Note que ambos os processos obedecem o princípio de conservação de energia; os termos que não conservam energia foram desprezados, o que corresponde à aproximação de onda girante [64]. O Hamiltoniano total do sistema nessa forma, descrevendo a interação de um único átomo de dois níveis com um campo multimodo, é o ponto de partida de muitos cálculos no campo da óptica quântica e também para o nosso modelo principal neste trabalho.

3.2 Trabalho quântico de um único fóton

Para relacionar os conceitos da óptica quântica com os fundamentos da termodinâmica, analisaremos um exemplo, baseado no artigo [19], que conecta bem as duas áreas da física. Um de seus objetivos é calcular o calor envolvido no processo, e o trabalho realizado por um único fóton em um átomo de dois níveis.

Primeiro, assume-se um estado global do sistema átomo-campo de uma única excitação como

$$|\xi(t)\rangle = \psi(t)|e,0\rangle + \sum_{\omega} \phi_{\omega}(t)a_{\omega}^{\dagger}|g,0\rangle, \quad (3.13)$$

onde $|e,0\rangle = |e\rangle \otimes |0\rangle$ ($|g,0\rangle = |g\rangle \otimes |0\rangle$) é o produto tensorial entre o estado excitado (fundamental) do átomo e o estado de vácuo do campo. No lado direito da equação, temos o primeiro termo associado ao estado excitado do sistema de dois níveis e a ausência de um fóton, enquanto, no segundo termo, temos o estado fundamental do sistema de dois níveis e a presença de um único fóton. No primeiro termo, $\psi(t)$ é a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema de dois níveis em um estado excitado $|e\rangle$, com o campo do fóton nulo. No segundo termo, $\phi_{\omega}(t)$ é a amplitude de probabilidade para a ocupação de cada modo, a qual está inicialmente normalizada tal que $\sum_{\omega} |\phi_{\omega}(0)|^2 = 1$. Ainda, $|0\rangle$ representa o produto tensorial dos estados de vácuo do campo em cada um dos modos de frequência ω , isto é, $|0\rangle = \prod_{\omega} 0_{\omega}$, e a_{ω}^{\dagger} é o operador de criação de um fóton no modo de frequência ω . Admite-se que

$$\sum_{\omega} a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega}|1\rangle \equiv \sum_{\omega} a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} \sum_{\omega'} \phi_{\omega'}(t)a_{\omega'}^{\dagger}|0\rangle = 1|1\rangle,$$

implicando que a superposição $\sum_{\omega} \phi_{\omega}(t)a_{\omega}^{\dagger}|0\rangle \equiv |1\rangle$ representa um pulso eletromagnético contendo exatamente uma única excitação.

A motivação para usar uma abordagem termodinâmica em um modelo como esse é que, usando apenas conceitos do eletromagnetismo e mecânica quântica, o valor esperado do momento de dipolo quântico, para um átomo interagente com um pulso de um único fóton, é igual a zero, ou seja,

$$\langle \hat{d}(t) \rangle = \langle \xi(t) | \hat{d} | \xi(t) \rangle = 0, \quad (3.14)$$

onde $\hat{d} = d_{eg}(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|)$, implicando que o campo *não realiza trabalho* algum sobre o dipolo, o que entra em conflito com o que se espera do sistema. Para entender este resultado, note que a teoria eletromagnética prevê que o campo elétrico clássico dependente do tempo $E(t)$ realiza trabalho W em um momento de dipolo clássico d a uma taxa

$$\dot{W}_c = E(t)\dot{d}(t). \quad (3.15)$$

Quando esse campo elétrico clássico é assumido como aquele de um laser realizando trabalho em um átomo, utilizando uma descrição quântica do sistema, temos que

$$\dot{W}_q = E(t)\langle \partial_t \hat{d}(t) \rangle. \quad (3.16)$$

Desta forma, como $\langle \hat{d}(t) \rangle = 0$, conforme mostrado na Eq.(3.14), $\dot{W} = 0$.

Afim de contornar este problema e resgatar a dinâmica dessa descrição, é sugerida, então, uma outra definição mais adequada para a quantidade de trabalho realizada pelo fóton sobre o sistema. Para isso, utiliza-se a relação de trabalho quântico mostrado na

Eq.(2.6), que, combinada com uma abordagem de sistemas quânticos abertos fora de equilíbrio, se mostra capaz de uma descrição completa da situação, usando um modelo totalmente quântico.

Lembramos que o estado quântico presente na Eq. (2.6) é o estado reduzido do sistema de dois níveis

$$\rho_s(t) = \text{Tr}_{\text{campo}}[\rho] = \text{Tr}_{\text{campo}}[|\zeta(t)\rangle\langle\zeta(t)|], \quad (3.17)$$

cujas dinâmicas é bem definida. Ou seja, $\psi(t)$ e $\phi_\omega(t)$ podem ser calculados a partir do conhecimento das condições iniciais $\psi(0)$ e $\phi_\omega(0)$, uma vez que $|\zeta(t)\rangle$ evolui segundo a equação de Schrödinger, para o Hamiltoniano total

$$H = \hbar\omega_0\sigma_+\sigma_- + \sum_{\omega} \hbar\omega a_{\omega}^{\dagger}a_{\omega} - i\hbar g \sum_{\omega} (a_{\omega}\sigma_+ - a_{\omega}^{\dagger}\sigma_-) \quad (3.18)$$

discutido na seção anterior [veja a Eq. (3.11)]. Isto significa que o estado global permanece puro ao longo de toda a evolução unitária temporal, conservando o número total de excitações no sistema. Por outro lado, note que a forma do Hamiltoniano a ser inserido na Eq. (2.6) *não é conhecida* de maneira direta. Ou seja, é importante notar que o Hamiltoniano a ser inserido nessa equação para o trabalho quântico não é o mesmo Hamiltoniano dado pela Eq. (3.18), mas, sim, é um Hamiltoniano *efetivo* sentido pelo sistema de dois níveis.

Sendo assim, no artigo [19], é sugerido o uso da equação mestra, também conhecida como equação de Lindblad [65],

$$\partial_t \rho_s(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_s(t), \rho_s(t)] + \mathcal{L}_t [\rho_s(t)], \quad (3.19)$$

para encontrar o Hamiltoniano apropriado que descreva a dinâmica do sistema, uma vez que o lado esquerdo da equação acima está totalmente resolvido, dada a solução da equação de Schrödinger para $|\zeta(t)\rangle$. Com isso, identifica-se que o Hamiltoniano do sistema de dois níveis $H_s(t)$ tem a forma

$$H_s(t) = \hbar\omega_s(t)\sigma_+\sigma_-, \quad (3.20)$$

onde $\omega_s(t)$ é a frequência dependente do tempo induzida pelo campo incidente e $\sigma_+ = \sigma_-^{\dagger} = |e\rangle\langle g|$. Ainda, a parte não-unitária de (3.19) é dada pela atuação do operador Lindblad na matriz densidade reduzida,

$$\mathcal{L}_t [\rho_s(t)] = \Gamma(t) \left(\sigma_- \rho_s(t) \sigma_+ - \frac{1}{2} \{ \sigma_+ \sigma_-, \rho_s(t) \} \right), \quad (3.21)$$

onde $\{\cdot, \cdot\}$ é o anti-comutador, e $\Gamma(t)$ é a taxa de decaimento dependente do tempo induzida pelo pulso quantizado. Uma taxa de decaimento negativa $\Gamma(t) < 0$ é uma expressão da não-Markovianidade da dinâmica do sistema de dois níveis, induzida pelo pacote de um único fóton [66]. Enfim, ao se inserir as duas últimas equações em (3.19), conclui-se que $H_s(t)$ é resolvido quando $\omega_s(t) = -\text{Im}[\dot{\psi}(t)/\psi(t)]$. Além disso, encontra-se $\Gamma(t) = -\text{Re}[\dot{\psi}(t)/\psi(t)]$.

Segundo a Eq. (2.6), agora podemos identificar o trabalho quântico realizado pelo pulso de fóton único, sobre o dipolo, como

$$\begin{aligned} W &\equiv \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\rho_s(t) \partial_t H_s(t)] dt \\ &= \hbar \int_{t_0}^{t_f} |\psi(t)|^2 (\partial_t \omega_s(t)) dt, \end{aligned} \quad (3.22)$$

enquanto que o calor envolvido no processo é dado por

$$\begin{aligned} Q &\equiv \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\partial_t \rho_s(t) H_s(t)] dt \\ &= \hbar \int_{t_0}^{t_f} (\partial_t |\psi(t)|^2) \omega_s(t) dt. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Este resultado deixa claro que a origem física do trabalho está na dependência temporal de $\omega_s(t)$, ou seja, no deslocamento da separação das linhas espectrais devido à presença de um campo elétrico externo (efeito Stark) [67]. O calor generalizado, nessa forma, depende essencialmente da variação da probabilidade de excitação do sistema de dois níveis $|\psi(t)|^2$, por meio da absorção e emissão de fótons. Estas formas gerais de trabalho quântico e calor quântico, nas Eqs. (3.22) e (3.23), mostram que é possível estabelecer uma relação entre $\omega_s(t)$ e o valor esperado da energia de interação do átomo-campo através da amplitude do estado excitado $\psi(t)$, sendo esta a principal grandeza a ser avaliada.

Para uma melhor compreensão do estudo realizado no capítulo seguinte, gostaríamos de enfatizar a estratégia apresentada aqui para avaliar trabalho e calor envolvidos neste exemplo simples de óptica quântica. A partir do *ansatz* (3.13) e da definição de um Hamiltoniano total, a dinâmica do (vetor de) estado total $|\zeta(t)\rangle$ é formalmente resolvida, conhecidas as condições iniciais. Porém, para fazer uso da Eq. (2.6), embora o estado reduzido ρ_s possa ser obtido de maneira simples, o Hamiltoniano do sistema H_s não tem uma forma bem estabelecida. Para resolvê-lo, apela-se para equação mestra que descreve a dinâmica do estado reduzido, que, através de hipóteses simples, nos informa sobre qual H_s é consistente com o problema. Finalmente, conhecidas as formas para ρ_s e H_s , a Eq. (2.6) pode ser usada para calcular trabalho e calor.

CAPÍTULO 4

Conversão Paramétrica Descendente

Neste capítulo finalmente apresentamos nossa contribuição original para o tema desta dissertação: descreveremos aqui aspectos da conversão paramétrica descendente sob o ponto de vista da termodinâmica quântica. A seguir, primeiro explicamos o fenômeno tanto na sua versão espontânea quanto na estimulada. Então, definimos quais aspectos serão tratados através da nova abordagem, e, enfim, desenvolvemos o modelo usado para o cálculo.

4.1 Conversão Paramétrica Descendente Espontânea

Óptica não-linear é a área de física que se dedica em estudar e descrever fenômenos que acontecem devido à modificação das propriedades ópticas de um sistema material interagindo com a luz em altas intensidades. Em geral, considera-se que o início do campo da óptica não-linear foi através da descoberta do processo de geração de segundos harmônicos realizado por Franken [68], processo no qual dois fótons com a mesma frequência ω interagem com um sistema material não-linear, e são combinados de modo a gerar um novo fóton com o dobro da energia $2\hbar\omega$ dos fótons iniciais. A terminologia usada para designar “não-linearidade” se dá pela “resposta” (efeito decorrente após a interação) de um sistema material a um campo óptico aplicado, a qual depende dos termos de ordem superior associados a intensidade do campo óptico. Um exemplo deste fenômeno é a própria geração de segundo harmônico, que pode ser entendida como a resposta da interação de um campo intenso com a matéria, que escala quadraticamente com a intensidade do campo óptico aplicado. Sendo assim, a intensidade da luz gerada, a partir segundo harmônico, tem magnitudes que tendem a aumentar com o quadrado do campo eletromagnético aplicado [69].

O fenômeno óptico de fótons incidentes sobre um cristal não-linear decaindo espontanea-

mente em um par de fótons é chamado de *Conversão Paramétrica Descendente Espontânea* (abreviado aqui por SPDC, do inglês *Spontaneous Parametric Down-Conversion*). Este é um efeito óptico não-linear que usualmente é compreendido teoricamente quando modela-se a polarização do cristal por meio de uma susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, ou seja, quando assume-se que ela depende do quadrado do campo elétrico presente. O fenômeno tem sido altamente utilizado para investigar experimentalmente os aspectos fundamentais da mecânica quântica, especialmente para a produção de pares de fótons emaranhados [70], assim como analisar a validação dos resultados teóricos da termodinâmica quântica [71]. Na SPDC, o fóton incidente é frequentemente chamado de “fóton de bombeamento” (em inglês, *pump*), enquanto os fótons de saída são chamados de “sinal” e “intermediário” (em inglês, *signal* e *idler*, respectivamente). O fenômeno é chamado espontâneo pois não há um canal auxiliar ou campo intermediário para estimular o processo – o que veremos mais adiante –, os fótons são gerados espontaneamente dentro do sistema material. A palavra “paramétrica” quer dizer que há dependência dos campos elétricos (e não apenas de suas intensidades), implicando que existe uma relação de fase entre os campos de entrada e saída. E a palavra “descendente” refere-se ao fato de que os campos do sinal e intermediário sempre possuem uma frequência menor que a do bombeamento [72]. A divisão dos fótons de bombeamento em pares de fótons ocorre de acordo com as leis de conservação, ou seja, com energias e momentos combinados iguais à energia e ao momento do fóton original (veja a Fig. 4.2). Estas leis de conservação são dadas por

$$\begin{aligned}\omega_p &= \omega_s + \omega_i, \\ \mathbf{k}_p &= \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i,\end{aligned}\tag{4.1}$$

onde ω_p , \mathbf{k}_p , ω_s , \mathbf{k}_s , ω_i e \mathbf{k}_i são as frequências e vetores de onda dos fótons de bombeamento, sinal e intermediário, respectivamente. A segunda expressão também é conhecida como ajuste de fase.

Para que o fenômeno seja observado, como o índice de refração depende da frequência, apenas certos tripletos de frequências serão combinados de maneira que as conservações de energia e momento sejam alcançadas simultaneamente. A intensidade dos campos convertidos é determinada pelas condições de correspondência de fase, que é usualmente obtida usando materiais não-lineares birrefringentes, os quais tem índice de refração que variam com a polarização, e dependem da espessura do cristal e da direção de propagação. Como resultado disto, diferentes tipos de SPDC são categorizados pelas polarizações do fóton de entrada e dos dois fótons de saída dentro de um cristal uniaxial. Se os fótons sinal e intermediário compartilharem a mesma polarização entre si, assim como o fóton de bombeamento, ele será considerado Tipo-0; Se os fótons sinal e intermediário compartilharem a mesma polarização entre si, mas forem ortogonais à polarização do bombeamento, ele será SPDC do Tipo-I; E, se os fótons sinal e intermediário tiverem polarizações perpendiculares entre si, ele é considerado uma SPDC do Tipo-II [69]. Os

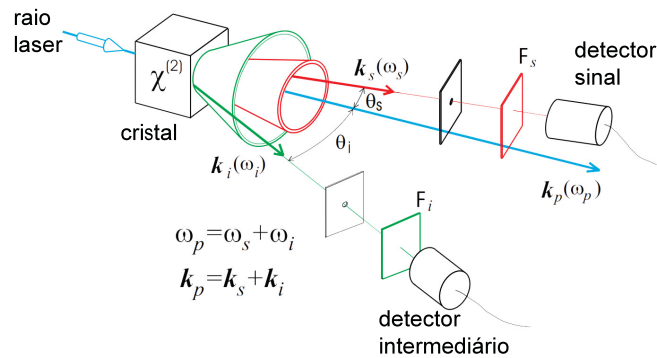


Figura 4.1 – Montagem típica para observação da conversão paramétrica descendente espontânea: Um fóton de um feixe de laser excita um meio não-linear (geralmente um cristal) a um nível virtual, que decai espontaneamente através de inúmeras maneiras: retornando diretamente ao nível original, um fóton idêntico ao do laser é criado; retornando indiretamente, passando por um nível intermediário, um par de fótons é gerado. No segundo caso, a energia resultante destes fótons se iguala à energia do fóton de bombeamento, $\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_i$. Fótons das mais variadas cores (comprimentos de onda) podem ser obtidos, a depender do nível intermediário utilizado. Os pares de fótons gerados têm direções de propagação dadas pela conservação do momento linear, $\hbar\mathbf{k}_p = \hbar\mathbf{k}_s + \hbar\mathbf{k}_i$. F designa um filtro de interferência óptica, que tem o papel de selecionar determinadas polarizações [73]. A posição dos detetores seleciona quais pares produzidos são observados.

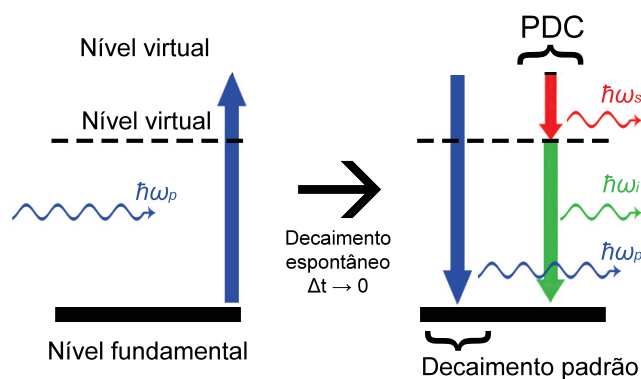


Figura 4.2 – Conversão paramétrica descendente espontânea: Um fóton de um feixe de laser excita um meio não-linear (geralmente um cristal) a um nível virtual que decai espontaneamente. Dois processos possíveis são ilustrados: um fóton idêntico ao do laser é criado e um par de fótons é criado (SPDC). A energia do par de fótons somada é a mesma energia do fóton de laser ($\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_i \rightarrow$ conservação de energia). Fótons de várias cores (comprimentos de onda) podem ser obtidos dependendo da localização do nível virtual.

possíveis caminhos dos fótons de saída, ilustrados na Fig. 4.1, são determinados pelas leis de conservação e restritos pela polarização.

A correlação entre estados de polarização de fótons convertidos descendentemente torna possível a produção de fótons emaranhados por polarização. O emaranhamento é o fenômeno quântico em que o estado de um sistema de duas, ou mais, partículas não é determinado apenas pelos estados das partículas individuais. Isto só ocorre quando as partículas do sistema estão em uma superposição quântica de estados e compartilham uma correlação. Se dois fótons estão correlacionados em suas polarizações, medir o estado de polarização de um determina o estado do outro, sem ter que medi-lo. O efeito de SPDC se mostra adequado para produzir fótons correlacionados e em superposição [74].

De certa forma, estaremos interessados em investigar os efeitos resultantes de uma suscetibilidade óptica não-linear em segunda ordem $\chi^{(2)}$. Entretanto, não avançaremos com este formalismo aqui porque uma outra abordagem será verdadeiramente útil, ao contrário desta. Explicamos. Conforme apresentamos logo acima, note que toda a influência da matéria sobre a conversão paramétrica descendente está exclusivamente contida no conceito fenomenológico de susceptibilidade. Como pretendemos descrever o estado do material na observação deste fenômeno, não é possível nos contentar com a presente descrição. Como veremos a seguir, variáveis associadas à matéria serão levadas em consideração e aparecerão explicitamente na teoria.

4.2 Conversão Paramétrica Descendente Estimulada

No processo de conversão paramétrica descendente estimulada, um laser auxiliar com mesmas propriedades ópticas dos fótons intermediários também incide no cristal, alinhado com a direção de detecção destes fótons (veja a Fig. 4.3). Como resultado desta modificação na montagem experimental, produz-se um aumento substancial no número de pares de fótons criados. Tipicamente, um laser auxiliar de alguns milliwatts aumentaria a taxa de emissão destes fótons em 100 vezes, comparado com a emissão espontânea [75]. Mais adiante, mostraremos nos nossos cálculos como entender o aparecimento de tal efeito.

A partir de agora, pretendemos reinterpretar a conversão paramétrica descendente estimulada via termodinâmica quântica. Assim como o trabalho discutido na seção 3.2, interpretaremos o grau de liberdade interno do cristal como uma substância termodinâmica que pode realizar trabalho a partir da interação com o campo externo aplicado. Em particular, a seguinte interpretação de máquina térmica poderia funcionar neste caso. O efeito de um fóton de bombeamento na sua função de excitar o cristal poderia ser interpretado como sendo causado pelo acoplamento do cristal com um reservatório quente. Em seguida, o decaimento do cristal para o nível de energia intermediário e a concomitante emissão do fóton sinal poderiam se associar com a realização de trabalho pelo sistema. Finalmente, o papel do laser auxiliar seria equivalente ao de um reservatório frio, ajudando a direcionar a

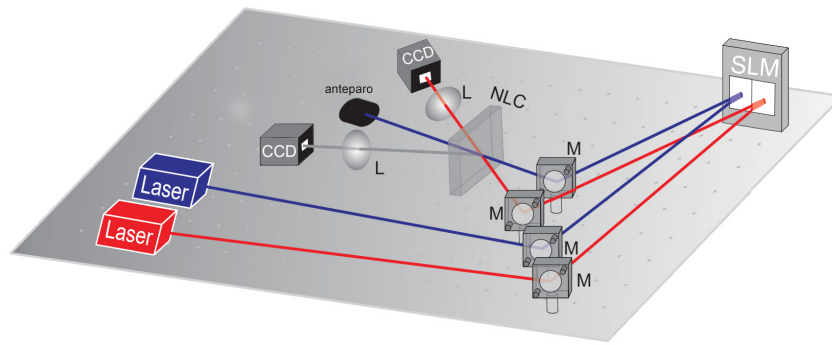


Figura 4.3 – Uma configuração típica usada para um experimento de conversão paramétrica descendente estimulada. Além do laser de bombeamento (azul) incidindo sobre o cristal não-linear (NLC), um laser auxiliar (vermelho) também incide no material, os quais passam por um modulador espacial de luz (SLM). Este possui propriedades ópticas idênticas às dos fótons intermediários, sendo inclusive alinhado na mesma direção de seus detectores. A presença deste laser auxiliar aumenta a taxa de criação de pares de fótons sinal e intermediário, em comparação com a conversão espontânea [75]. Ainda, M é o aparato refletor, L é o filtro de polarização e CCD são as câmeras de dispositivo de carga acoplada como detectores.

emissão do fóton sinal, mas representando um descarte de energia através da emissão do fóton intermediário.

Aqui, não demonstraremos que esta nova abordagem pode ser de fato aplicada, porque não alcançamos resultados suficientes para isso. Entretanto, daremos um primeiro passo nesta direção. Avaliaremos, no processo de conversão paramétrica descendente estimulada, o trabalho realizado pela luz sobre o cristal e o calor envolvido. A estratégia, como já comentamos, é parecida com aquela discutida na seção 3.2. Primeiro mostraremos como obter a dinâmica do estado total (campo e cristal), para um modelo simples de interação e condições iniciais consistentes com a realização experimental do fenômeno. Em seguida, o estado reduzido que descreve o grau de liberdade do cristal pode ser diretamente alcançado e, amparados por uma equação mestra para este estado reduzido, definiremos o Hamiltoniano efetivo sentido pelo cristal. A partir disto, as relações de trabalho e calor podem ser formalmente apresentadas.

4.3 Dinâmica quântica

Com todos os conceitos e definições quânticos, termodinâmicos e ópticos necessários para modelar o sistema proposto, nosso ponto de partida é o próprio experimento de conversão paramétrica descendente, o qual voltamos a ilustrar com uma configuração simplificada na Fig. 4.4. Primeiramente, usaremos o processo de conversão paramétrica descendente estimulada, e não sua versão espontânea, para a descrição do modelo, pois será claro, mais adiante neste capítulo, que esta desempenha um papel importante para destacar o efeito não-linear em si. Além disso, sabe-se que, como tem sido feito há anos, os estudos deste fenômeno têm, geralmente, a descrição do fóton como elemento principal deste efeito, afinal é a parte diretamente acessível em um experimento. Nosso objetivo

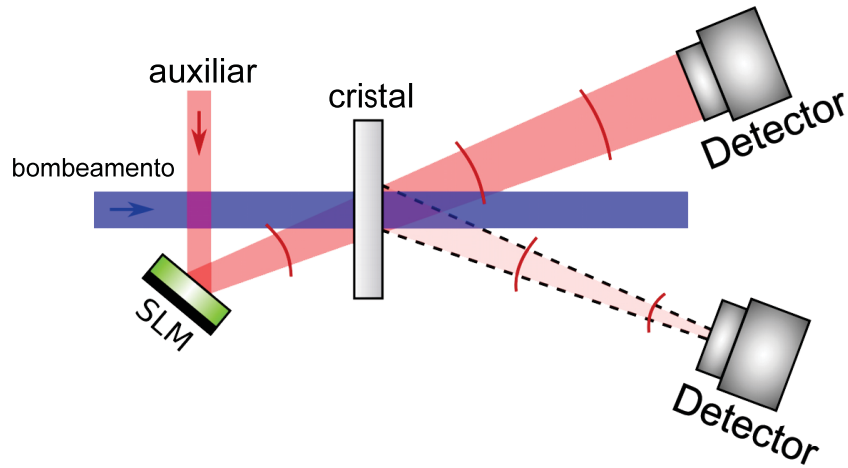


Figura 4.4 – Um arranjo experimental básico que gera o efeito de conversão paramétrica descendente estimulada, o qual é nosso fenômeno investigado. O campo do laser auxiliar (vermelho), devidamente preparado usando um modulador espacial de luz (SLM), aumenta consideravelmente a geração de pares de fótons quando o laser de bombeamento (azul) também incide no cristal não-linear (NLC). Os fótons sinal e intermediário criados neste processo são medidos pelos detectores [75].

neste trabalho não é descrever apenas o campo, mas investigar o cristal não-linear como o sistema de interesse.

• Hamiltoniana clássica

A partir deste ponto, o formalismo apresentado está em consonância com a teoria apresentada na seção 3.1. Partindo do ponto de vista clássico, considere inicialmente um *único* elétron confinado pelo potencial atômico interagindo com um campo elétrico externo, e uniforme sobre a região do elétron. Esta configuração pode ser descrita pela Hamiltoniana de acoplamento mínimo na aproximação de dipolo

$$H_1 = H_A + H_F + H_{int_1}, \quad (4.2)$$

com

$$H_A = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_0(\vec{r}) \quad \text{e} \quad H_{int_1} = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0, t), \quad (4.3)$$

onde: H_A é a Hamiltoniana do átomo, \vec{p} e m o momento e a massa do elétron, respectivamente, e $V_0(\vec{r})$ representa o potencial atômico; H_F é a Hamiltoniana do campo, dada pela Eq. (3.2); H_{int_1} é o Hamiltoniana de interação, em que e é a carga do elétron, \vec{r} é a sua posição em relação ao seu ponto de equilíbrio, \vec{E} é o campo elétrico externo, \vec{r}_0 é a posição do átomo e t o tempo.

Por simplicidade, em um *cristal*, consideramos que cada um dos N elétrons estão confinados pelo mesmo potencial atômico. Além disso, cada posição atômica é tomada como um parâmetro fixo. Estende-se, portanto, a Hamiltoniana H_1 , de modo que, para esta nova situação, temos

$$H = H_c + H_F + H_{int}, \quad (4.4)$$

com

$$H_c = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V_0(\vec{r}_j) \right] \quad \text{e} \quad H_{int} = -e \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{E}(\vec{r}_{0j}, t). \quad (4.5)$$

Aqui, \vec{r}_j é a posição do j -ésimo elétron com relação ao seu ponto de equilíbrio e \vec{r}_{0j} é a posição do átomo onde o j -ésimo elétron está confinado.

Expandindo $\vec{E}(\vec{r}_{0j}, t)$ em ondas planas, descritas pelos vetores de onda \vec{k} e polarização σ , produz-se

$$H_{int} = -e \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[\vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma} a_{\vec{k}, \sigma} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j} - \omega t)} + \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^* a_{\vec{k}, \sigma}^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j} - \omega t)} \right], \quad (4.6)$$

em que $a_{\vec{k}, \sigma}$ refere-se à amplitude do campo elétrico do modo \vec{k} , com polarização determinada por σ , e $\vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}$ carrega a direção de polarização e outras normalizações necessárias, para um dado par (\vec{k}, σ) [veja a Eq. (3.6)]. Também destacamos que $\omega = \omega(\vec{k}, \sigma)$.

• Hamiltoniano quântico

Agora, simplesmente usamos o procedimento usual de quantização para as variáveis canônicas $\vec{r}_j \rightarrow \hat{\mathbf{r}}_j$ e $\vec{p}_j \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_j$, assim como para amplitude do campo $a_{\vec{k}, \sigma} \rightarrow \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}$. Lembrando ainda que o campo elétrico quantizado, obtido a partir desse procedimento,

$$\sum_{\vec{k}, \sigma} \left[\vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma} \hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j} - \omega t)} + \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^* \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j} - \omega t)} \right],$$

refere-se à representação de Heisenberg, então, o Hamiltoniano quântico na representação de Schrödinger se torna

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_F + \hat{H}_{int}, \quad (4.7)$$

com

$$\hat{H}_{int} = \sum_{j=1}^N \sum_{m, n} \hat{A}_{mn} \vec{d}_{mn}^{(j)} \cdot \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[\vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma} \hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j}} + \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^* \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j}} \right], \quad (4.8)$$

em que definimos o elemento transição dipolar como $\vec{d}_{mn}^{(j)} \equiv \langle m | (-e\hat{\mathbf{r}}_j) | n \rangle$ e o operador de transição como $\hat{A}_{mn} \equiv |m\rangle \langle n|$, onde $\hat{H}_A |m\rangle = \epsilon_m^{(A)} |m\rangle$. Observe que, como na presente abordagem cada elétron é confinado por um potencial atômico idêntico, os termos da soma em j da Eq. (4.8) diferem apenas por causa da dependência do campo elétrico na posição do átomo \vec{r}_{0j} . Então, é possível substituir $\vec{d}_{mn}^{(j)}$ simplesmente por \vec{d}_{mn} .

• Dinâmica na representação de interação

Para avançar na abordagem, precisamos descrever a dinâmica do sistema. Pois bem, levando o nosso estado global $|\psi(t)\rangle$ para representação de interação, o vetor de estado é dado por $|\psi_I(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t}|\psi(t)\rangle$, onde usamos com o subíndice “I” para designar a representação de interação. Sua evolução unitária temporal segue

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_I(t)|\psi_I(0)\rangle, \quad \text{onde} \quad \frac{i}{\hbar}\partial_t \hat{U}_I(t) = \hat{H}_I(t)\hat{U}_I(t), \quad (4.9)$$

com

$$\hat{H}_I(t) = e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \hat{H}_{int} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t}.$$

Para a evolução do tempo na representação de Schrödinger temos então (detalhes deste cálculo estão no apêndice B)

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle + |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots, \quad (4.10)$$

onde

$$|\psi^{(n+1)}(t)\rangle = \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \int_0^t dt' e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(n)}(t')\rangle. \quad (4.11)$$

• Estado inicial

Definida a maneira como calcularemos a evolução temporal, agora precisamos discutir o estado inicial do sistema. A ideia é descrever a montagem experimental da conversão paramétrica descendente estimulada, em que, anteriormente à interação, temos apenas fótons do feixe de bombeamento e do feixe auxiliar, e o cristal no estado fundamental. A escolha mais simples que podemos fazer é

$$|\psi(0)\rangle = |0\rangle_c \otimes |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \quad (4.12)$$

com

$$|vac'\rangle = \bigotimes_{(\vec{k}, \sigma)'} |0\rangle_{\vec{k}, \sigma'} \quad (4.13)$$

onde $|0\rangle_c$ é o estado fundamental do cristal, $|n_a\rangle_a$ ($|n_p\rangle_p$) indica que existem inicialmente n_a (n_p) fótons no modo a (p) auxiliar (de bombeamento). Ainda, o produtório sobre o conjunto $(\vec{k}, \sigma)'$ significa varrer todos os modos (\vec{k}, σ) , exceto pelos modos de bombeamento (\vec{k}_p, σ_p) e auxiliar (\vec{k}_a, σ_a) . Então,

$$\hat{H}_c|\psi(0)\rangle = \epsilon_0^{(c)}|\psi(0)\rangle \quad \text{e} \quad \hat{H}_F|\psi(0)\rangle = (n_a\hbar\omega_a + n_p\hbar\omega_p + \epsilon_{vac})|\psi(0)\rangle. \quad (4.14)$$

Definindo $\epsilon_0 = \epsilon_0^{(c)} + n_a\hbar\omega_a + n_p\hbar\omega_p + \epsilon_{vac}$, a evolução do estado não-perturbado é $|\psi^{(0)}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t}|\psi(0)\rangle$.

• Primeira ordem

Finalmente, para obter $|\psi(t)\rangle$, calculamos os termos de $|\psi(t)\rangle$ até terceira ordem, usando a Eq. (4.10). Este cálculo é longo, porém não apresenta grandes dificuldades. A motivação para usarmos uma teoria de perturbação até a terceira ordem é que este é o menor termo para o qual o fenômeno de conversão paramétrica descendente acontece, conforme ficará mais claro no decorrer do cálculo de $|\psi(t)\rangle$. Sendo assim, começando com $|\psi^{(1)}(t)\rangle$, e utilizando a Eq. (4.8), podemos escrever a expressão para $|\psi^{(1)}(t)\rangle$ como sendo (veja os detalhes no Apêndice C)

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t} \sum_{j=1}^N \sum_m |m\rangle \otimes [t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5], \quad (4.15)$$

com

$$\begin{aligned} t_1 &\equiv (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) e^{+i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} - \omega_p)t}}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \right) \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \\ t_2 &\equiv (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) e^{+i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} - \omega_a)t}}{i(\omega_{m0} - \omega_a)} \right) |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a} |n_a - 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \\ t_3 &\equiv (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) e^{-i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_p)t}}{i(\omega_{m0} + \omega_p)} \right) \sqrt{n_p + 1} |n_p + 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \\ t_4 &\equiv (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) e^{-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_a)t}}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \right) |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\ t_5 &\equiv \sum_{(\vec{k}, \sigma)'} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^*) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega)t}}{i(\omega_{m0} + \omega)} \right) |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger |vac'\rangle, \end{aligned}$$

em que $\hbar\omega_{m0} \equiv \epsilon_m^{(c)} - \epsilon_0^{(c)}$. Ainda que todos estes estados em superposição sejam possíveis, *a priori*, os termos t_2 e t_3 serão descartados, pois, considerando que manteremos apenas termos de terceira ordem, é possível verificar (através das sucessivas interações do \hat{H}_{int}) que esses não podem dar origem aos estados observados no experimento de conversão paramétrica descendente. Este serão nomeados aqui de estados PDC, e se associam à aniquilação de um fóton de bombeamento e à criação de um fóton intermediário (no mesmo modo do feixe auxiliar) e outro fóton sinal: $|n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s$. Esta simplificação pode ser justificada pela chamada “pós-seleção”, que é um protocolo frequentemente usado em física experimental, no qual se faz uma seleção dos processos específicos que se desejam investigar, configurando um arranjo experimental para o sistema. Além disso, segundo este mesmo argumento, para \vec{t}_5 , podemos eliminar a soma sobre $(\vec{k}, \sigma)'$ e substituir

$$\vec{k} \longrightarrow \vec{k}_s, \quad \omega \longrightarrow \omega_s, \quad e \quad \sigma \longrightarrow \sigma_s,$$

de modo que t_5 torna-se

$$t_5 \equiv (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_s)t}}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \right) |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s,$$

onde definimos $|1\rangle_s \equiv \hat{a}_{k_s, \sigma_s}^\dagger |vac'\rangle$.

• **Segunda ordem**

Procedendo com a iteração, agora calculamos $|\psi^{(2)}(t)\rangle$. Nós primeiro lidamos com a integral

$$\int_0^t dt' e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_A + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(1)}(t')\rangle,$$

e lembramos que manteremos apenas os termos capazes de gerar estados PDC, considerando a expansão (4.10) até terceira ordem. Assim, temos a expressão para o estado perturbado de segunda ordem $|\psi^{(2)}(t)\rangle$ (detalhes do cálculo no apêndice D)

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t} \sum_{j,\vec{j}} \sum_{m,\vec{m}} |\vec{m}\rangle \otimes [t_6 + t_7 + t_8 + t_9 + t_{10} + t_{11}],$$

onde

$$\begin{aligned} t_6 &\equiv e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) v_1(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_a - \omega_p)t} \\ &\quad \times \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \\ t_7 &\equiv e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) v_2(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_s - \omega_p)t} \\ &\quad \times \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s, \\ t_8 &\equiv e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) v_3(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_a - \omega_p)t} \\ &\quad \times \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle, \\ t_9 &\equiv e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) v_4(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_a + \omega_s)t} \\ &\quad \times |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s, \\ t_{10} &\equiv e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) v_5(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_s - \omega_p)t} \\ &\quad \times \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s, \\ t_{11} &\equiv e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) v_6(t) e^{-i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_a + \omega_s)t} \\ &\quad \times |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s, \end{aligned}$$

sendo que definimos

$$\begin{aligned}
v_1(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_a)} \right) \right], \\
v_2(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_s)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_s)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_s)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_s)} \right) \right], \\
v_3(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} - \omega_p)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} - \omega_p)} \right) \right], \\
v_4(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s + \omega_a)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_s)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_s)} \right) \right], \\
v_5(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s - \omega_p)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s - \omega_p)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} - \omega_p)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} - \omega_p)} \right) \right], \\
v_6(t) &= \frac{1}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \left[\left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_s + \omega_a)} \right) - \left(\frac{e^{+i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{\tilde{m}m} + \omega_a)} \right) \right].
\end{aligned}$$

• Terceira ordem

Finalmente, usando o mesmo procedimento e lembrando que estamos interessados em estados PDC, obtemos (detalhes do cálculo no apêndice E).

$$\begin{aligned}
|\psi^{(3)}(t)\rangle &= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_0 t} \sum_{j, \tilde{j}} \sum_{m, \tilde{m}, \bar{m}} e^{-i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a + \omega_s)t} (t_{12} + \dots + t_{17}) \\
&\quad \times |\tilde{m}\rangle \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \Big],
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
t_{12} &\equiv e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) g_1(t), \\
t_{13} &\equiv e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) g_2(t), \\
t_{14} &\equiv e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) g_3(t), \\
t_{15} &\equiv e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) g_4(t), \\
t_{16} &\equiv e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) g_5(t), \\
t_{17} &\equiv e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) g_6(t),
\end{aligned}$$

com

$$\begin{aligned}
g_1(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_s)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_a)t''} x_1(t'') dt'' \right] dt', \\
g_2(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_a)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_s)t''} x_1(t'') dt'' \right] dt', \\
g_3(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_s)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_a)t''} x_2(t'') dt'' \right] dt', \\
g_4(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}-\omega_p)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}+\omega_a+\omega_s)t''} x_2(t'') dt'' \right] dt', \\
g_5(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_a)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_s)t''} x_3(t'') dt'' \right] dt', \\
g_6(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}-\omega_p)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}+\omega_a+\omega_s)t''} x_3(t'') dt'' \right] dt',
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
x_1(t) &= e^{-i(\omega_{m0}-\omega_p)t} \int_0^t e^{+i(\omega_{m0}-\omega_p)t'} dt' = \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0}-\omega_p)t}}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \right), \\
x_2(t) &= e^{-i(\omega_{m0}+\omega_a)t} \int_0^t e^{+i(\omega_{m0}+\omega_a)t'} dt' = \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0}+\omega_a)t}}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \right), \\
x_3(t) &= e^{-i(\omega_{m0}+\omega_s)t} \int_0^t e^{+i(\omega_{m0}+\omega_s)t'} dt' = \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0}+\omega_s)t}}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \right).
\end{aligned}$$

• **Forma final de $|\psi(t)\rangle$**

Algumas últimas operações são necessárias antes de exibir o estado final $|\psi(t)\rangle$. Em primeiro lugar, note que os termos $|\psi^{(0)}(t)\rangle$, $|\psi^{(1)}(t)\rangle$ e $|\psi^{(2)}(t)\rangle$ não envolvem estados PDC, por isso, quando estado final for projetado nestes, serão descartados. Isto implica que $|\psi(t)\rangle \rightarrow |\psi^{(3)}(t)\rangle$. No entanto, ainda podemos eliminar o somatório sobre j, \tilde{j} e \bar{j} . Considerando que são índices mudos, é possível verificar que, em cada termo de $|\psi^{(3)}(t)\rangle$, temos a mesma forma:

$$\begin{aligned}
\sum_{j, \tilde{j}, \bar{j}} e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\tilde{j}} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} &= \sum_j e^{+i(\vec{k}_p - \vec{k}_a - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_{0j}} \\
&+ \sum_{j \neq \tilde{j}, j \neq \bar{j}} \sum_{\tilde{j} \neq \bar{j}} \sum_{\bar{j}} e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\tilde{j}} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})}.
\end{aligned}$$

Note que o primeiro termo é igual a N , o número de átomos do cristal, já que, por conservação de momento, $\vec{k}_p = \vec{k}_a + \vec{k}_s$. Por outro lado, o segundo termo se anula porque trata-se de uma soma de um número enorme de termos que oscilam incoerentemente.

Implementando as ideias acima, e eliminando a fase global, encontramos

$$|\psi(t)\rangle = \sqrt{n_p(n_a + 1)} \sum_{\bar{m}} \mathcal{C}_{\bar{m}} e^{-i\omega_{\bar{m}0}t} |\bar{m}\rangle \otimes |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s, \quad (4.16)$$

onde

$$\begin{aligned}
C_{\bar{m}} = & \sum_{m, \bar{m}} \left\{ g_1(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) \right. \\
& + g_2(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) \\
& + g_3(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) \\
& + g_4(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) \\
& + g_5(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) \\
& \left. + g_6(t) (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) \right\}.
\end{aligned}$$

Vemos agora, a partir da Eq. (4.16), o nascimento do fenômeno de conversão paramétrica descendente, nesta abordagem teórica, por meio dos estados gerados em uma expressão analítica. Olhando apenas para esses estados gerados, uma maneira possível de ser ler a expressão é que um fóton do laser de bombeamento é absorvido pelo átomo ($|n_p - 1\rangle_p$), criando dois fótons, um fóton na direção do campo auxiliar ($|n_a + 1\rangle_a$, fóton intermediário) e o outro fóton sinal ($|1\rangle_s$). A dinâmica do grau de liberdade atômico esta incluída nos coeficientes $C_{\bar{m}} e^{-i\omega_{\bar{m}0}t}$. O resultado obtido é exatamente o mesmo do efeito que é medido experimentalmente. Por último, note que a presença do laser auxiliar amplifica o fenômeno por um fator $\sqrt{n_a + 1}$, justificando plenamente a sua implementação.

4.4 Trabalho e Calor Quânticos

Com o estado evoluído no tempo $|\psi(t)\rangle$ em mãos, agora podemos construir $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ e, portanto, o estado do sistema de interesse $\hat{\rho}_c(t)$, para o qual compararemos a dinâmica obtida na seção anterior com aquela governada pela equação mestra (2.35). Ou seja, da mesma maneira como foi apresentada na seção 3.2, uma vez que temos o estado do sistema em mãos, é possível conhecer como se dá a sua dinâmica, e, assim, conseguimos identificar o *Hamiltoniano efetivo* que governa o sistema de interesse, podendo então usar a definição de trabalho quântico Eq. (2.5).

Portanto, o próximo passo é montar a matriz densidade $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$. Por simplicidade, consideramos que o subsistema do cristal apresenta três níveis de energia, ou seja,

$$\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle = & \alpha_1(t) |1\rangle_c \otimes |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
& + \alpha_2(t) |2\rangle_c \otimes |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
& + \alpha_3(t) |3\rangle_c \otimes |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s,
\end{aligned} \tag{4.17}$$

onde

$$\alpha_j(t) = C_j(t) \sqrt{n_p(n_a + 1)} e^{-i\omega_{j0}t}. \tag{4.18}$$

Com a Eq. (4.17), então construímos o estado $\hat{\rho}(t)$ e tomamos o traço sobre as variáveis do campo para se obter $\hat{\rho}_c(t)$. Encontramos

$$\hat{\rho}_c(t) = \text{Tr}_f[\hat{\rho}] = \begin{pmatrix} |\alpha_1(t)|^2 & \alpha_1(t)\alpha_2^*(t) & \alpha_1(t)\alpha_3^*(t) \\ \alpha_2(t)\alpha_1^*(t) & |\alpha_2(t)|^2 & \alpha_2(t)\alpha_3^*(t) \\ \alpha_3(t)\alpha_1^*(t) & \alpha_3(t)\alpha_2^*(t) & |\alpha_3(t)|^2 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Nosso próximo passo é encontrar a equação mestra, semelhante a Eq. (2.35), que concorde com a dinâmica tal estado. Sua forma é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_c = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_c^{eff}, \hat{\rho}_c] + \sum_k \left[\hat{A}_k \hat{\rho}_c \hat{A}_k^\dagger - \frac{1}{2} \hat{A}_k^\dagger \hat{A}_k \hat{\rho}_c - \frac{1}{2} \hat{\rho}_c \hat{A}_k^\dagger \hat{A}_k \right], \quad (4.20)$$

onde, conhecendo totalmente o resultado do lado esquerdo da equação acima, como primeira tentativa de identificar os operadores que descrevem esta dinâmica, definimos os operadores de dinâmica não-unitária como

$$\begin{aligned} \hat{A}_a &= z_a |1\rangle\langle 2|, & \hat{A}_b &= z_b |2\rangle\langle 1|, & \hat{A}_c &= z_c |1\rangle\langle 3|, \\ \hat{A}_d &= z_d |3\rangle\langle 1|, & \hat{A}_e &= z_e |2\rangle\langle 3|, & \hat{A}_f &= z_f |3\rangle\langle 2|. \end{aligned}$$

Complementarmente, o Hamiltoniano efetivo do sistema que irá gerar a dinâmica unitária é assumido como

$$\hat{H}_c^{eff} = \hbar\omega_1 |1\rangle\langle 1| + \hbar\omega_2 |2\rangle\langle 2| + \hbar\omega_3 |3\rangle\langle 3| = \hbar \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Então, seu comutador com o estado $\hat{\rho}_c$ do sistema vale

$$[\hat{H}_c^{eff}, \hat{\rho}_c] = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \alpha_1\alpha_2^*(\omega_1 - \omega_2) & \alpha_1\alpha_3^*(\omega_1 - \omega_3) \\ \alpha_2\alpha_1^*(\omega_2 - \omega_1) & 0 & \alpha_2\alpha_3^*(\omega_2 - \omega_3) \\ \alpha_3\alpha_1^*(\omega_3 - \omega_1) & \alpha_3\alpha_2^*(\omega_3 - \omega_2) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Adicionalmente,

$$\begin{aligned} \hat{A}_a \hat{\rho}_c \hat{A}_a^\dagger - \frac{\hat{A}_a^\dagger \hat{A}_a \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_a^\dagger \hat{A}_a}{2} &= |z_a|^2 \left[|1\rangle\langle 2| \hat{\rho}_c |2\rangle\langle 1| - \frac{|2\rangle\langle 2| \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c |2\rangle\langle 2|}{2} \right], \\ \hat{A}_b \hat{\rho}_c \hat{A}_b^\dagger - \frac{\hat{A}_b^\dagger \hat{A}_b \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_b^\dagger \hat{A}_b}{2} &= |z_b|^2 \left[|2\rangle\langle 1| \hat{\rho}_c |1\rangle\langle 2| - \frac{|1\rangle\langle 1| \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c |1\rangle\langle 1|}{2} \right], \\ \hat{A}_c \hat{\rho}_c \hat{A}_c^\dagger - \frac{\hat{A}_c^\dagger \hat{A}_c \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_c^\dagger \hat{A}_c}{2} &= |z_c|^2 \left[|1\rangle\langle 3| \hat{\rho}_c |3\rangle\langle 1| - \frac{|3\rangle\langle 3| \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c |3\rangle\langle 3|}{2} \right], \\ \hat{A}_d \hat{\rho}_c \hat{A}_d^\dagger - \frac{\hat{A}_d^\dagger \hat{A}_d \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_d^\dagger \hat{A}_d}{2} &= |z_d|^2 \left[|3\rangle\langle 1| \hat{\rho}_c |1\rangle\langle 3| - \frac{|1\rangle\langle 1| \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c |1\rangle\langle 1|}{2} \right], \\ \hat{A}_e \hat{\rho}_c \hat{A}_e^\dagger - \frac{\hat{A}_e^\dagger \hat{A}_e \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_e^\dagger \hat{A}_e}{2} &= |z_e|^2 \left[|2\rangle\langle 3| \hat{\rho}_c |3\rangle\langle 2| - \frac{1}{2} |3\rangle\langle 3| \hat{\rho}_c - \frac{1}{2} \hat{\rho}_c |3\rangle\langle 3| \right], \\ \hat{A}_f \hat{\rho}_c \hat{A}_f^\dagger - \frac{\hat{A}_f^\dagger \hat{A}_f \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c \hat{A}_f^\dagger \hat{A}_f}{2} &= |z_f|^2 \left[|3\rangle\langle 2| \hat{\rho}_c |2\rangle\langle 3| - \frac{|2\rangle\langle 2| \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_c |2\rangle\langle 2|}{2} \right], \end{aligned}$$

de modo que a parte não-unitária da equação mestra é dada por

$$\begin{pmatrix} \eta_{11} & -\frac{1}{2}|z_{abdf}|^2\alpha_1\alpha_2^* & -\frac{1}{2}|z_{bcde}|^2\alpha_1\alpha_3^* \\ -\frac{1}{2}|z_{abdf}|^2\alpha_2\alpha_1^* & \eta_{22} & -\frac{1}{2}|z_{acef}|^2\alpha_2\alpha_3^* \\ -\frac{1}{2}|z_{bcde}|^2\alpha_3\alpha_1^* & -\frac{1}{2}|z_{acef}|^2\alpha_3\alpha_2^* & \eta_{33} \end{pmatrix},$$

onde

$$\begin{aligned} \eta_{11} &= |z_a\alpha_2|^2 + |z_c\alpha_3|^2 - |z_{bd}\alpha_1|^2, \\ \eta_{22} &= |z_b\alpha_1|^2 + |z_e\alpha_3|^2 - |z_{af}\alpha_2|^2, \\ \eta_{33} &= |z_d\alpha_1|^2 + |z_f\alpha_2|^2 - |z_{ce}\alpha_3|^2, \end{aligned}$$

com $|z_i\alpha_n|^2 = |z_i|^2|\alpha_n|^2$, para $i = a, b, \dots$ e $n = 1, 2, 3$. Ainda,

$$|z_{ij}|^2 = |z_i|^2 + |z_j|^2 \quad \text{e} \quad |z_{ijkl}|^2 = |z_i|^2 + |z_j|^2 + |z_k|^2 + |z_l|^2. \quad (4.23)$$

Agora precisamos encontrar condições para os parâmetros livres $\omega_{1,2,3}$ and $z_{a,b,c,d,e,f}$ para os quais a equação mestra (4.20) seja satisfeita. Desta equação matricial, temos nove igualdades. Começamos a apresentar os termos da diagonal,

$$\begin{aligned} \partial_t|\alpha_1|^2 &= |z_a|^2|\alpha_2|^2 + |z_c|^2|\alpha_3|^2 - |z_{bd}|^2|\alpha_1|^2, \\ \partial_t|\alpha_2|^2 &= |z_b|^2|\alpha_1|^2 + |z_e|^2|\alpha_3|^2 - |z_{af}|^2|\alpha_2|^2, \\ \partial_t|\alpha_3|^2 &= |z_d|^2|\alpha_1|^2 + |z_f|^2|\alpha_2|^2 - |z_{ce}|^2|\alpha_3|^2, \end{aligned} \quad (4.24)$$

enquanto que, para aqueles fora da diagonal, temos

$$\begin{aligned} \partial_t(\alpha_1\alpha_2^*) &= \alpha_1\alpha_2^* \left[-i(\omega_1 - \omega_2) - \frac{1}{2}|z_{abdf}|^2 \right], \\ \partial_t(\alpha_2\alpha_1^*) &= \alpha_2\alpha_1^* \left[-i(\omega_2 - \omega_1) - \frac{1}{2}|z_{abdf}|^2 \right], \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \partial_t(\alpha_1\alpha_3^*) &= \alpha_1\alpha_3^* \left[-i(\omega_1 - \omega_3) - \frac{1}{2}|z_{bcde}|^2 \right], \\ \partial_t(\alpha_3\alpha_1^*) &= \alpha_3\alpha_1^* \left[-i(\omega_3 - \omega_1) - \frac{1}{2}|z_{bcde}|^2 \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \partial_t(\alpha_2\alpha_3^*) &= \alpha_2\alpha_3^* \left[-i(\omega_2 - \omega_3) - \frac{1}{2}|z_{acef}|^2 \right], \\ \partial_t(\alpha_3\alpha_2^*) &= \alpha_3\alpha_2^* \left[-i(\omega_3 - \omega_2) - \frac{1}{2}|z_{acef}|^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.27)$$

As últimas seis equações, Eqs. (4.25)-(4.27), implicam que

$$\begin{aligned} |z_{abdf}|^2 &= -2\text{Re} \left[\frac{\partial_t\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t\alpha_2^*}{\alpha_2^*} \right], & \omega_1 - \omega_2 &= -\text{Im} \left[\frac{\partial_t\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t\alpha_2^*}{\alpha_2^*} \right], \\ |z_{bcde}|^2 &= -2\text{Re} \left[\frac{\partial_t\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t\alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right], & \omega_1 - \omega_3 &= -\text{Im} \left[\frac{\partial_t\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t\alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right], \\ |z_{acef}|^2 &= -2\text{Re} \left[\frac{\partial_t\alpha_2}{\alpha_2} + \frac{\partial_t\alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right], & \omega_2 - \omega_3 &= -\text{Im} \left[\frac{\partial_t\alpha_2}{\alpha_2} + \frac{\partial_t\alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right]. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Finalmente, usando as definições de calor e trabalho quânticos das Eqs. (2.6), temos que

$$\langle \delta Q \rangle = \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\partial_t \hat{\rho}_c(t) \hat{H}_c^{eff}(t)] dt \quad \text{e} \quad \langle \delta W \rangle = \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}[\hat{\rho}_c(t) \partial_t \hat{H}_c^{eff}(t)] dt. \quad (4.29)$$

Logo, usando as Eqs. (4.19) e (4.21),

$$\langle \delta Q \rangle = \hbar \int_{t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^3 (\omega_i \partial_t |\alpha_i|^2) dt, \quad \text{e} \quad \langle \delta W \rangle = \hbar \int_{t_0}^{t_f} \sum_{i=1}^3 (|\alpha_i|^2 \partial_t \omega_i) dt. \quad (4.30)$$

Escolhendo $\omega_3 = 0$ como referência, podemos escrever, de acordo com a Eq. (4.28), expressões para o calor e trabalho que dependem apenas dos coeficientes $\alpha_i(t)$, obtidos formalmente na seção anterior:

$$\begin{aligned} \langle \delta Q \rangle &= \hbar \int_{t_0}^{t_f} (\omega_1 \partial_t |\alpha_1|^2 + \omega_2 \partial_t |\alpha_2|^2) dt \\ &= -\hbar \int_{t_0}^{t_f} \left(\text{Im} \left[\frac{\partial_t \alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t \alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right] \partial_t |\alpha_1|^2 + \text{Im} \left[\frac{\partial_t \alpha_2}{\alpha_2} + \frac{\partial_t \alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right] \partial_t |\alpha_2|^2 \right) dt \end{aligned} \quad (4.31)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \delta W \rangle &= \hbar \int_{t_0}^{t_f} (|\alpha_1|^2 \partial_t \omega_1 + |\alpha_2|^2 \partial_t \omega_2) dt. \\ &= -\hbar \int_{t_0}^{t_f} \left(|\alpha_1|^2 \partial_t \text{Im} \left[\frac{\partial_t \alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\partial_t \alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right] + |\alpha_2|^2 \partial_t \text{Im} \left[\frac{\partial_t \alpha_2}{\alpha_2} + \frac{\partial_t \alpha_3^*}{\alpha_3^*} \right] \right) dt. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Estes resultados podem ser considerados como uma extensão da teoria apresentada na Seção 3.2, e uma série de ações decorrentes destes merecem serem efetuadas. Infelizmente, não conseguimos implementá-las durante esta dissertação, mas certamente haverá interesse em suas realizações. Inicialmente, é imperativo entender a dependência temporal dos coeficientes $\alpha_{1,2,3}(t)$ para buscarmos uma interpretação satisfatória das duas últimas expressões. Um outro passo importante, que iria na direção de aproximar o formalismo à realização experimental, seria representar os campos de bombeamento e auxiliar no estado inicial do sistema como estados coerentes. Ainda neste sentido, seria interessante avaliar quais quantidades poderiam ser medidas em um experimento, para uma possível validação do modelo proposto, eventualmente, inclusive, em uma estrutura teórica que interprete a conversão paramétrica descendente como uma máquina térmica.

CAPÍTULO 5

Conclusão

Introduzimos os principais conceitos e definições da termodinâmica, como suas leis e expressões para trabalho e calor, partindo do pressuposto que a dinâmica microscópica do sistema de interesse é governada pela mecânica quântica. Através de exemplos relativamente simples, apresentados e discutidos, observamos que essa abordagem se prova útil na medida em que estabelece correspondência consistente entre conceitos das duas teorias. Ainda, apresentamos brevemente uma sugestão de um possível conjunto de características que implicaria na emergência de comportamento termodinâmico na descrição de um sistema qualquer, o que pode ser usado para determinar a validade de aplicabilidade e utilidade das definições de termodinâmica quântica.

Dentre os sistemas estudados nesta dissertação, a descrição da interação luz-matéria sob o ponto de vista da termodinâmica [19] teve particular influência no nosso trabalho. Motivados pela abordagem desenvolvida pelos autores, buscamos descrever o efeito de conversão paramétrica descendente sob o mesmo ponto de vista. Especificamente, na realização experimental do fenômeno, forçamos a interpretação do campo de bombeamento como um agente que realiza trabalho sobre (e fornece calor para) a estrutura interna do cristal não-linear. Nesse sentido, a formalização dos conceitos de calor e trabalho é prontamente obtida na teoria termodinâmica quântica.

Lembramos, porém, que neste estudo uma outra dificuldade aparece. O grau de liberdade do cristal, em descrições teóricas da conversão paramétrica descendente, não é explícito. Seu papel no fenômeno está inteiramente encapsulado na susceptibilidade óptica não-linear $\chi^{(2)}$. Para contornar o problema, propomos um modelo em que a dinâmica do cristal também é incluída na descrição, procedimento que nos possibilitou fazer uso direto de expressões de calor e trabalho bem conhecidas em termodinâmica quântica. A definição do Hamiltoniano que governa a dinâmica unitária do sistema de interesse, quantidade importante no nosso cálculo, foi possível através de imposições obtidas da teoria quântica de sistemas abertos.

Assim, partindo de um estado inicial, através do operador de evolução e de aproximações necessárias, foi possível se obter um estado evoluído no tempo que caracteriza-se por expressar o efeito de conversão paramétrica descendente, sendo esse um dos resultados dessa dissertação. Com isso, conseguimos encontrar a matriz densidade reduzida para o sistema do cristal e usá-la em uma equação mestra para se descrever a dinâmica do sistema (aberto). Pôde-se identificar, nesta expressão, o Hamiltoniano efetivo do sistema para, enfim, encontrarmos as expressões das quantidades de trabalho e calor quânticos em termos dos estados previamente evoluídos, que mostra ser o principal resultado original desse trabalho.

Embora os resultados encontrados sejam considerados satisfatórios, enfatizamos que ainda não exploramos suficientemente as expressões derivadas nas Seções 4.3 e 4.4. A dependência temporal do estado $|\psi(t)\rangle$ ainda precisa ser melhor entendida para interpretar-se a modelagem realizada; a extensão dos resultados para uma descrição mais realistas do laser (como estados coerentes, por exemplo) é desejada; uma possível estrutura de máquina térmica quântica poderia ser desenvolvida em termos do presente formalismo; uma adequação da teoria para uma realização experimental deve ser pensada; etc. Todos esses pontos são possíveis desdobramentos do estudo apresentado nesta dissertação, que ainda pretendemos perseguir.

APÊNDICE A

Evolução temporal em sistemas quânticos abertos

Considere o caso em que o espaço total de Hilbert é decomposto em duas partes, na forma $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ cada subespaço correspondente a um certo sistema quântico. Quando cada subsistema sofre uma evolução temporal, propriedades características emergem [76].

Primeiramente, estabelecendo a relação entre a matriz densidade total $\rho \in \mathcal{H}$ e a matriz densidade de um subsistema A , esta é dada pelo traço parcial sobre o outro subsistema B , ou seja:

$$\rho_A = \text{Tr}_B[\rho]. \quad (\text{A.1})$$

Agora, vamos olhar somente para a descrição de uma medição do sistema visto a partir do sistema completo. Para o sistema A , uma medição é dada por um conjunto de operadores positivos auto-adjuntos M_k , onde cada um deles associado a um resultado possível k . Suponha que somos insensíveis ao sistema B , e percebemos o estado do sistema A somente como algum ρ_A . Sendo assim, a probabilidade de obter o resultado k quando nós fazemos a medição M_k será dada por

$$p_A(k) = \text{Tr}[M_k \rho]. \quad (\text{A.2})$$

Com isso, argumenta-se que, se estamos vendo apenas a parte A através da medição M_k , somos de fato observadores de um sistema estendido \mathcal{H} através de alguma medição \tilde{M}_k tal que, para consistência física, para qualquer estado do sistema composto ρ compatível com ρ_A visto de A , sustenta-se que

$$p_A(k) = \text{Tr}[\tilde{M}_k \rho]. \quad (\text{A.3})$$

Se assumirmos que isso seja verdade para todo estado ρ_A , assumimos que \tilde{M}_k é um genuíno operador de medição em \mathcal{H} , o qual, implicitamente, implica que é independente do estado ρ do sistema completo no qual estamos realizando a medição. Agora, considere

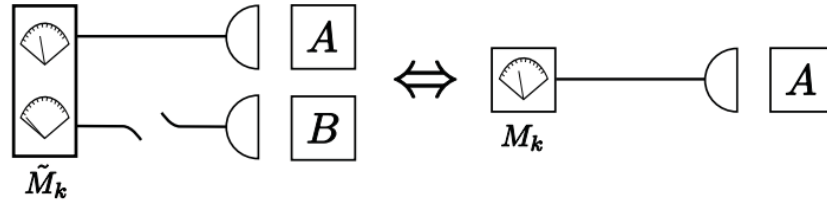


Figura A.1 – Esquema que ilustra a realização de uma medida \tilde{M}_k sobre o sistema combinado A e B , no lado esquerdo, mas a informação fornecida por B é "desconectada". Supondo que esta situação é equivalente a uma medida M_k apenas sobre o sistema A , ilustrada no lado direito, então $\tilde{M}_k = M_k \otimes \mathbb{1}$ [76].

o caso especial em que o estado de todo o sistema tem o forma $\rho = \rho_A \otimes \rho_B$, logo, a equação acima é claramente satisfeita com a escolha de $\tilde{M}_k = M_k \otimes \mathbb{1}$,

$$p_A(k) = \text{Tr}[M_k \rho_A] = \text{Tr}[(M_k \otimes \mathbb{1}) \rho_A \otimes \rho_B] = \text{Tr}[M_k \rho_A] \text{Tr}[\rho_B] = \text{Tr}[M_k \rho_A]. \quad (\text{A.4})$$

Note que, esta é a única escolha possível, tal que \tilde{M}_k é independente dos estados particulares ρ_A e ρ_B e, logo, de ρ . Pois, suponha que exista outra solução, \tilde{M}_k , independente de ρ , tal que também é uma medida original sobre \mathcal{H} , então, da propriedade de linearidade do traço, nós obteríamos

$$p_A(k) = \text{Tr}[M_k \rho_A] = \text{Tr}[(M_k \otimes \mathbb{1}) \rho] = \text{Tr}[\tilde{M}_k \rho] \implies \text{Tr}[(\tilde{M}_k - M_k \otimes \mathbb{1}) \rho] = 0, \quad (\text{A.5})$$

$\forall \rho_A \implies \forall \rho$. Sendo assim, para qualquer operador auto-adjunto σ

$$\text{Tr}[(\tilde{M}_k - M_k \otimes \mathbb{1}) \sigma] = 0. \quad (\text{A.6})$$

Destarte, como o conjunto de operadores auto-adjuntos forma um espaço de Banach (espaço completo com norma $\|\cdot\|$) isso implica que $\tilde{M}_k - M_k \otimes \mathbb{1} = 0$ e, logo, $\tilde{M}_k = M_k \otimes \mathbb{1}$.

Tendo esta relação estabelecida então, pode-se indagar sobre a conexão entre ρ_A e ρ . Se $\{|\psi_j^A\rangle|\psi_l^B\rangle\}$ é uma base de \mathcal{H} , portanto,

$$\begin{aligned} p_A(k) = \text{Tr}[(M_k \otimes \mathbb{1}) \rho] &= \sum_{j,l} \langle \psi_j^A | \langle \psi_l^B | (M_k \otimes \mathbb{1}) \rho | \psi_j^A \rangle | \psi_l^B \rangle \\ &= \sum_{j,l} \langle \psi_j^A | M_k \langle \psi_l^B | \rho | \psi_l^B \rangle | \psi_j^A \rangle \\ &= \text{Tr}[M_k \rho_A]. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Logo, ρ_A é dado univocamente pelo traço parcial

$$\rho_A = \langle \psi_l^B | \rho | \psi_l^B \rangle = \text{Tr}_B[\rho]. \quad (\text{A.8})$$

Uma propriedade importante da operação do traço parcial é que, mesmo se a matriz densidade total $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ fosse pura, a matriz densidade reduzida ρ_A pode ser uma mistura, o que acontece caso $|\psi\rangle$ for um estado emaranhado.

Dada que uma evolução temporal sobre a matriz densidade total $\rho(t_0)$, para estados puros, é expressa por

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0), \quad (\text{A.9})$$

então, tomando o traço parcial sobre esta expressão, o estado de A no tempo t_1 , $\rho_A(t_1)$, é dado por

$$\rho_A(t) = \text{Tr}_B[U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0)]. \quad (\text{A.10})$$

Desde que a evolução total não seja fatorável na forma $U(t_1, t_0) = U_A(t_1, t_0) \otimes U_B(t_1, t_0)$, ambos os subsistemas quânticos A e B tem informações permutáveis entre si (ou seja, esses são interagentes), e, assim, eles são definidos como **sistemas quânticos abertos**.

APÊNDICE B

A representação de interação

Na representação de interação, seguindo a notação da Seção 4.3, o vetor de estado é dado por $|\psi_I(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_A + \hat{H}_F)t} |\psi(t)\rangle$ (onde o subíndice “I” refere-se à representação de interação), e sua evolução temporal segue

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_I(t) |\psi_I(0)\rangle, \quad \text{onde} \quad \frac{i}{\hbar} \partial_t \hat{U}_I(t) = \hat{H}_I(t) \hat{U}_I(t), \quad (\text{B.1})$$

com

$$\hat{H}_I(t) = e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \hat{H}_{int} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t}.$$

O operador de evolução temporal $\hat{U}_I(t)$ pode ser calculado de acordo com a série de Dyson

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t) &= 1 + \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t dt_1 \hat{H}_I(t_1) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2) \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2) \hat{H}_I(t_3) + \dots \\ &\equiv \hat{F}_0(t) + \hat{F}_1(t) + \hat{F}_2(t) + \hat{F}_3(t) + \dots, \end{aligned}$$

onde

$$\hat{F}_{n+1}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t dt' \hat{H}_I(t') \hat{F}_n(t'), \quad (\text{B.2})$$

para $n = 0, 1, \dots$ e $\hat{F}_0(t) = 1$. A evolução temporal a representação de Schrödinger é, então, dada por

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} |\psi_I(t)\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} [\hat{F}_0 + \hat{F}_1 + \hat{F}_2 + \hat{F}_3 + \dots] |\psi(0)\rangle \\ &\equiv |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle + |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots, \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
|\psi^{(n+1)}(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \hat{F}_{n+1}(t) |\psi(0)\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \int_0^t dt' \hat{H}_I(t') \hat{F}_n(t') |\psi(0)\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \int_0^t dt' e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{F}_n(t') |\psi(0)\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \int_0^t dt' e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(n)}(t')\rangle.
\end{aligned}$$

Claramente, $|\psi^{(0)}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} |\psi(0)\rangle$ é o estado não-perturbado (sem interação) da evolução temporal do estado inicial.

APÊNDICE C

Cálculo de $|\psi^{(1)}(t)\rangle$

Para calcular $|\psi^{(1)}(t)\rangle$ da Eq. (4.10), lembramos que

$$\int_0^t dt' e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(0)}(t)\rangle = \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'} e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi(0)\rangle.$$

Usando as Eqs. (4.8) e (4.12) obtemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} |\psi(0)\rangle &= \sum_{j=1}^N \sum_{m,n} \sum_{\vec{k},\sigma} \left[\hat{A}_{mn} \vec{d}_{mn} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k},\sigma} \hat{a}_{\vec{k},\sigma} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} + \hat{A}_{mn} \vec{d}_{mn} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k},\sigma}^* \hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} \right] |\psi(0)\rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_m \sum_{\vec{k},\sigma} \vec{d}_{m0} |m\rangle \cdot \left[\vec{\eta}_{\vec{k},\sigma} \hat{a}_{\vec{k},\sigma} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} + \vec{\eta}_{\vec{k},\sigma}^* \hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} \right] |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_m \vec{d}_{m0} |m\rangle \cdot \left\{ \left[\vec{\eta}_{\vec{k}_p,\sigma_p} e^{+i\vec{k}_p\cdot\vec{r}_{0j}} \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \right. \right. \\ &\quad + \vec{\eta}_{\vec{k}_a,\sigma_a} e^{+i\vec{k}_a\cdot\vec{r}_{0j}} |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a} |n_a - 1\rangle_a + \vec{\eta}_{\vec{k}_p,\sigma_p}^* e^{-i\vec{k}_p\cdot\vec{r}_{0j}} \sqrt{n_p + 1} |n_p + 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \\ &\quad \left. + \vec{\eta}_{\vec{k}_a,\sigma_a}^* e^{-i\vec{k}_a\cdot\vec{r}_{0j}} |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a\rangle_a \right] \otimes |vac'\rangle \\ &\quad \left. + \sum_{(\vec{k},\sigma)'} \vec{\eta}_{\vec{k},\sigma}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes \hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger |vac'\rangle \right\}. \end{aligned}$$

Então o termo

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'} e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi(0)\rangle$$

se torna

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=1}^N \sum_m \vec{d}_{m0} |m\rangle \cdot \left\{ \left[\vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p} e^{+i[\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} + (\omega_{m0} - \omega_p)t']} \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \right. \right. \\
& + \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a} e^{+i[\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + (\omega_{m0} - \omega_a)t']} |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a} |n_a - 1\rangle_a \\
& + \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^* e^{-i[\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - (\omega_{m0} + \omega_p)t']} \sqrt{n_p + 1} |n_p + 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \\
& + \left. \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^* e^{-i[\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} - (\omega_{m0} + \omega_a)t']} |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a\rangle_a \right] \otimes |vac'\rangle \\
& + \left. \sum_{(\vec{k}, \sigma)'} \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^* e^{-i[\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j} - (\omega_{m0} + \omega)t']} |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger |vac'\rangle \right\},
\end{aligned}$$

onde $\hbar\omega_{m0} = \epsilon_m^{(c)} - \epsilon_0^{(c)}$. Finalmente,

$$\begin{aligned}
|\psi^{(1)}(t)\rangle &= \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'} e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi(0)\rangle \\
&= \sum_{j=1}^N \sum_m \vec{d}_{m0} |m\rangle \cdot \left\{ \left[\vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p} e^{+i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{e^{+i(\omega_{m0} - \omega_p)t} - 1}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \right) \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \right. \right. \\
& + \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a} e^{+i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{e^{+i(\omega_{m0} - \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{m0} - \omega_a)} \right) |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a} |n_a - 1\rangle_a \\
& + \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^* e^{-i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{e^{+i(\omega_{m0} + \omega_p)t} - 1}{i(\omega_{m0} + \omega_p)} \right) \sqrt{n_p + 1} |n_p + 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \\
& + \left. \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^* e^{-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{e^{+i(\omega_{m0} + \omega_a)t} - 1}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \right) |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a\rangle_a \right] \otimes |vac'\rangle \\
& + \left. \sum_{(\vec{k}, \sigma)'} \vec{\eta}_{\vec{k}, \sigma}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{0j}} \left(\frac{e^{+i(\omega_{m0} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{m0} + \omega)} \right) |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger |vac'\rangle \right\}.
\end{aligned}$$

A segunda e a terceira linhas da última igualdade serão descartadas porque estes termos não são capazes de produzir estados observados no experimento de conversão paramétrica descendente, conforme discutimos no texto principal.

APÊNDICE D

Cálculo de $|\psi^{(2)}(t)\rangle$

Ao calcular

$$\begin{aligned}
& e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |m\rangle \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&= e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \sum_{\tilde{m},\tilde{n},\tilde{j}} \hat{A}_{\tilde{m}\tilde{n}} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{n}} \cdot \sum_{\vec{k},\vec{\sigma}} \left[\vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}} \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} + \vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^* \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} \right] |m\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} - 2\omega_p)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p,\sigma_p} e^{+i\vec{k}_p\cdot\vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p(n_p-1)} |n_p-2\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p - \omega_a)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a,\sigma_a} e^{+i\vec{k}_a\cdot\vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a}|n_a-1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i\omega_{\tilde{m}0} t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p,\sigma_p}^* e^{-i\vec{k}_p\cdot\vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \otimes n_p |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}E_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \omega_a)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a,\sigma_a}^* e^{-i\vec{k}_a\cdot\vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} \sum_{(\vec{k},\vec{\sigma})'} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} - \omega_p + \tilde{\omega})t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^\dagger |vac'\rangle,
\end{aligned}$$

percebemos que os três primeiros termos da última igualdade devem ser desconsiderados, seguindo o mesmo argumento, mencionado no apêndice anterior. Além disso, segundo esta argumentação, para a última linha, a soma sobre $(\vec{k}, \vec{\sigma})'$ é eliminada, assim como $\vec{k} \rightarrow \vec{k}_s$, $\tilde{\omega} \rightarrow \omega_s$ e $\vec{\sigma} \rightarrow \sigma_s$.

De modo similar, podemos simplesmente escrever

$$\begin{aligned}
& e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |m\rangle \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&= e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \sum_{\tilde{m},\tilde{n},\tilde{j}} \hat{A}_{\tilde{m}\tilde{n}} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{n}} \cdot \sum_{\vec{k},\vec{\sigma}} \left[\vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}} \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} + \vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^* \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} \right] |m\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_a - \omega_p)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p} e^{+i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_a + \omega_s)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^* e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
& e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |m\rangle \otimes |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&= e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'} \sum_{\tilde{m},\tilde{n},\tilde{j}} \hat{A}_{\tilde{m}\tilde{n}} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{n}} \cdot \sum_{\vec{k},\vec{\sigma}} \left[\vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}} \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} + \vec{\eta}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^* \hat{a}_{\vec{k},\vec{\sigma}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{0j}} \right] |m\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega - \omega_p)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p} e^{+i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&+ \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}E_0 t' + i(\omega_{\tilde{m}0} + \omega_a + \omega)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^* e^{-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s.
\end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned}
& -i\hbar e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(1)}(t')\rangle \\
&= \sum_{j,\vec{j}} e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) u_1(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{j,\vec{j}} e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) u_2(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&+ \sum_{j,\vec{j}} e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) u_3(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |vac'\rangle \\
&+ \sum_{j,\vec{j}} e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) u_4(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&+ \sum_{j,\vec{j}} e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}) u_5(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s \\
&+ \sum_{j,\vec{j}} e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\vec{j}})} \sum_{m,\vec{m}} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\vec{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) u_6(t') |\vec{m}\rangle \\
&\quad \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s,
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
u_1(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} - \omega_p)t'}}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} - \omega_p + \omega_a)t'}, \\
u_2(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} - \omega_p)t'}}{i(\omega_{m0} - \omega_p)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} - \omega_p + \omega_s)t'}, \\
u_3(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_a)t'}}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} - \omega_p + \omega_a)t'}, \\
u_4(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_a)t'}}{i(\omega_{m0} + \omega_a)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_s + \omega_a)t'}, \\
u_5(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_s)t'}}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_s - \omega_p)t'}, \\
u_6(t') &\equiv \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{m0} + \omega_s)t'}}{i(\omega_{m0} + \omega_s)} \right) e^{+i(\omega_{\vec{m}0} + \omega_s + \omega_a)t'}.
\end{aligned}$$

Realizando a integral temporal,

$$\begin{aligned}v_1(t) &= \int_0^t u_1(t') dt', & v_2(t) &= \int_0^t u_2(t') dt', & v_3(t) &= \int_0^t u_3(t') dt', \\v_4(t) &= \int_0^t u_4(t') dt', & v_5(t) &= \int_0^t u_5(t') dt', & v_6(t) &= \int_0^t u_6(t') dt',\end{aligned}$$

finalmente aplicamos $e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t}$, encontrando a expressão mostrada na Eq. (4.16).

APÊNDICE E

Cálculo de $|\psi^{(3)}(t)\rangle$

Seguindo a abordagem dos dois apêndices anteriores, e usando os seguintes resultados preliminares

- $e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'}\hat{H}_{int}|\tilde{m}\rangle \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |vac'\rangle$
 $= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'+i(\omega_{\tilde{m}0}+\omega_a-\omega_p+\omega_s)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\tilde{k}_s,\sigma_s}^* e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle$
- ⊗ $\sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s,$
- $e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'}\hat{H}_{int}|\tilde{m}\rangle \otimes \sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes |n_a\rangle_a \otimes |1\rangle_s$
 $= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'+i(\omega_{\tilde{m}0}-\omega_p+\omega_a+\omega_s)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\tilde{k}_a,\sigma_a}^* e^{-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle$
- ⊗ $\sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s,$
- $e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c+\hat{H}_F)t'}\hat{H}_{int}|\tilde{m}\rangle \otimes |n_p\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s$
 $= \sum_{\tilde{m},\tilde{j}} e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t'+i(\omega_{\tilde{m}0}+\omega_a-\omega_p+\omega_s)t'} \vec{d}_{\tilde{m}\tilde{m}} \cdot \vec{\eta}_{\tilde{k}_p,\sigma_p}^* e^{+i\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j}} |\tilde{m}\rangle$
- ⊗ $\sqrt{n_p}|n_p-1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a+1}|n_a+1\rangle_a \otimes |1\rangle_s,$

então,

$$\begin{aligned}
e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(2)}(t')\rangle &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{j,\bar{j},\bar{j}} \sum_{m,\bar{m},\bar{m}} |\bar{m}\rangle \\
&\otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \left\{ \right. \\
&+ e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) v_1(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} + \omega_s)t'} \\
&+ e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) v_2(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} + \omega_a)t'} \\
&+ e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) v_3(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} + \omega_s)t'} \\
&+ e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) v_4(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} - \omega_p)t'} \\
&+ e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) v_5(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} + \omega_a)t'} \\
&+ e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) v_6(t') e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}} - \omega_p)t'} \left. \right\},
\end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned}
|\psi^{(3)}(t)\rangle &= \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t} \int_0^t e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_c + \hat{H}_F)t'} \hat{H}_{int} |\psi^{(2)}(t')\rangle dt' \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_0 t} e^{-i(\omega_{m0} - \omega_p + \omega_a + \omega_s)t} \sum_{j,\bar{j},\bar{j}} \sum_{m,\bar{m},\bar{m}} |\bar{m}\rangle \\
&\otimes \sqrt{n_p} |n_p - 1\rangle_p \otimes \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1\rangle_a \otimes |1\rangle_s \left\{ \right. \\
&+ e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) g_1(t) \\
&+ e^{+i(\vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) g_2(t) \\
&+ e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) g_3(t) \\
&+ e^{-i(\vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) g_4(t) \\
&+ e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) g_5(t) \\
&+ e^{-i(\vec{k}_s \cdot \vec{r}_{0j} + \vec{k}_a \cdot \vec{r}_{0\bar{j}} - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_{0\bar{j}})} (\vec{d}_{m0} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_s, \sigma_s}^*) (\vec{d}_{\bar{m}m} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_a, \sigma_a}^*) (\vec{d}_{\bar{m}\bar{m}} \cdot \vec{\eta}_{\vec{k}_p, \sigma_p}^*) g_6(t) \left. \right\},
\end{aligned}$$

onde podemos escrever

$$\begin{aligned}
g_1(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_s)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_a)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}-\omega_p)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}-\omega_p)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt', \\
g_2(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_a)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_s)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}-\omega_p)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}-\omega_p)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt', \\
g_3(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_s)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_a)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}+\omega_a)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}+\omega_a)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt', \\
g_4(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}-\omega_p)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}+\omega_a+\omega_s)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}+\omega_a)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}+\omega_a)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt', \\
g_5(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}+\omega_a)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}-\omega_p+\omega_s)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}+\omega_s)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}+\omega_s)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt', \\
g_6(t) &= \int_0^t e^{+i(\omega_{\bar{m}\bar{m}}-\omega_p)t'} \left[\int_0^{t'} e^{+i(\omega_{\bar{m}0}+\omega_a+\omega_s)t''} \right. \\
&\quad \times \left. \left(e^{-i(\omega_{m0}+\omega_s)t''} \int_0^{t''} e^{+i(\omega_{m0}+\omega_s)t'''} dt''' \right) dt'' \right] dt'.
\end{aligned}$$

Um breve comentário sobre $g_j(t)$, para $j = 1, \dots, 6$: todos eles podem se escritos como

$$\begin{aligned}
g(t) &= \int_0^t e^{+ict'} \left[\int_0^{t'} e^{+ibt''} \left(e^{-iat''} \int_0^{t''} e^{+iat'''} dt''' \right) dt'' \right] dt' \\
&= \int_0^t e^{+ict'} \left[\int_0^{t'} e^{+ibt''} \left(\frac{1 - e^{-iat''}}{ia} \right) dt'' \right] dt' \\
&= \int_0^t e^{+ict'} \left[\frac{e^{+ibt'} - 1}{ib ia} - \frac{e^{+i(b-a)t'} - 1}{i(b-a) ia} \right] dt' \\
&= \frac{e^{+i(c+b)t} - 1}{i(c+b) ib ia} - \frac{e^{+i(c+b-a)t} - 1}{i(c+b-a) i(b-a) ia} + \frac{e^{+ict} - 1}{ic ib i(b-a)}.
\end{aligned}$$

Caso pudermos supor que

$$ct \sim (c + b)t \sim (c + b - a)t \rightarrow 0,$$

e expandir todos os termos exponenciais, concluímos que o termo principal é dado por $g(t) \rightarrow \frac{1}{6}t^3$.

Bibliografia

- [1] E. Fermi. *Thermodynamics*. Dover books in physics and mathematical physics. Dover Publications, 1956.
- [2] S. Carnot. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 1, 1872.
- [3] S. Salinas. *Introduction to Statistical Physics*. Graduate Texts in Contemporary Physics. Springer New York, 2001.
- [4] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler. *Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [5] L. Boltzmann. *Lectures on Gas Theory*. Dover Publications Inc., 1995.
- [6] M. Planck. *The Theory of Heat Radiation*. P. Blakiston's Son & Co., Philadelphia, 1914.
- [7] R. Clausius. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. *Annalen der Physik*, 155:500–524, 1850.
- [8] R. Clausius. Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. *Annalen der Physik*, 169:481–506, 1854.
- [9] R. Clausius and T.A. Hirst. *The Mechanical Theory of Heat: With Its Applications to the Steam-engine and to the Physical Properties of Bodies*. J. Van Voorst, 1867.
- [10] W. Thomson. *On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule's equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam*, volume 20. Edinburgh: Royal Society of Edinburgh, 1851.
- [11] D. N. Page. Information loss in black holes and/or conscious beings?, arXiv:hep-th/9411193, 1994.
- [12] W. Nernst. *The new heat theorem: its foundations in theory and experiment*. Dover books on physics and mathematical physics. Dover Publications, 1969.

- [13] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I Tinoco, and C. Bustamante. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality. *Science*, 296(5574):1832–1835, 2002.
- [14] W. L. Ribeiro, G. T. Landi, and F. L. Semião. Quantum thermodynamics and work fluctuations with applications to magnetic resonance. *Am. J. Phys.*, 84(12):948p–957p, 2016.
- [15] J. Heath and K. Bedell. Exotic quantum statistics from a many-body theory of Majorana fermions. arXiv:1709.04483, 2017.
- [16] J. M. Horowitz and K. Jacobs. Energy cost of controlling mesoscopic quantum systems. *Phys. Rev. Lett.*, 115:130501, Sep 2015.
- [17] T. B. Batalhão, A. M. Souza, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, M. Paternostro, E. Lutz, and R. M. Serra. Irreversibility and the arrow of time in a quenched quantum system. *Phys. Rev. Lett.*, 115:190601, Nov 2015.
- [18] T. A. Barbosa. *A definition of quantum mechanical work*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, 2018.
- [19] D. Valente, F. Brito, R. Ferreira, and T. Werlang. Quantum work by a single photon. *Opt. Lett.* Vol. 43, Issue 11, pp. 2644-2647, 2018.
- [20] R. Alicki and R. Kosloff. Introduction to quantum thermodynamics: History and prospects, arXiv:1801.08314, 2018.
- [21] J. von Neumann. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*. Princeton University Press, 2018.
- [22] P. Talkner, M. Campisi, and P. Hänggi. Fluctuation theorems in driven open quantum systems. *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, 2009(02):P02025, feb 2009.
- [23] J. Anders and V. Giovannetti. Thermodynamics of discrete quantum processes. *New J. Phys.*, 15(3):033022, Mar 2013.
- [24] R Alicki. The quantum open system as a model of the heat engine. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 12(5):L103, 1979.
- [25] W. Pusz and S.L. Woronowicz. *Commun. Math. Phys.* 58:273, 1978.
- [26] A. J. Lenard. *Stat phys. Phys. Rev. E*, 19:575, 1978.
- [27] P. Talkner, E. Lutz, and P. Hanggi. Fluctuation theorems: Work is not an observable. *Phys. Rev. E* 75, 050102(R), 2007.

- [28] S. Vinjanampathy and J. Anders. Quantum thermodynamics. *Contemp. Phys.*, 57, 545, 2016.
- [29] I. Ford. *Statistical Physics: An Entropic Approach*. John Wiley & Sons. ISBN: 9781119975311, 9781118597507, 2013.
- [30] H. Tasaki. Jarzynski relations for quantum systems and some applications, arXiv:cond-mat/0009244, 2000.
- [31] M. J. Henrich, M. Michel, and G. Mahler. Driven spin systems as quantum thermodynamic machines: Fundamental limits. arXiv:0705.0075, 2007.
- [32] S. Deffner. Efficiency of harmonic quantum otto engines at maximal power. arXiv:1810.09371, 2018. *Entropy* 20, 875, 2018.
- [33] H. Wilming, R. Gallego, and J. Eisert. Second law of thermodynamics under control restrictions. *Phys. Rev. E*, 93:042126, Apr 2016.
- [34] R. Medeiros de Araújo, T. Häffner, R. Bernardi, D. S. Tasca, M. P. J. Lavery, M. J. Padgett, A. Kanaan, L. C. Céleri, and P. H. Souto Ribeiro. Experimental study of quantum thermodynamics using optical vortices. *J. of Phys. Commun.*, 2(3):035012, 2018.
- [35] P. Talkner, E. Lutz, and P. Hänggi. Fluctuation theorems: Work is not an observable. *Phys. Rev. E*, 75:050102, May 2007.
- [36] J. Kurchan. A quantum fluctuation theorem, arXiv:cond-mat/0007360, 2000.
- [37] J. M. Horowitz. Quantum-trajectory approach to the stochastic thermodynamics of a forced harmonic oscillator. *Phys. Rev. E*, 85:031110, Mar 2012.
- [38] C. E. Shannon. *A Mathematical Theory of Communication*, volume 27. Jul 1948.
- [39] M. B. Plenio and V. Vitelli. The physics of forgetting: Landauer's erasure principle and information theory. *Contemp. Phys.*, 42, 25 - 60, 2001.
- [40] J. M. Deutsch. Thermodynamic entropy of a many-body energy eigenstate. *New J. Phys.*, 12(7):075021, 2010.
- [41] J. Gemmer and R. Steinigeweg. Entropy increase in k -step markovian and consistent dynamics of closed quantum systems. *Phys. Rev. E*, 89:042113, Apr 2014.
- [42] Á. Rivas. Refined weak-coupling limit: Coherence, entanglement, and non-markovianity. *Phys. Rev. A*, 95:042104, Apr 2017.
- [43] J. W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Charles Scribner's Sons, Mar 1902.

- [44] C. M. Bender, D. C. Brody, and B. K. Meister. Quantum mechanical carnot engine. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 33(24):4427, 2000.
- [45] M. Born and V. Z. Fock. *Physik*. 51:165, 1928.
- [46] F. Mazza, R. Bosisio, G. Benenti, V. Giovannetti, R. Fazio, and F. Taddei. Thermoelectric efficiency of three-terminal quantum thermal machines. *New J. Phys.*, 16(8):085001, 2014.
- [47] R. Kosloff and A. Levy. Quantum heat engines and refrigerators: Continuous devices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65:365-393, 2014.
- [48] R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff. Equivalence of quantum heat machines, and quantum-thermodynamic signatures. *Phys. Rev. X*, 5:031044, Sep 2015.
- [49] D. Dürr, S. Goldstein, and N. Zanghí. Quantum equilibrium and the origin of absolute uncertainty. *J. Stat. Phys.* 67, 843-907, 1992.
- [50] R. Uzdin and R. Kosloff. The multilevel four-stroke swap engine and its environment. *New J. Phys.*, 16(9):095003, 2014.
- [51] F. L. Curzon and B. Ahlborn. Efficiency of a carnot engine at maximum power output. *Am. J. of Phys.*, 43(1):22–24, 1975.
- [52] H.-P. Breuer and F. Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press, 2006.
- [53] R. Kosloff and T. Feldmann. Optimal performance of reciprocating demagnetization quantum refrigerators. *Phys. Rev. E*, 82:011134, Jul 2010.
- [54] T. Sutantyo, I. Husin, and T. Prayitno. Quantum-carnot engine for particle confined to cubic potential. volume 1677, page 040011, Sep 2015.
- [55] E. Geva and R. Kosloff. A quantum-mechanical heat engine operating in finite time. A model consisting of spin-1/2 systems as the working fluid. , 96:3054–3067, Feb 1992.
- [56] H. T. Quan, Y. Liu, C. P. Sun, and Franco Nori. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. *Phys. Rev. E*, 76:031105, Sep 2007.
- [57] R. Kosloff. A quantum mechanical open system as a model of a heat engine. *J. Chem. Phys.*, 80(4):1625–1631, 1984.
- [58] M. Campisi. Fluctuation relation for quantum heat engines and refrigerators. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 47(24):245001, 2014.
- [59] Li Li, M. J. W. Hall, and H. M. Wiseman. Concepts of quantum non-markovianity: a hierarchy. *Phys. Rep.*, 759, 1-51, 2018.

- [60] E.B. Davies. Markovian master equations. *Commun. Math. Phys.*, 39:91, 1974.
- [61] V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan. Completely positive dynamical semigroups of n-level systems. *J. Math. Phys.*, 17(5):821–825, 1976.
- [62] P. Franken and R. Sands. *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*. University of Michigan, Jun 1959.
- [63] M. O. Scully and M. S. Zubairy. *Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1997.
- [64] J. J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Always learning. Pearson Education, Incorporated, 1967.
- [65] G. Drobny, M. Havukainen, and V. Buzek. Stimulated emission via quantum interference: scattering of one-photon packets on an atom in a ground state. *J. Mod. Opt.*, 47:851–860, May 2000.
- [66] D. Valente, M. F. Z. Arruda, and T. Werlang. Non-markovianity induced by a single-photon wave packet in a one-dimensional waveguide. *Opt. Lett.*, 41(13):3126–3129, Jul 2016.
- [67] D. Valente, F. Brito, and T. Werlang. Dynamic stark shift induced by a single photon packet. *Opt. Lett.*, 42(9):1692–1695, May 2017.
- [68] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, Aug 1961.
- [69] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 3rd edition, 2008.
- [70] D. P. Caetano, C. H. Monken, and P. H. Souto Ribeiro. Control of conditional pattern with polarization entanglement. arXiv:quant-ph/0304180, 2003.
- [71] R. Medeiros de Araújo, T. Häffner, R. Bernardi, D. S. Tasca, M. P. J. Lavery, M. J. Padgett, A. Kanaan, L. C. Céleri, and P. H. Souto Ribeiro. Experimental study of quantum thermodynamics using optical vortices. *J. of Phys. Commun.*, 2(3):035012, Mar 2018.
- [72] M. Beck. Quantum mechanics: Theory and experiment. *Contemp. Phys.*, 54(1):77–77, 2013. ISBN-10: 0199798125.
- [73] G. A. Barbosa. Can humans see beyond intensity images?, arXiv:1202.5434, 2012.
- [74] J. L. Catalano. Spontaneous parametric down-conversion and quantum entanglement. *University Honors Theses*, 2014. Paper 52.

-
- [75] M. F. Z. Arruda, W. C. Soares, S. P. Walborn, D. S. Tasca, A. Kanaan, R. Medeiros de Araújo, and P. H. Souto Ribeiro. Klyshko's advanced-wave picture in stimulated parametric down-conversion with a spatially structured pump beam. *Phys. Rev. A* 98, 023850, 2018.
- [76] Á. Rivas and S. F. Huelga. Open quantum systems. an introduction. arXiv:1104.5242, 2011.