

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Camilo Alberto Estrada Guerra

**CONTROLE QUÂNTICO COERENTE EM SISTEMAS DE NÍVEIS
DISCRETOS**

Florianópolis(SC)

2012

Camilo Alberto Estrada Guerra

**CONTROLE QUÂNTICO COERENTE EM SISTEMAS DE NÍVEIS
DISCRETOS**

Dissertação submetida ao Departamento de
Física para a obtenção do Grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Luis Guilherme de
Carvalho Rego.

Florianópolis(SC)

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

G934c Guerra, Camilo Alberto Estrada
Controle quântico coerente em sistemas de níveis discretos
[dissertação] / Camilo Alberto Estrada Guerra ; orientador,
Luis Guilherme de Carvalho Rego. - Florianópolis, SC, 2012.
121 p.: grafs., tabs.

Dissertação [mestrado] - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa
de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Pulsos ultra curtos de lasers. 3. Teoria
quântica de campos. 4. Dissipação de energia. I. Rego, Luis
Guilherme de Carvalho. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

A mi Familia que ni la eternidad me alcanzará
para agradecerles...

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente aos meus pais, Sara e Jesus, ao meu irmão, Andrés, por todo o apoio das mais diferentes formas ao longo de todo meu aprendizado. Sem dúvida, devo a eles minha vontade de compreender, minha curiosidade e meu gosto por estudar; sem eles nunca teria chegado até aqui.

Sou muitíssimo grato ao Prof. Luis Guilherme, meu orientador no mestrado, pela sua paciência, por tudo que me ensinou e por toda sua atenção ao longo destes dois anos.

Agradeço muito aos meus amigos, Anita, Giustino, Juliano e a sua galera. À minha namorada, Mariita, por todo seu carinho, amor e apoio que me dá em todo momento. Ao meu pai brasileiro, Ulises. Aos meus colegas da Colômbia, David Felipe, Omar, David, Camilo. Ao Antônio pelas suas ajudas quando precisei dele. Também aos que estou esquecendo.

Agradeço também ao Reuni e ao CNPq pelo apoio financeiro nestos dois anos do mestrado.

*¡Qué nostalgia de ti cuando no estás ausente!
(Te invito a comer uvas esta tarde
o a tomar café, si llueve,
y a estar juntos siempre, siempre, hasta la noche.)*

Jaime Sabines

RESUMO

Dois métodos de controle quântico são aplicados à dinâmica coerente de sistemas de dois níveis utilizando o campo eletromagnético de um laser que interage com o sistema.

Inicialmente apresentamos uma breve revisão sobre as propriedades gerais de pulsos de laser ultracurtos, pois o laser é a ferramenta de controle mais utilizada.

Estuda-se detalhadamente a teoria quântica de sistemas de dois e três níveis interagindo com um campo eletromagnético monocromático. Além do formalismo da função de onda para um sistema quântico fechado, estuda-se o formalismo da matriz densidade para obtermos a equação nas aproximações de Born e de Markov comumente usadas para o sistema de dois níveis interagindo com um laser. Quando se incluem os efeitos de decoerência e de dissipação, a dinâmica do sistema é afetada pelo vácuo eletromagnético e a dinâmica oscilatória das populações tem sua amplitude amortecida, decaindo exponencialmente com um tempo característico da interação do sistema quântico com o ambiente.

Finalmente, implementa-se computacionalmente o procedimento de controle por ondas contínuas seccionado no tempo para um sistema de dois níveis. Controlando a função de onda ou a matriz densidade do sistema quântico, conseguimos que o valor esperado de um observável (qualquer) siga uma trajetória específica desejada. O controle total é conseguido quando ignoramos os efeitos de decoerência e dissipação. Quando incluímos tais efeitos, o controle é perdido após certo tempo. Por último, implementamos o método de controle ótimo para um sistema de dois níveis. Obtemos um pulso laser capaz de transferir a população do estado base para o estado excitado. Esta dissertação discute as características que têm cada um dos métodos.

Palavras-chave: Pulsos de Femtossegundos, Sistemas de Dois Níveis, Sistemas de Três Níveis, Transferência de população, Dissipação, Decoerência, Controle Quântico.

ABSTRACT

Two methods of quantum control are used to obtain the coherent quantum dynamics of two-level systems by means of the electromagnetic field of a laser that interacts with the system.

First, we make a short review of the general properties of laser pulses, which are an important tool to control quantum systems.

We study, in detail, the quantum theory of two and three-level quantum systems interacting with a monochromatic electromagnetic field. In addition to the wave function formalism for a closed quantum system, we also study the density matrix formalism where the master equation is obtained in the framework of Born and Markov approximations, commonly used for two-level systems interacting with a laser. When the effects of decoherence and dissipation are included, the quantum dynamics of the system is affected by the electromagnetic vacuum and the the populations dynamics are damped.

Finally, we implemented computationally the procedure for piecewise coherent control in two-level systems. By controlling the wavefunction and density matrix, we are able to control the expected value of an observable through a specific trajectory. Total control is achieved when we ignore the effects of decoherence and dissipation. By including such effects, the control is lost after some time. Additionally, we applied the optimal control method for a two-level system, and obtained a laser pulse that is capable of transferring the population from the ground state to the excited state. The dissertation analyzes the characteristics of each method.

Keywords: Femtosecond pulses, Two Level Systems, Three Level Systems, Population transfer, Decoherence, Dissipation, Quantum Control.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 O método de controle pump dump e suas duas superfícies de energia potencial de uma molécula. O pulso de bombeio cria um pacote de onda dos estados da superfície excitada de energia potencial. Logo vai evoluir livremente até que o pulso de laser descarte transfere a população novamente até a superfície de energia potencial do estado base, resultando assim o canal de reação desejado. 23
- Figura 2 Modelos do Controle por meio de duas Trajetórias de Interferência Quântica: a) Duas trajetórias de excitação óptica, a e b , interferem quando os campos que produzem as trajetórias são coerentes. b) Trajetória de excitação óptica com 2×2 fótons. Dois fótons com frequência ω_1 produzem a excitação através da trajetória a . Na trajetória b , dois campos são usados: primeiro o campo com frequência ω_2 e depois o campo com frequência ω_1 . Neste caso, $\omega_2 = 3\omega_1$, $2\omega_1 = \omega_{fi}$ e $\omega_2 - \omega_1 = \omega_{fi}$. c) Trajetória de excitação óptica com 3×1 fóton. Dois fótons do primeiro campo com frequência ω_1 e outro fóton do segundo campo com frequência ω_2 geram a excitação através da trajetória a , enquanto que na trajetória b um fóton de frequência ω_3 produz a excitação. 24
- Figura 3 Configuração tipo Λ para um sistema quântico de três níveis. O pulso laser 1 acopla o estado excitado $|e\rangle$ e o estado intermediário $|s\rangle$. O pulso 2 acopla o estado base $|g\rangle$ com o estado $|s\rangle$ 25
- Figura 4 Um pulso Gaussiano chirped. 32
- Figura 5 Modelo de um átomo de dois níveis interagindo com um campo laser e o vácuo eletromagnético. 37
- Figura 6 Dependência temporal da população do estado base $|c_g(t)|^2$, do estado excitado $|c_e(t)|^2$ e a inversão de população $|c_e(t)|^2 - |c_g(t)|^2$ para o átomo de dois níveis interagindo com o campo laser. Linha vermelha para $\Delta = 0$, linha verde para $\Delta = 2\Omega_R$ e linha azul para $\Delta = 4\Omega_R$, e t tem unidades de Ω_R^{-1} 41
- Figura 7 Representação geométrica de FVH fazendo uso do isomorfismo entre um sistema de dois níveis e um vetor de estado \mathbf{r}' que precessa sobre uma esfera unitária. O vetor de estado \mathbf{r}' precessa em torno de um campo vetorial $\boldsymbol{\Omega}'$, de acordo com a equação $\dot{\mathbf{r}}' = \boldsymbol{\Omega}' \times \mathbf{r}'$. A componente z do vetor \mathbf{r}' é a diferença de população entre os dois estados quânticos. As componentes x e y são as polarizações, i.e., as partes real e imaginária da coerência da amplitude nos dois níveis, respectivamente. No referencial rotante de frequência ω , a componente z do vetor $\boldsymbol{\Omega}'$ é o detuning do

campo ressonante, e as componentes x e y indicam a amplitude do campo para cada direção, respectivamente. No referencial rotante, a componente y pode ser escolhida igual a 0 (já que a fase total do campo é irrelevante), a menos que haja uma mudança não uniforme na fase do campo durante o processo. 46

Figura 8 Campo magnético fazendo um cone com uma velocidade angular ω 53

Figura 9 Gráfico da probabilidade de transição, eq. (3.66), no regime não adiabático ($\omega \gg \omega_1$), e no regime adiabático ($\omega_1 \gg \omega$). 54

Figura 10 As três configurações possíveis dos níveis de energia de um átomo de três níveis: (a) Ξ , (b) V , e (c) Λ , onde (0) é o estado $|g\rangle$, (1) o estado $|e\rangle$, e (2) o estado $|s\rangle$ 55

Figura 11 Populações do estado base $|g\rangle$ (azul), estado excitado $|e\rangle$ (rosa) e do estado auxiliar $|s\rangle$ (amarela) para a configuração Ξ 59

Figura 12 Populações do estado base $|g\rangle$ (azul), estado excitado $|e\rangle$ (rosa) e do estado auxiliar $|s\rangle$ (amarela) para a configuração V 61

Figura 13 População do estado base, $|g\rangle$ 77

Figura 14 População do estado excitado, $|e\rangle$ 78

Figura 15 População da inversão da população, $|c_e|^2 - |c_g|^2$ 79

Figura 16 O observável $\hat{V} = |e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta, $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta). 83

Figura 17 O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta, $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta). 84

Figura 18 O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta, $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta). 85

Figura 19 O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois

níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta, $S(t) = 2 \tan^{-1}(t)$, para $\langle \hat{V}(t) \rangle$ (linha preta).	86
Figura 20 O observável \hat{V} igual a $ e\rangle\langle e $. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta é $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).	87
Figura 21 O observável \hat{V} igual a $ e\rangle\langle e $. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta é $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).	88
Figura 22 O observável \hat{V} igual a $ e\rangle\langle e $. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta é $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).	89
Figura 23 O observável \hat{V} igual a $ e\rangle\langle e $. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta é $S(t) = 2 \tan^{-1}(t)$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).	90
Figura 24 Esquema do algoritmo para o controle ótimo.	102
Figura 25 Implementação teórica do controle ótimo quântico.	103
Figura 26 Implementação experimental do controle ótimo quântico.	103
Figura 27 População do estado base do sistema de dois níveis após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$.	105

Figura 28 População do estado excitado do sistema de dois níveis após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$	106
Figura 29 Campo laser otimizado após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$	107
Figura 30 Transferência da população para $\mu_{ge} = \mu_{eg} = 1.0$, $\bar{E}(0) = 0.1$ e 5000 iterações.	108
Figura 31 Campo ótimo para a transferência da população.	108
Figura 32 Transferência da população para $\mu_{ge} = \mu_{eg} = 1.0$, $\bar{E}(0) = 0.1$ e 5000 iterações.	109
Figura 33 Campo ótimo para a transferência da população.	109

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
Controle Pump-Dump	22
Controle através de Interferência de Trajetórias Quânticas	23
Controle pelo efeito STIRAP (<i>Stimulated Raman Adiabatic Passage</i>) .	25
Controle Ótimo	26
SOBRE A CONTROLABILIDADE DOS SISTEMAS QUÂNTICOS .	27
Exemplo: Controlabilidade total para um Sistema de Dois Níveis	28
2 PULSOS ELETROMAGNÉTICOS ULTRACURTOS.	31
3 INTERAÇÕES DE UM ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO CLÁSSICO E AS OSCILAÇÕES DE RABI.	37
3.1 MODELO DO ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELÉTRICO.	37
3.2 A REPRESENTAÇÃO DE FEYNMAN-VERNON-HELLWARTH (FVH)	41
3.3 A ESFERA DE BLOCH E A REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE DOIS NÍVEIS.	47
3.4 O TEOREMA ADIABÁTICO QUÂNTICO	50
3.4.1 Processo Adiabático	50
4 ÁTOMO DE TRÊS NÍVEIS INTERAGINDO COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO CLÁSSICO.	55
4.1 MODELOS PARA UM SISTEMA DE TRÊS NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO.	55
5 SISTEMA QUÂNTICO ABERTO	63
5.1 OPERADOR DENSIDADE REDUZIDO	63
5.2 DECAIMENTO ESPONTÂNEO DE UM ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS	68
5.3 ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS INTERAGINDO COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO E O VÁCUO ELETROMAGNÉTICO COMO RESERVATÓRIO	72
6 PROCEDIMENTO POR PEDAÇOS INDEPENDENTE DO TEMPO PARA CONTROLAR SISTEMAS DE DOIS NÍVEIS	81
7 CONTROLE QUÂNTICO ÓTIMO	91
7.1 TEORIA.....	91
7.1.1 Derivação das Equações do Controle	92
7.2 VARIAÇÃO DE J	93
7.2.1 Variação com respeito à função de onda Ψ	93

7.2.2	Variação com respeito ao multiplicador de Lagrange χ	94
7.2.3	Variação com respeito ao campo	95
7.3	EQUAÇÕES DE CONTROLE	95
7.4	OPERADORES META	96
7.4.1	Operador projeção	96
7.4.2	Operador local	96
7.4.3	Operadores meta de múltiplos objetivos	97
7.4.4	Penalidade finita versus controlabilidade completa	97
7.5	ALGORITMO	98
7.5.1	Algoritmo de Iteração	99
7.5.2	Implementação discreta do algoritmo	100
8	CONCLUSÕES	111
8.1	FUTURAS PERSPECTIVAS	113
	Referências Bibliográficas	115

1 INTRODUÇÃO

O controle de estados quânticos é um objetivo almejado por muitos pesquisadores no campo da física e química, pois o domínio de tal conhecimento tornaria possível manipular as propriedades ópticas da matéria, otimizar reações químicas, criar novas moléculas e novos materiais, entre outras conquistas. Além disso, manipular a dinâmica de estados quânticos coerentes nos permitiria realizar operações envolvendo lógica quântica. Embora a teoria de controle seja um campo bastante desenvolvido em áreas como engenharia mecânica e de automação, no campo das ciências básicas isso não ocorre devido à natureza quântica das partículas fundamentais, elétrons e átomos neste caso.

A invenção do *laser*¹ de cristal de rubi no início dos anos 1960, por Theodore H. Maiman, nos laboratórios de pesquisa Hughes, gerou uma grande expectativa, de que esse dispositivo poderia ser utilizado para controlar a dinâmica de estados quânticos. A radiação laser, na região visível e ultravioleta do espectro eletromagnético, pode excitar os elétrons mais externos de átomos e moléculas. Tais elétrons de valência determinam muitas das propriedades da molécula, viabilizando o controle da reatividade química por meio da radiação laser. Em princípio uma ligação química pode ser criada ou rompida de forma seletiva se excitarmos a molécula com radiação de comprimento de onda correspondente à frequência de vibração natural dessa ligação. As primeiras tentativas de executar esta ideia foram feitas nos anos 1970 (LETOKHOV, 1977; BLOEMBERGEN; YABLONOVITCH, 1978; ZEWAIL, 1980). O procedimento consistiu em ajustar um laser monocromático à frequência característica de uma particular ligação química em uma molécula. Esperava-se que a energia do laser seria absorvida seletivamente pelos átomos unidos pela ligação e, finalmente, a ligação seria quebrada. Contudo, foi observado que a distribuição intramolecular da energia vibracional inicialmente depositada na ligação química dissipa rapidamente essa excitação local e, portanto, impede a quebra da ligação selecionada (BLOEMBERGEN; ZEWAIL, 1984; ELSAESSER; KAISER, 1991; ZEWAIL, 1996). Como efeito espúrio, esse processo aumenta rapidamente a temperatura dos graus de liberdade rovibracionais da molécula, da mesma forma que o aquecimento incoerente, frequentemente tendo por resultado a quebra das ligações mais fracas, que não é o efeito desejado. Consequentemente, percebeu-se que não basta ajustar a frequência do laser para quebrar a ligação molecular; é preciso recorrer ao uso da *interferência quântica* como rota para o controle quântico. Após as tentativas iniciais, novas ideias

¹*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.*

surgiram, como o uso de caminhos múltiplos para aumentar a probabilidade de ocorrência dos processos desejados e minimizar os processos indesejados. Desde que haja controle suficiente sobre um pulso de luz, a mecânica quântica prevê que é possível excitar moléculas por meio de pulsos laser através de duas ou mais trajetórias de interferência, para que as amplitudes de probabilidade interfiram construtivamente para o processo desejado e destrutivamente para os processos indesejados. Simultaneamente, métodos teóricos foram desenvolvidos para obter a combinação ótima de trajetórias para controlar um dado processo quântico e o pulso laser capaz de promover tal dinâmica.

A construção de pulsos laser é essencial para o controle de estados quânticos. Com os avanços da tecnologia do laser, particularmente na produção de pulsos ultracurtos, atualmente há condições técnicas de controlar processos quânticos que ocorrem em intervalos de tempo de até femtossegundos. Por exemplo, experiências modernas de controle quântico utilizam um único pulso de duração aproximada de alguns femtossegundos para mudar as órbitas do elétron e desse modo alterar as forças que governam o movimento dos núcleos, podendo determinar o resultado de um processo químico. A forma do pulso é definida utilizando-se um efeito físico baseado na relação de incerteza tempo-largura de banda. O pulso é inicialmente separado em suas componentes cromáticas, cada qual é modificada pela passagem através de um filtro e depois recombinadas para formar um pulso laser complexo, que excita as órbitas de interesse.

Várias abordagens para o controle de moléculas usando interferência de ondas em sistemas quânticos têm sido propostas e desenvolvidas, a seguir destacamos algumas delas.

CONTROLE PUMP-DUMP

Na década de 1980, Tannor e colaboradores (TANNOR; RICE, 1985; TANNOR; KOSLOFF; RICE, 1986) propuseram um método para controlar seletivamente reações químicas intramoleculares, usando dois pulsos laser sucessivos de duração de femtossegundos, com um atraso de tempo ajustável entre eles. O primeiro pulso laser de bombeio (*pump*) gera um pacote de estados vibracionais em uma superfície excitada de energia potencial da molécula. Após a excitação inicial o pacote de ondas evolui livremente, até que um segundo pulso de descarte (*dump*) transfere a população vibracional novamente à superfície de energia potencial do estado base, sobre o canal de reação desejado, como é mostrado na Fig. (1).

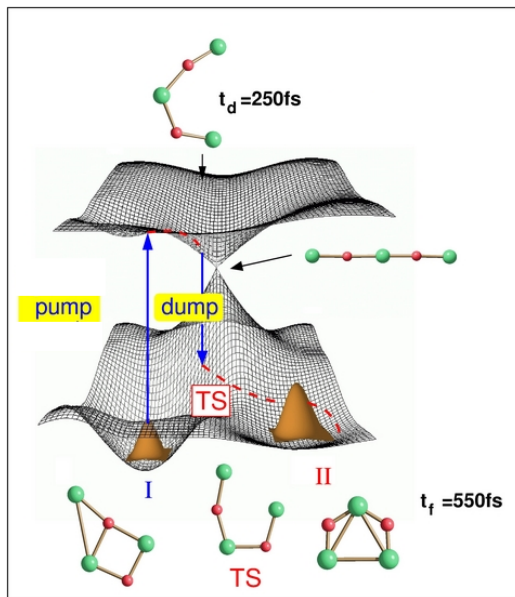


Figura 1: O método de controle pump dump e suas duas superfícies de energia potencial de uma molécula. O pulso de bombeio cria um pacote de onda dos estados da superfície excitada de energia potencial. Logo vai evoluir livremente até que o pulso de laser descarte transfere a população novamente até a superfície de energia potencial do estado base, resultando assim o canal de reação desejado.

CONTROLE ATRAVÉS DE INTERFERÊNCIA DE TRAJETÓRIAS QUÂNTICAS

Brumer e Shapiro (BRUMER; SHAPIRO, 1986; SHAPIRO; HEPBURN; BRUMER, 1988; BRUMER; SHAPIRO, 1989) identificaram o papel da interferência quântica no controle óptico de sistemas moleculares e foram um dos primeiros a perceber a importância da coerência no controle quântico, propondo maneiras de utilizá-la no controle de reações químicas. Eles propuseram usar dois feixes de laser monocromáticos, com frequências e intensidades fixas, e fases ajustáveis, para produzir interferência quântica entre duas trajetórias de reação. A análise teórica mostrou que a diferença de fase entre os dois campos de laser tornaria possível controlar as frações de desintegração em reações moleculares (CHAN; BRUMER; SHAPIRO, 1991;

CHEN; BRUMER; SHAPIRO, 1993). O método de interferência quântica através de duas trajetórias também pode ser usado para controlar a transferência de população entre estados ligados (CHEN; YIN; ELLIOTT, 1990; CHEN; ELLIOTT, 1990). Resumidamente, esta técnica de controle usa dois estados puros. Um estado inicial discreto $|i\rangle$ e outro estado final $|f\rangle$ que pode estar ligado ao contínuo. Ambos estão ligados por duas trajetórias ópticas diferentes de excitação, **Trajétória a** e **Trajétória b**, como é mostrado na Fig. 2(a).

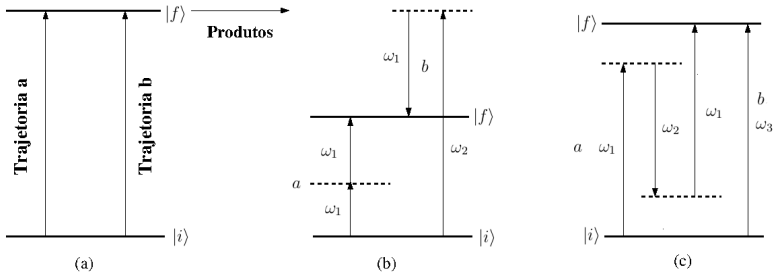


Figura 2: Modelos do Controle por meio de duas Trajetórias de Interferência Quântica: a) Duas trajetórias de excitação óptica, a e b , interferem quando os campos que produzem as trajetórias são coerentes. b) Trajetória de excitação óptica com 2×2 fótons. Dois fótons com frequência ω_1 produzem a excitação através da trajetória a . Na trajetória b , dois campos são usados: primeiro o campo com frequência ω_2 e depois o campo com frequência ω_1 . Neste caso, $\omega_2 = 3\omega_1$, $2\omega_1 = \omega_{fi}$ e $\omega_2 - \omega_1 = \omega_{fi}$. c) Trajetória de excitação óptica com 3×1 fóton. Dois fótons do primeiro campo com frequência ω_1 e outro fóton do segundo campo com frequência ω_2 geram a excitação através da trajetória a , enquanto que na trajetória b um fóton de frequência ω_3 produz a excitação.

A probabilidade de excitação para o estado $|f\rangle$ pela **Trajétória a(b)** é $P_a(P_b)$. Quando as excitações dos campos ópticos são coerentes, a probabilidade total é

$$(P_{i \rightarrow f})_{coe} = P_a + P_b + P_{ab} \cos(\Delta\theta + \delta_f), \quad (1.1)$$

O terceiro termo na Eq. (1.1) ocorre por causa do efeito da interferência quântica entre as duas trajetórias e permite o controle dos produtos finais. Os argumentos da função cosseno são: $\Delta\theta$, a diferença de fase relativa entre os campos laser que promovem as excitações através de ambas as Trajetórias, e δ_f é uma fase que depende dos detalhes das funções de onda associadas aos estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$, além das especificidades do processo de excitação.

Para este método de controle, o número de fótons absorvidos ao longo

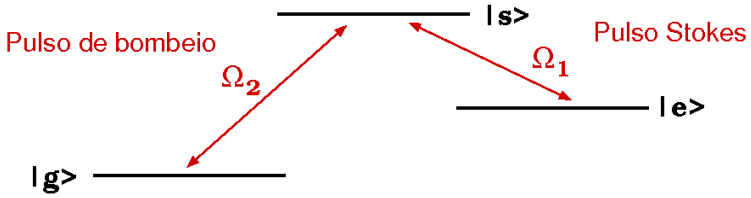


Figura 3: Configuração tipo Λ para um sistema quântico de três níveis. O pulso laser 1 acopla o estado excitado $|e\rangle$ e o estado intermediário $|s\rangle$. O pulso 2 acopla o estado base $|g\rangle$ com o estado $|s\rangle$.

das duas trajetórias deve ser par ou ímpar, em ambos os casos, para garantir que as funções de onda excitadas tenham a mesma paridade. Normalmente, excitações de um e três fótons são consideradas. A Figura 2 ilustra Trajetórias com 1×1 fóton (a), 2×2 fótons (b) e 3×1 fóton (c).

Girard e colaboradores (BLANCHET et al., 1997) discutem teoria e experiência relacionados ao controle temporal coerente da fotodissociação da molécula de césio (Cs_2). Nessa experiência são usados dois pulsos idênticos de femtossegundos para promover a superposição de dois pacotes de ondas vibracionais, no estado eletrônico ligante do Cs_2 . A interferência quântica entre eles é controlada pelo tempo de atraso entre os pulsos para, assim, controlar a probabilidade de fotodissociação.

CONTROLE PELO EFEITO STIRAP (*STIMULATED RAMAN ADIABATIC PASSAGE*)

Em 1980, Bergmann e colaboradores (GAUBATZ et al., 1998; KUKLINSKI et al., 1989; GAUBATZ et al., 1990; SHORE et al., 1991) demonstraram um método muito eficiente para a transferência adiabática de população entre estados quânticos discretos em átomos ou moléculas. Nesta abordagem, conhecida como STIRAP (*Stimulated Raman Adiabatic Passage*), dois pulsos laser com um tempo de atraso entre ambos (geralmente, de duração de alguns nanossegundos) são aplicados a uma configuração de três níveis do tipo Λ . O propósito do efeito é produzir a transferência completa de população entre os dois níveis inferiores, $|g\rangle$ e $|e\rangle$, não acoplados diretamente entre si, mas indiretamente acoplados por meio de um estado superior, $|s\rangle$, como indica a Fig. (3).

A sequência usada no método STIRAP é contra-intuitiva, pois o pulso Stokes que acopla o estado intermediário $|s\rangle$ ao estado final $|e\rangle$ precede o

pulso de bombeio que acopla o estado inicial $|g\rangle$ ao estado intermediário. Contudo, para que o efeito de transferência ocorra os pulsos também devem sobrepôr-se parcialmente. Os campos elétricos do laser devem ser suficientemente fortes para gerar muitos ciclos de oscilações de Rabi. A coerência induzida pelo laser entre os estados quânticos é controlada pelo ajuste do tempo de atraso entre os pulsos, cuidando para que a população no estado intermediário permaneça quase zero, evitando perdas por decaimentos radiativos e não radiativos. Revisões detalhadas do método STIRAP e técnicas relacionadas à passagem adiabática podem ser encontradas nas referências (BERGMANN; THEUER; SHORE, 1998; VITANOV et al., 2001). Embora a eficiência do método STIRAP em condições ideais seja muito alta, sua aplicabilidade está restrita ao controle da transferência de população entre estados discretos de átomos e moléculas pequenas (moléculas diatômicas e triatômicas). Em moléculas grandes (poliatômicas), a elevada densidade de estados geralmente arruína o efeito de passagem adiabática (BERGMANN; THEUER; SHORE, 1998; VITANOV et al., 2001).

CONTROLE ÓTIMO

Os modelos de controle quântico anteriores fazem uso da interferência quântica para controlar os sistemas por meio de pulsos laser. Uma característica comum a esses métodos é que tentam manipular a evolução do sistema quântico, controlando apenas um parâmetro: a diferença de fase entre duas trajetórias quânticas produzida pelo tempo de atraso entre os dois pulsos laser. Embora o controle com único parâmetro possa ser eficaz em sistemas relativamente simples, os sistemas mais complexos exigem um método de controle mais flexível. Os esquemas de controle por único parâmetro foram generalizados sob o conceito de controle com pulsos laser ultracurtos modelados artificialmente. Rabitz e colaboradores (SHI; RABITZ, 1988; SHI; WODY; RABITZ, 1988; SHI; RABITZ, 1989; PEIRCE; DAHLEH; RABITZ, 1988), entre outros (KOSLOFF et al., 1989; JAKUBETZ; MANZ; SCHREIER, 1990), sugeriram que seria possível orientar a evolução quântica para um canal desejado através da construção e adaptação de um campo elétrico dependente do tempo (pulso laser), o qual vai adaptando-se à dinâmica do sistema. Dentre as técnicas experimentais de modelamento do pulso laser, um algoritmo genético pode analisar o estado final do sistema quântico, frente ao estado final desejado, e realiza alterações no pulso até que este esteja otimizado, durante aplicações sucessivas. Um pulso laser otimizado pode ter forma temporal e uma composição espectral complexas. As fases e as frequências são otimizadas para excitar um padrão de interferência entre tra-

jetórias quânticas, para atingir objetivamente a dinâmica desejada (SHI; WOODY; RABITZ, 1988; PEIRCE; DAHLEH; RABITZ, 1988).

SOBRE A CONTROLABILIDADE DOS SISTEMAS QUÂNTICOS

Uma das questões fundamentais do controle quântico é avaliar a controlabilidade do sistema. Um sistema quântico é controlável sob um conjunto de configurações ou estados, $S = \{\psi\}$, se para qualquer par de configurações $\psi_1, \psi_2 \in S$ existe um controle dependente do tempo $\varepsilon(\cdot)$ que pode levar o sistema desde a configuração inicial ψ_1 à configuração final ψ_2 em um tempo finito T . Aqui, a noção de configuração pode designar o estado do sistema (ρ), o valor esperado de um observável ($\text{Tr}[\rho\Theta]$), o operador de evolução \hat{U} ou o mapa Kraus Φ , dependendo do problema de controle. A controlabilidade de sistemas quânticos fechados com dinâmica unitária é um problema bem estudado (HUANG; TARN; CLARK, 1983; TURINICI; RABITZ, 2003, 2010; MENDES; MANKO, 2011), mas a controlabilidade de sistemas quânticos abertos tem sido investigada apenas recentemente (LLOYD; L.VIOLA, 2001; WU et al., 2007; MENDES, 2009; DIRR et al., 2009).

Segundo a definição proposta por Schirmer *et al.* (SCHIRMER; FU; SOLOMON, 2001), um sistema quântico

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad \mathcal{H}_0 = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle\langle n|, \quad \mathcal{H}_1 = \sum_{m=1}^M f_m(t) \mathcal{H}_m,$$

é completamente controlável se cada operador de evolução \hat{U} é acessível desde o operador identidade $\hat{\mathbf{I}}$ através da equação de Schrödinger para o operador evolução temporal

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \hat{U}(t, t_0), \quad (1.2)$$

assegurando assim uma evolução unitária e dá lugar a um conjunto de estados acessíveis através do operador $\hat{U}(t, t_0)$.

A evolução unitária preserva o espectro do estado quântico (ou seja, os autovalores da matriz densidade). Todas as matrizes densidade que têm os mesmos autovalores formam um conjunto de estados unitariamente equivalentes (por exemplo, o conjunto de todos os estados puros). Portanto, em uma evolução unitária, um sistema quântico pode ser dito controlável unicamente dentro de um conjunto de estados unitariamente equivalentes (SCHIRMER; SOLOMON; LEAHY, 2002b, 2002a). A controlabilidade da matriz densidade quer dizer que para qualquer par de matrizes unitariamente equivalentes

ρ_1 e ρ_2 , existe um controle $\varepsilon(\cdot)$ que leva do estado inicial ρ_1 ao estado final ρ_2 em um tempo finito T . Tem sido demonstrado (SCHIRMER; SOLOMON; LEAHY, 2002b; ALBERTINI; ALESSANDRO, 2003) que a controlabilidade da matriz densidade é equivalente à controlabilidade do operador de evolução.

EXEMPLO: CONTROLABILIDADE TOTAL PARA UM SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

Para mostrar que o sistema de dois níveis é completamente controlável sob uma interação dipolar entre o laser e o sistema, utilizamos os teoremas de (RAMAKRISHNA et al., 1995; SCHIRMER; FU; SOLOMON, 2001). Usando esses teoremas, constrói-se uma álgebra de Lie, L_0 , de operadores hermitianos $i\mathcal{H}_0$ e $i\mathcal{H}_I$ que descrevem o sistema. Uma condição necessária e suficiente para a controlabilidade completa de um sistema quântico com (1.2) é que a álgebra de Lie L_0 tenha uma dimensão N^2 . Em particular, o sistema de dois níveis tem uma álgebra L_0 de dimensão $N^2 = 2^2$. Para construir L_0 , usamos a aproximação proposta em (SCHIRMER; FU; SOLOMON, 2001). Escrevemos o Hamiltoniano do sistema de dois níveis na forma

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_g + \omega_e)\hat{\mathbf{I}} + \frac{1}{2}\hbar(\omega_g - \omega_e)\sigma_z - E(t)d\sigma_x,$$

onde σ_k são as matrizes de Pauli com as relações de comutação: $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$. Cria-se uma matriz W , a qual representa a base de L_0 . Se a dimensão de W é N^2 o sistema é completamente controlável. A matriz W é constituída de colunas $W_{:,k}$, i.e., $W = (W_{:,1}, W_{:,2}, \dots, W_{:,N^2})$. As colunas são calculadas da seguinte forma:

- A coluna $W_{:,1} := \mathcal{H}_0$ usando o Hamiltoniano sem perturbar, i.e., $W_{:,1} = \hbar(\omega_g, 0, 0, \omega_e)^\dagger$.
- A coluna $W_{:,j} := \mathcal{H}_I$ para o Hamiltoniano de interação. Para o sistema de dois níveis $W_{:,2} = (0, E(t)d, E(t)d, 0)^\dagger$.
- A coluna $W_{:,3}$ calcula-se através do comutador entre \mathcal{H}_0 e \mathcal{H}_I . Portanto, $W_{:,3} = (0, \hbar\omega_{eg}E(t)d, -\hbar\omega_{eg}E(t)d, 0)^\dagger$, onde $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$ é a frequência de transição atômica.
- A coluna $W_{:,4}$ calcula-se após ter adicionado a nova coluna; todos os comutadores com as colunas precedentes têm que ser avaliados e adicionados. Então, $W_{:,4} = (2E^2(t)d^2\hbar\omega_{eg}, 0, 0, -2E^2(t)d^2\hbar\omega_{eg})^\dagger$.

Assim, a matriz W para o sistema de dois níveis é

$$W = \begin{pmatrix} \hbar\omega_g & 0 & 0 & 2E^2d^2\hbar\omega_{eg} \\ 0 & Ed & \hbar\omega_{eg}Ed & 0 \\ 0 & Ed & -\hbar\omega_{eg}Ed & 0 \\ \hbar\omega_e & 0 & 0 & -2E^2d^2\hbar\omega_{eg} \end{pmatrix}.$$

Se $\omega_e \neq -\omega_g$ o rank da matriz W é $N^2 = 4$ e portanto o sistema é completamente controlável. Se $\omega_e = -\omega_g$ (i.e., $\omega_{eg} = -2\omega_g$) a matriz W é

$$W = \begin{pmatrix} \hbar\omega_g & 0 & 0 & -4E^2d^2\hbar\omega_g \\ 0 & Ed & -2\hbar\omega_gEd & 0 \\ 0 & Ed & 2\hbar\omega_gEd & 0 \\ -\hbar\omega_g & 0 & 0 & 4E^2d^2\hbar\omega_g \end{pmatrix},$$

e o (rank) é

$$\begin{pmatrix} \hbar\omega_g & 0 & 0 & -4E^2d^2\hbar\omega_g \\ 0 & Ed & -2\hbar\omega_gEd & 0 \\ 0 & Ed & 2\hbar\omega_gEd & 0 \\ -\hbar\omega_g & 0 & 0 & 4E^2d^2\hbar\omega_g \end{pmatrix}$$

$$\begin{matrix} R_4 \rightarrow r_1 + r_4 \\ R_3 \rightarrow r_2 - r_3 \end{matrix} \begin{pmatrix} \hbar\omega_g & 0 & 0 & -4E^2d^2\hbar\omega_g \\ 0 & Ed & -2\hbar\omega_gEd & 0 \\ 0 & 0 & -4\hbar\omega_gEd & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$R_2 \rightarrow \frac{1}{2}r_3 - r_2 \begin{pmatrix} \hbar\omega_g & 0 & 0 & -4E^2d^2\hbar\omega_g \\ 0 & -Ed & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4\hbar\omega_gEd & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

i.e., o (rank) da matriz W é $N^2 - 1 = 3$ e o sistema é não é completamente controlável de acordo à definição. Em outras palavras, a diferença em ser controlável ou não, depende de se \mathcal{H}_0 tiver traço zero ou não. O fato desconcertante na dependência de \mathcal{H}_0 sobre a controlabilidade é que se temos um hamiltoniano \mathcal{H}_0 sem traço, i.e., $\omega_e = -\omega_g$, podemos mudar por um hamiltoniano \mathcal{H}_0 com traço diferente de zero com só mudar seus níveis de energia, mas essa mudança não tem significado físico. Isto pode ser resolvido no caso de um hamiltoniano \mathcal{H}_0 para o qual só perdemos o controle sobre a fase do estado, mas isto não é relevante no caso da inversão de população. Assim, ainda para um hamiltoniano sem traço \mathcal{H}_0 , com $\omega_e = -\omega_g$, existe um campo laser que leva o sistema de um estado inicial a um número de ocupação desejado.

2 PULSOS ELETROMAGNÉTICOS ULTRACURTOS.

O controle coerente de sistemas quânticos deve ocorrer em escalas de tempo que são menores que o tempo de decoerência do sistema. Esse tempo de decoerência depende da interação do sistema quântico com o ambiente, e das características deste, por exemplo sua quantidade de graus de liberdade. De qualquer forma, o tempo de decoerência pode variar desde microssegundos até femtossegundos. Portanto devemos levar em conta a estrutura espectral/temporal dos pulsos eletromagnéticos ultracurtos que estarão interagindo com os estados quânticos da matéria. No caso atômico temos estados discretos com separação energética da ordem de 1 eV, no entanto a separação energética diminui e a largura dos níveis aumenta com o número de graus de liberdade do sistema quântico e com a temperatura. Isso deve ser levado em conta nos modelos matemáticos utilizados para controle quântico coerente.

Nesta seção faremos uma análise da estrutura espectral-temporal dos pulsos eletromagnéticos.

A dependência temporal do pulso eletromagnético pode ser descrita por meio de uma oscilação sinusoidal de frequência ω_0 , denominada frequência *portadora*, multiplicada por uma função envelope que varia mais lentamente com o tempo. Nós vamos detalhar o caso do envelope Gaussiano. Nesse caso, o campo elétrico é escrito como

$$E(t) = e^{(-\Gamma t^2 + i\omega_0 t)} = e^{-at^2} e^{i(\omega_0 t + bt^2)}, \quad (2.1)$$

onde o parâmetro complexo $\Gamma \equiv a - ib$. A parte imaginária do parâmetro Γ , b , é denominado parâmetro *chirp*¹.

A variação temporal da mudança da fase do campo elétrico da Eq. (2.1) é

$$E(t) \propto \exp[i(\omega_0 t + bt^2)] = \exp[i\phi_{tot}(t)] \quad (2.2)$$

e a frequência instantânea é definida como

$$\omega_i(t) = \frac{d\phi_{tot}(t)}{dt}. \quad (2.3)$$

Um pulso Gaussiano é chamado um pulso *chirped* quando sua frequência instantânea muda durante a duração do pulso. Na Eq. (2.1), isso implica em uma variação linear da frequência instantânea. A Fig. (4) mostra um pulso Gaussiano forte *chirp*, onde se observa uma variação considerável da frequência instantânea dentro do pulso.

¹O verbo inglês *to chirp* significa chilrear, gorjear

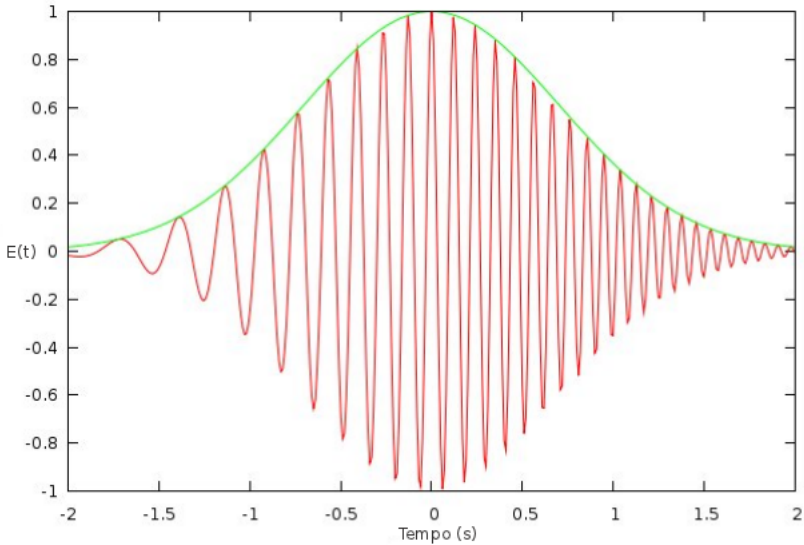


Figura 4: Um pulso Gaussiano chirped.

Para simplificar os cálculos, consideremos um pulso sem *chirp*, i.e., $b = 0$. A largura do pulso Gaussiano, τ_p , está definida como a largura total à meia altura do envelope (FWHM²), (ANTHONY, 1986)

$$\tau_p = \sqrt{\frac{2\ln 2}{a}}. \quad (2.4)$$

Podemos relacionar a largura espectral e a duração de um pulso através da transformada de Fourier, no espaço da frequência e a transformada inversa no tempo, isto é

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2.5)$$

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.6)$$

onde $E(\omega)$ representa o campo elétrico do pulso no domínio das frequências e $E(t)$ representa a evolução temporal. Já que as características temporal e

²Em inglês: Full Width at Half Maximum

espectral do campo estão relacionadas entre elas através da transformada de Fourier, a largura de banda $\Delta\omega_p$ e a duração do pulso τ_p não podem variar independentemente uma em relação à outra. Existe um mínimo no produto entre a largura de banda e a duração do pulso dada por

$$\langle\Delta t\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} t |E(t)|^2 dt}{\int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^2 dt}, \quad (2.7)$$

$$\langle\Delta\omega^2\rangle = \frac{-\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 |E(\omega)|^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega}, \quad (2.8)$$

e cumprem a desigualdade universal

$$\Delta t \Delta\omega \geq \frac{1}{2}. \quad (2.9)$$

Portanto, vemos que para um pulso de curta duração, temos um espectro de frequência grande que descreve o pulso e, além disso, temos um limite para o produto tempo-largura de frequência. Nos experimentos, as quantidades mais fáceis de medir são as larguras FWHM. Assim, a desigualdade é usualmente escrita como

$$\Delta\nu \Delta\tau_p \geq \chi, \quad (2.10)$$

onde $\Delta\nu$ e $\Delta\tau_p$ são as larguras espectrais e temporais do pulso à meia altura, respectivamente. χ é um número o que depende da forma do pulso. A Tabela 1 apresenta os valores de χ para algumas formas de pulsos (RULLIÈRE, 2005).

Para o pulso Gaussiano da Eq. (2.1), com $b=0$, fazendo a transformada de Fourier obtemos o campo elétrico no domínio das frequências, através da Eq. (2.6)

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\omega_0 t) e^{-at^2} e^{i\omega t} dt. \quad (2.11)$$

Simplificamos o integrando

$$\begin{aligned} \cos(\omega_0 t) e^{i\omega t} &= \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{2} e^{i(\omega+\omega_0)t} + \frac{1}{2} e^{i(\omega-\omega_0)t}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Por razões práticas, não é conveniente usar funções que não são zero para frequências negativas (DIELS, 2006), portanto só usamos frequências positivas. Assim tomamos o segundo termo $\Omega = (\omega - \omega_0)$ para fazer a integração.

Ignorando o termo constante $\frac{1}{2}$, a Eq. (2.11) torna-se

$$\begin{aligned}
 E(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-at^2 + i\Omega t) dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a\left(t^2 - \frac{i\Omega t}{a}\right)\right] dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a\left(t^2 - \frac{i\Omega t}{a} - \left(\frac{i\Omega}{2a}\right)^2 + \left(\frac{i\Omega}{2a}\right)^2\right)\right] dt \\
 &= \exp\left(-\frac{\Omega^2}{4a}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a\left(t - \frac{i\Omega}{2a}\right)^2\right] dt.
 \end{aligned}$$

Fazendo a substituição $x = \sqrt{a}t - i\frac{\Omega}{2\sqrt{a}}$, tal que $dt = \frac{1}{\sqrt{a}}dx$, e ignorando o fator constante, temos que

$$\begin{aligned}
 E(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4a}\right] \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4a}\right] \\
 &\approx \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4a}\right]. \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

O FWHM da largura espectral é tomada como a separação entre dois tempos,

Forma	$E(t)$	χ
Função Gaussiana	$\exp[-(t/t_0)^2/2]$	0.441
Função exponencial	$\exp[-(t/t_0)/2]$	0.140
Secante hiperbólica	$1/\cosh(t/t_0)$	0.315
Retângulo	—	0.892
Seno cardinal	$\sin^2(t/t_0)/(t/t_0)^2$	0.336
Função Lorentziana	$[1 + (t/t_0)^2]^{-1}$	0.142

Tabela 1: Valores de χ para algumas formas de pulsos.

quando a intensidade é reduzida à metade do valor do pico (ANTHONY, 1986)

$$\Delta v = \frac{\Delta \omega_p}{2\pi} = \frac{\sqrt{2a \ln 2}}{\pi}. \quad (2.14)$$

Das Eqs. (2.4) e (2.14), obtemos o resultado do produto tempo-largura espectral para um pulso de forma Gaussiana

$$\Delta \tau_p \Delta v = \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441. \quad (2.15)$$

A Eq. (2.15) mostra o mínimo (sem *chirp*) produto tempo-largura espectral para um pulso Gaussiano. Esse valor depende da forma do pulso. Essa relação teórica mínima para o produto largura espectral/temporal chama-se Transformada Limitada de Fourier.

3 INTERAÇÕES DE UM ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO CLÁSSICO E AS OSCILAÇÕES DE RABI.

3.1 MODELO DO ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELÉTRICO.

O acoplamento entre o campo eletromagnético e o átomo é fundamental para entendermos os efeitos de interação matéria-radiação. Em especial, as oscilações de Rabi surgem devido a esse acoplamento. Com o intuito de compreender tal efeito, consideremos apenas dois estados de um átomo, os quais interagem mais fortemente com o campo eletromagnético do laser: $|g\rangle$ com energia E_g e $|e\rangle$ com energia E_e , onde $E_e > E_g$, como vemos na Fig. (5). Essa aproximação, muito utilizada, trata o átomo como um sistema de dois

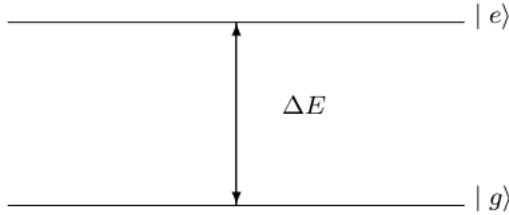


Figura 5: Modelo de um átomo de dois níveis interagindo com um campo laser e o vácuo eletromagnético.

níveis discretos. Portanto, o estado quântico do átomo pode ser descrito como

$$|\Psi(t)\rangle_{at} = c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle, \quad (3.1)$$

onde $c_g(t)$ e $c_e(t)$ são coeficientes complexos arbitrários, tal que $|c_g(t)|^2 + |c_e(t)|^2 = 1$. Sem o efeito do campo do laser, o Hamiltoniano para o átomo isolado é

$$\mathcal{H}_0 = E_g|g\rangle\langle g| + E_e|e\rangle\langle e|. \quad (3.2)$$

O Hamiltoniano de um átomo que interage com o campo do laser deve incluir um novo termo, $\mathcal{V}(t)$,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t), \quad (3.3)$$

que é escrito como

$$\mathcal{V}(t) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (3.4)$$

$$= -(|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|) \mathbf{d} (|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|) (\mathcal{E} e^{-i\omega t} + \text{c.c.}) \quad (3.5)$$

$$= -|\mathcal{E}| (d_{ge}|g\rangle\langle e| + d_{eg}|e\rangle\langle g|) \left(e^{-i(\omega t - \phi)} + e^{i(\omega t - \phi)} \right), \quad (3.6)$$

onde ω é a frequência do laser e ϕ sua fase. Pelo momento assumimos um campo laser monocromático e clássico. A polarização $\hat{\mathbf{e}}$ é suposta linear, por simplicidade, mas também pode ser descrita como circular se for necessário. Os elementos matriciais do momento dipolar elétrico satisfazem a propriedade $d_{ge} = d_{eg}^* = \langle g|d|e\rangle$. Temos também que $d_{gg} = d_{ee} = 0$, que sempre é válido para interações dipolares. A interação radiação-matéria está escrita na aproximação dipolar. Isto é, rigorosamente, o campo deve ser escrito como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{c.c.},$$

mas localmente podemos fazer a aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, que é válida quando o comprimento de onda é muito maior que as dimensões do átomo. Escrevemos a amplitude do campo laser (vetorial) como $\mathcal{E} = |\mathcal{E}| e^{i\phi}$ e os elementos do momento dipolar elétrico como $d_{ge} = |d_{ge}| e^{-i\theta}$, que inclui a orientação relativa entre \mathbf{d} e \mathbf{E} .

Segundo a equação (3.6), o termo de acoplamento radiação-matéria pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= -|\mathcal{E}| \left(|d_{ge}| e^{-i\theta} \sigma_- + |d_{ge}| e^{i\theta} \sigma_+ \right) \left(e^{-i(\omega t - \phi)} + e^{i(\omega t - \phi)} \right) \\ &= -|\mathcal{E}| |d_{ge}| \left(e^{-i\omega t} e^{-i(\theta - \phi)} \sigma_- + e^{i\omega t} e^{-i(\theta + \phi)} \sigma_- \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\omega t} e^{i(\theta + \phi)} \sigma_+ + e^{i\omega t} e^{i(\theta - \phi)} \sigma_+ \right) \quad (3.7) \\ &= -\hbar \Omega_R \left(e^{-i\omega t} e^{-i\varphi_-} \sigma_- + e^{i\omega t} e^{-i\varphi_+} \sigma_- \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\omega t} e^{i\varphi_+} \sigma_+ + e^{i\omega t} e^{i\varphi_-} \sigma_+ \right), \end{aligned}$$

onde definimos os operadores $\sigma_- = |g\rangle\langle e|$, de decaimento, e $\sigma_+ = |e\rangle\langle g|$, de excitação, $\varphi_- = \theta - \phi$ e $\varphi_+ = \theta + \phi$. A frequência de Rabi, $\Omega_R = |\mathcal{E}| |d_{ge}| / \hbar$, descreve a dinâmica quântica de oscilação do sistema, entre os estados $|g\rangle$ e $|e\rangle$, sob a influência do laser. A evolução temporal de $|\psi(t)\rangle_{at}$ é descrita pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_{at} = \mathcal{H} |\psi(t)\rangle_{at}, \quad (3.8)$$

para a qual precisamos de uma condição inicial sobre $|\psi(0)\rangle_{at}$. Para obter a evolução temporal dos coeficientes, substituímos a Eq. (3.1) na Eq. (3.8), tomamos o produto interno com $\langle g|$ e, separadamente, com $\langle e|$, de onde obtemos as equações para os coeficientes de expansão da função de onda $|\psi(t)\rangle_{at}$

$$i\frac{\partial}{\partial t}c_g(t) = \omega_g c_g(t) - \Omega_R (e^{-i\omega t} e^{-i\varphi_-} + e^{i\omega t} e^{-i\varphi_+}) c_e(t), \quad (3.9)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}c_e(t) = \omega_e c_e(t) - \Omega_R (e^{-i\omega t} e^{i\varphi_+} + e^{i\omega t} e^{i\varphi_-}) c_g(t). \quad (3.10)$$

Fazendo as substituições

$$c_g(t) = e^{-i\omega_g t} \tilde{c}_g(t), \quad (3.11)$$

$$c_e(t) = e^{-i\omega_e t} \tilde{c}_e(t), \quad (3.12)$$

que equivale a adotar o quadro de interação, obtemos equações para as novas amplitudes $\tilde{c}_g(t)$ e $\tilde{c}_e(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{c}_g(t) = i\Omega_R \left(e^{-i(\omega+\omega_{eg})t} e^{-i\varphi_-} + e^{i(\omega-\omega_{eg})t} e^{-i\varphi_+} \right) \tilde{c}_e(t),$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{c}_e(t) = i\Omega_R \left(e^{-i(\omega-\omega_{eg})t} e^{i\varphi_+} + e^{i(\omega+\omega_{eg})t} e^{i\varphi_-} \right) \tilde{c}_g(t),$$

onde definimos $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$.

Fazendo a aproximação de onda rotante (R.W.A)¹ e definindo $\Delta \equiv \omega - \omega_{eg}$ como o *detuning* entre a frequência do laser e a frequência de transição do átomo, temos

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{c}_g(t) \simeq i\Omega_R e^{i\Delta t} e^{-i\varphi_+} \tilde{c}_e(t), \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{c}_e(t) \simeq i\Omega_R e^{-i\Delta t} e^{i\varphi_+} \tilde{c}_g(t). \quad (3.14)$$

Resolvendo o sistema de equações diferenciais, obtemos a evolução temporal

¹A aproximação de onda rotante consiste em desprezar os termos que oscilam muito rápido, ou seja, aqueles que oscilam com frequências iguais à soma das frequências do laser e da transição do atômica ω_{eg} .

dos coeficientes de expansão da função de onda no quadro de interação

$$\tilde{c}_g(t) = e^{i\frac{\Delta}{2}t} \left\{ i \frac{\Omega_R}{\Omega} e^{-i\varphi} \sin(\Omega t) c_e(0) + \left[\cos(\Omega t) - i \frac{\Delta}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right] c_g(0) \right\}, \quad (3.15)$$

$$\tilde{c}_e(t) = e^{-i\frac{\Delta}{2}t} \left\{ i \frac{\Omega_R}{\Omega} e^{i\varphi} \sin(\Omega t) c_g(0) + \left[\cos(\Omega t) + i \frac{\Delta}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right] c_e(0) \right\}, \quad (3.16)$$

onde definimos $\Omega = \sqrt{(\Omega_R)^2 + (\Delta/2)^2}$, como uma frequência de Rabi efetiva para um *detuning* diferente de zero; Ω reduz-se a Ω_R quando $\Delta = 0$. Sem perda de generalidade escrevemos $\varphi_+ = \varphi$. Também podemos ver que se cumpre a condição de normalização $|\tilde{c}_g(t)|^2 + |\tilde{c}_e(t)|^2 = 1$, para $t \geq 0$.

Claramente vemos que para uma ressonância exata, i.e., $\Delta = 0$, as equações se reduzem a

$$\begin{aligned} \tilde{c}_g(t) &= \cos(\Omega_R t) c_g(0) + i e^{-i\varphi} \sin(\Omega_R t) c_e(0), \\ \tilde{c}_e(t) &= i e^{i\varphi} \sin(\Omega_R t) c_g(0) + \cos(\Omega_R t) c_e(0). \end{aligned}$$

A frequência de Rabi Ω_R representa a frequência de oscilação do sistema entre seus dois estados sob a influência do campo laser. Outra quantidade útil para caracterizar o estado do sistema atômico é a inversão de população, ou simplesmente *inversão*, definida como

$$\mathcal{W}_{cl}(\mathcal{E}, t) = |\tilde{c}_e(t)|^2 - |\tilde{c}_g(t)|^2, \quad \text{onde} \quad -1 \leq \mathcal{W}_{cl} \leq 1, \quad (3.17)$$

Usando as equações (3.15) e (3.16) temos que

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{cl}(\mathcal{E}, t) &= \frac{1}{4\Omega^2} \left\{ (|c_e(0)|^2 - |c_g(0)|^2) (4\Omega^2 \cos^2(\Omega t) + (\Delta^2 - 4\Omega_R^2) \sin^2(\Omega t)) \right. \\ &\quad \left. + 4e^{-i\varphi} c_e(0) c_g^*(0) \Omega_R (\Delta \sin^2(\Omega t) - i\Omega \sin(2\Omega t)) + c.c \right\} \end{aligned}$$

que para $\Delta = 0$ se reduz a

$$\mathcal{W}_{cl}(\mathcal{E}, t) = (|c_e(0)|^2 - |c_g(0)|^2) \cos(2\Omega_R t) + i (e^{i\varphi} c_g(0) c_e^*(0) - c.c) \sin(2\Omega_R t).$$

A notação $\mathcal{W}_{cl}(\mathcal{E}, t)$ quer dizer que estamos trabalhando com um campo clássico, sendo \mathcal{E} a magnitude do campo.

3.2 A REPRESENTAÇÃO DE FEYNMAN-VERNON-HELLWARTH (FVH)

Vamos mostrar a vantagem de representar graficamente as interações de um campo laser interagindo com um átomo de dois níveis em repouso. Em um trabalho fundamental Feynman-Vernon-Hellwarth (FEYNMAN; JR.; HELLWARTH, 1957) demonstraram que pode-se fazer uma generalização sobre a esfera de Bloch para qualquer conjunto de sistemas de dois níveis que não estão interagindo entre si, mas que estejam submetidos a uma perturbação com uma onda eletromagnética monocromática. Nessa forma a equação de Schrödinger pode ser escrita como uma equação vetorial em três dimensões, $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}$. As componentes do vetor \mathbf{r} determinam a função de onda do sistema quântico de dois níveis, ou a matriz densidade para um estado puro ou misturado, e as componentes de $\mathbf{\Omega}$ representam a perturbação dependente do tempo. Também pode-se fazer uma transformação para o referencial rotante na frequência do campo laser, para eliminar a dependência temporal.

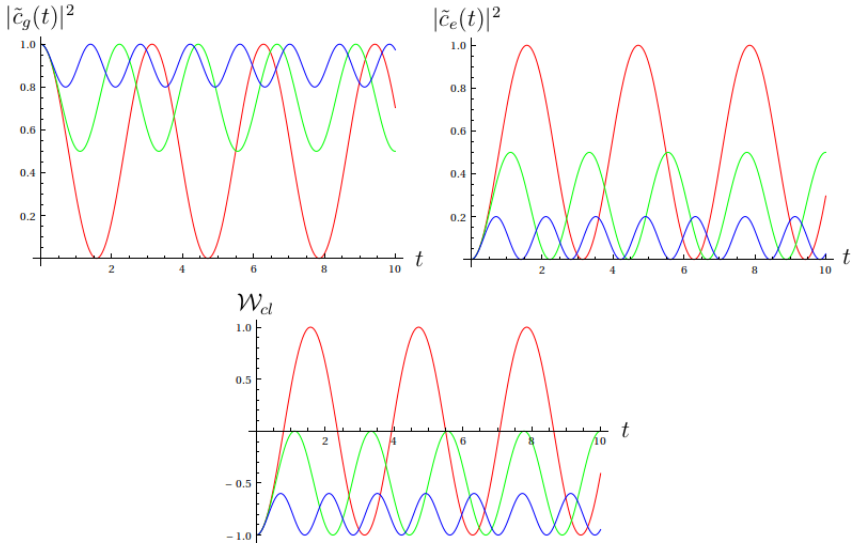


Figura 6: Dependência temporal da população do estado base $|c_g(t)|^2$, do estado excitado $|c_e(t)|^2$ e a inversão de população $|c_e(t)|^2 - |c_g(t)|^2$ para o átomo de dois níveis interagindo com o campo laser. Linha vermelha para $\Delta = 0$, linha verde para $\Delta = 2\Omega_R$ e linha azul para $\Delta = 4\Omega_R$, e t tem unidades de Ω_R^{-1} .

Originalmente, Feynman et al. fizeram a generalização usando modelos de ressonância magnética nuclear para sistemas de spin $1/2$, os quais satisfazem as mesmas equações diferenciais que os sistemas atômicos de dois níveis interagindo com um campo laser. Nesse último temos, em vez de momento dipolar magnético, um momento dipolar elétrico e, em vez de um campo magnético, um campo elétrico. Assim, o comportamento do estado de um sistema quântico pode ser analisado simplesmente observando como o vetor \mathbf{r} muda sob a ação de $\mathbf{\Omega}$.

O estado de um sistema simples pode ser escrito por meio da Eq. (3.1), com a energia de cada nível escrita como $E_g = W - \hbar\omega_0/2$ e $E_e = W + \hbar\omega_0/2$, onde ω_0 é a frequência de transição do sistema e sempre é considerada positiva. Por simplicidade, podemos considerar $W = 0$.

Geralmente, resolvemos a equação de Schrödinger para alguma perturbação externa sobre o sistema e encontramos a evolução temporal dos coeficientes de expansão da Eq. (3.1), e assim calculamos as propriedades que precisamos do sistema. Lembremos que o Hamiltoniano de um sistema atômico de dois níveis pode ser representado pela matriz de dimensão 2

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_e & V_{eg} \\ V_{ge} & E_g \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

onde a interação matéria-radiação pode ser escrita como

$$V_{eg} = -d_{eg}E(t).$$

A matriz densidade pode ser escrita, também, por meio de uma matriz de dimensão 2

$$\rho = \begin{pmatrix} c_e c_e^* & c_e c_g^* \\ c_g c_e^* & c_g c_g^* \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

onde c_g e c_e são os coeficientes de expansão da função de onda do sistema de dois níveis ². Como as matrizes de Pauli formam uma base completa para o espaço das matrizes de dimensão 2 (HAMERMESH, 1989), podemos expressar o Hamiltoniano e a matriz densidade como uma combinação linear das matrizes de Pauli. As matrizes $\hat{\sigma}_j$, onde $j = 1, 2, 3, 4$, relacionam-se com

²Notemos a ordenação de linhas e colunas na representação do Hamiltoniano \mathcal{H} e da matriz densidade ρ , que é diferente da seção anterior. Esta ordenação será feita nesta seção para seguir o formalismo desenvolvido em (FEYNMAN; JR.; HELLWARTH, 1957).

as matrizes de Pauli da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_1 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & \hat{\sigma}_2 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\sigma}_3 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, & \hat{\sigma}_4 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (3.20)$$

Assim, o Hamiltoniano e a matriz densidade podem ser escritos, em termos das matrizes de Pauli, como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= (V_{ge} + V_{eg})\hat{\sigma}_1 + i(V_{eg} - V_{ge})\hat{\sigma}_2 \\ &+ (E_e - E_g)\hat{\sigma}_3 + (E_e + E_g)\hat{\sigma}_4,\end{aligned}\quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}\rho &= (c_g c_e^* + c_g^* c_e)\hat{\sigma}_1 + i(c_g^* c_e - c_g c_e^*)\hat{\sigma}_2 \\ &+ (c_e c_e^* - c_g c_g^*)\hat{\sigma}_3 + (c_e c_e^* + c_g c_g^*)\hat{\sigma}_4.\end{aligned}\quad (3.22)$$

Substituiremos as Eqs. (3.21) e (3.22) na equação de Liouville-von Neumann:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [\mathcal{H}, \rho]. \quad (3.23)$$

Na Eq. (3.22), vemos que o coeficiente de $\hat{\sigma}_4$ é a população eletrônica total do átomo e, portanto, é independente do tempo já que $|c_g(t)|^2 + |c_e(t)|^2 = 1$. Calculemos as relações de comutação para as matrizes $\hat{\sigma}^i$:

$$[\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2] = i\hat{\sigma}_3, \quad [\hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3] = i\hat{\sigma}_1, \quad [\hat{\sigma}_3, \hat{\sigma}_1] = i\hat{\sigma}_2, \quad (3.24)$$

$$[\hat{\sigma}_4, \hat{\sigma}_i] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, 3. \quad (3.25)$$

Portanto, podemos escrever o Hamiltoniano e a matriz densidade unicamente em termos de $\hat{\sigma}_1$, $\hat{\sigma}_2$ e $\hat{\sigma}_3$:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \overbrace{(V_{ge} + V_{eg})}^{\Omega_1} \hat{\sigma}_1 + i \overbrace{(V_{eg} - V_{ge})}^{\Omega_2} \hat{\sigma}_2 + \overbrace{(E_e - E_g)}^{\Omega_3} \hat{\sigma}_3 \\ \rho &= \underbrace{(c_g c_e^* + c_g^* c_e)}_{r_1} \hat{\sigma}_1 + i \underbrace{(c_g^* c_e - c_g c_e^*)}_{r_2} \hat{\sigma}_2 + \underbrace{(c_e c_e^* - c_g c_g^*)}_{r_3} \hat{\sigma}_3.\end{aligned}$$

Agora, a equação de Liouville-von Neumann torna-se:

$$\begin{aligned}i\hbar(r_1 \hat{\sigma}_1 + r_2 \hat{\sigma}_2 + r_3 \hat{\sigma}_3) &= i(\Omega_2 r_3 - \Omega_3 r_2) \hat{\sigma}_1 - i(\Omega_1 r_3 - \Omega_3 r_1) \hat{\sigma}_2 \\ &+ i(\Omega_1 r_2 - \Omega_2 r_1) \hat{\sigma}_3.\end{aligned}\quad (3.26)$$

Se definirmos dois vetores tridimensionais

$$\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3), \quad (3.27)$$

$$\mathbf{\Omega} = \frac{1}{\hbar}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \quad (3.28)$$

a equação de Liouville-von Neumann ³ pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}. \quad (3.29)$$

Note-se que r_3 é a inversão de população definida anteriormente, Eq. (15). Pode-se dizer que a componente z do vetor \mathbf{r} é, portanto, a diferença de população. As componentes x e y são as polarizações, i.e., a parte real e imaginária da coerência da amplitude nos dois níveis.

Podemos ver que a Eq. (3.29) pode ser escrita de forma matricial como

$$\begin{pmatrix} \dot{r}_1 \\ \dot{r}_2 \\ \dot{r}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & -\Omega_3 & \Omega_2 \\ \Omega_3 & 0 & -\Omega_1 \\ -\Omega_2 & \Omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Esta última representação tem um inconveniente, pois Ω_1 e Ω_2 dependem explicitamente do tempo ⁴. Para um campo laser definido como anteriormente, i.e., $E(t) = \mathcal{E}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$, temos da Eq. (3.7), que $V_{eg} = -\hbar\Omega_R e^{-i\varphi_+} e^{-i\omega t}$, e $V_{ge} = -\hbar\Omega_R e^{i\varphi_+} e^{i\omega t}$, onde φ_+ está definido na seção anterior. Portanto

$$\mathbf{\Omega} = (-2\Omega_R \cos(\omega t + \varphi), -2\Omega_R \sin(\omega t + \varphi), \omega_{eg}). \quad (3.31)$$

A dependência temporal de $\mathbf{\Omega}$ pode ser eliminada fazendo uma transformação em um referencial rotante com a mesma frequência do campo laser. Para isso, definimos um novo vetor de população, $\mathbf{r}' = \hat{U}^{-1}\mathbf{r}$, onde

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & -\sin(\omega t) & 0 \\ \sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & \sin(\omega t) & 0 \\ -\sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

³Esta forma de escrever a equação de Liouville-von Neumann é possível, única e exclusivamente, quando se está trabalhando com sistemas de dois níveis.

⁴Só é possível usar a Eq.(3.29) quando $\mathbf{\Omega}$ é independente do tempo. Se $\mathbf{\Omega}$ depende explicitamente do tempo, a forma da Eq. (3.29) deve ser modificada (LANDAU, 1994).

A Eq. (3.29) torna-se em

$$\frac{d}{dt}(\hat{U}\mathbf{r}') = \mathbf{\Omega} \times \hat{U}\mathbf{r}'. \quad (3.33)$$

Expandindo a derivada do lado esquerdo, reorganizando os termos, e multiplicando ambos os lados da equação por \hat{U}^{-1} , temos

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}' = \hat{U}^{-1}\mathbf{\Omega}U\mathbf{r}' - \hat{U}^{-1}\dot{\hat{U}}\mathbf{r}'. \quad (3.34)$$

Utilizando a forma matricial de $\mathbf{\Omega}$ na Eq. (3.34) e usando a Eq. (3.32), temos que

$$\begin{pmatrix} \dot{r}'_1 \\ \dot{r}'_2 \\ \dot{r}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \omega - \omega_{eg} & -2\Omega_R \sin \varphi_+ \\ -(\omega - \omega_{eg}) & 0 & 2\Omega_R \cos \varphi_+ \\ 2\Omega_R \sin \varphi_+ & -2\Omega_R \cos \varphi_+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r'_1 \\ r'_2 \\ r'_3 \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

Expressando a Eq. (3.35) na forma de um produto vetorial, obtemos

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}' = \mathbf{\Omega}' \times \mathbf{r}', \quad (3.36)$$

onde $\mathbf{\Omega}'$ tem componentes

$$\mathbf{\Omega}' = (-2\Omega_R \cos \varphi_+, -2\Omega_R \sin \varphi_+, \omega_{eg} - \omega). \quad (3.37)$$

Podemos ver que $\mathbf{\Omega}'$ é independente do tempo, assim é válido trabalhar com a forma vetorial da Eq. (3.36).

A interpretação geométrica da Eq. (3.36) é que o vetor \mathbf{r}' precessa em torno da perturbação vetorial $\mathbf{\Omega}'$, que é análoga à precessão de um momento magnético clássico em um campo magnético. $\mathbf{\Omega}'$ tem o papel do vetor do campo magnético e \mathbf{r}' tem o papel do vetor momento dipolar magnético. Esta representação para sistemas quânticos de dois níveis é chamada "Representação Feynman-Vernon-Hellwarth"(FVH). Ela oferece uma visão geométrica, pela qual podemos entender o efeito de uma variedade de efeitos de pulsos ópticos em sistemas de dois níveis.

Por exemplo, uma imagem geométrica da oscilação de Rabi é mostrada na Fig. (7). Assumindo que para $t = 0$ a população toda esteja no estado base, então a posição inicial do vetor \mathbf{r}' é $(0, 0, -1)$, portanto \mathbf{r}' aponta na direção negativa do eixo z . Para um campo que é ressonante com a frequência de transição atômica do sistema de dois níveis, i.e., $\omega - \omega_{eg} = 0$, o vetor $\mathbf{\Omega}'$ aponta na direção positiva de x . A Eq. (3.36) diz que o vetor população simplesmente vai precessar em torno do eixo x o tempo todo, sobre a superfície

de uma esfera unitária. Esse vetor apontará periodicamente na direção do eixo positivo de z , o qual corresponde à população toda no estado excitado. Se o campo não estiver em ressonância com a transição atômica do sistema, o vetor Ω não apontará na direção do eixo x , mas numa direção arbitrária sobre o plano $x - z$. O vetor população ainda precessa em torno do vetor Ω' mas, agora, formando um ângulo com o eixo z . Assim, a projeção do vetor população sobre o eixo z nunca será igual a 1 e, portanto, nunca teremos uma inversão de população completa. A representação FVH é o análogo da representação desenvolvida originalmente por Bloch para a ressonância magnética nuclear. Tal vetor de estado é chamado também como o “vetor de

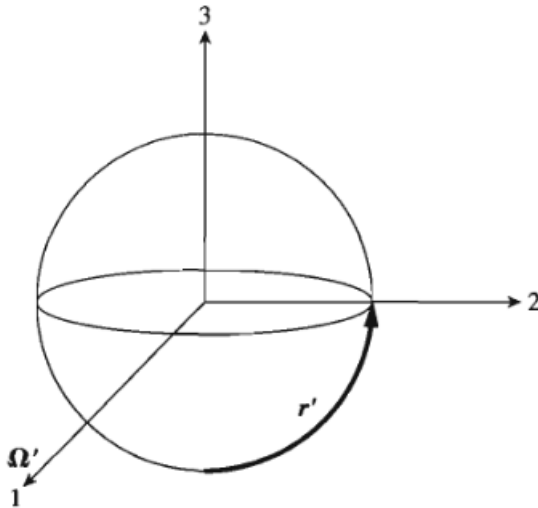


Figura 7: Representação geométrica de FVH fazendo uso do isomorfismo entre um sistema de dois níveis e um vetor de estado r' que precessa sobre uma esfera unitária. O vetor de estado r' precessa em torno de um campo vetorial Ω' , de acordo com a equação $\dot{r}' = \Omega' \times r'$. A componente z do vetor r' é a diferença de população entre os dois estados quânticos. As componentes x e y são as polarizações, i.e., as partes real e imaginária da coerência da amplitude nos dois níveis, respectivamente. No referencial rotante de frequência ω , a componente z do vetor Ω' é o detuning do campo ressonante, e as componentes x e y indicam a amplitude do campo para cada direção, respectivamente. No referencial rotante, a componente y pode ser escolhida igual a 0 (já que a fase total do campo é irrelevante), a menos que haja uma mudança não uniforme na fase do campo durante o processo.

Bloch” e a esfera como “esfera de Bloch”.

A representação FVH permite visualizar os resultados de sequências complicadas de pulsos laser. Um pulso laser que leva o vetor \mathbf{r}' de $(0, 0, -1)$ até $(0, 0, 1)$ é chamado de “pulso π ” já que o vetor \mathbf{r}' precisa π radianos em torno do campo vetorial $\mathbf{\Omega}'$. Outro pulso laser importante é o que leva o vetor de estado de $(0, 0, -1)$ até $(+1, 0, 0)$, chamado de “pulso $\pi/2$ ”. O estado representado pelo vetor $(+1, 0, 0)$ é uma superposição coerente do estado base e do estado excitado do sistema.

3.3 A ESFERA DE BLOCH E A REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE DOIS NÍVEIS.

A esfera de Bloch é uma representação gráfica de qualquer estado quântico de um sistema de dois níveis, seja este puro ou estado misturado. Os coeficientes de expansão, c_g e c_e , da função de onda determinam as probabilidades das medições nos experimentos na base $\{|g\rangle \leftrightarrow |\uparrow\rangle, |e\rangle \leftrightarrow |\downarrow\rangle\}$. Em particular, a fase entre c_g e c_e tem um significado físico importante na mecânica quântica. Os estados $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ representam as projeções do spin sobre qualquer eixo coordenado; nós escolhemos o eixo z . Dois números reais, o ângulo polar θ e o ângulo azimutal φ , descrevem a orientação do vetor de spin nas três dimensões espaciais.

Uma simetria é uma transformação que atua sobre um estado do sistema e deixa todas as propriedades dos observáveis do sistema sem mudar (HAMERMESH, 1989). Uma simetria pode deixar essas probabilidades sem mudar (quando rotamos o sistema e o aparelho de medição). A simetria atua como

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \mathbf{U}|\psi\rangle,$$

onde \mathbf{U} é unitária.

Para cada operação simétrica R que atua sobre nosso sistema, existe uma transformação unitária correspondente $\mathbf{U}(R)$. Podemos exigir que a simetria cumpra o seguinte: que o resultado de aplicar uma transformação e logo fazer a evolução do sistema seja o mesmo que primeiro evoluir o sistema e logo aplicar a transformação. Em outras palavras, como mostra o diagrama, o processo é comutativo. O operador de evolução temporal $e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$ pode comutar com a transformação de simetria $\mathbf{U}(R)$

$$\mathbf{U}(R)e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}\mathbf{U}(R),$$

e fazendo uma expansão até ordem linear em t obtemos

$$\mathbf{U}(R)\mathcal{H} = \mathcal{H}\mathbf{U}(R).$$

Lembremos, da teoria geral das rotações espaciais e do momento angular, que uma rotação infinitesimal $d\theta$ em torno do eixo especificado pelo vetor unitário $\hat{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, n_3)$, pode ser expressa como

$$R(\hat{\mathbf{n}}, d\theta) = I - \frac{id\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}}{\hbar},$$

onde (J_1, J_2, J_3) são as componentes do momento angular. Uma rotação finita pode ser expressada como

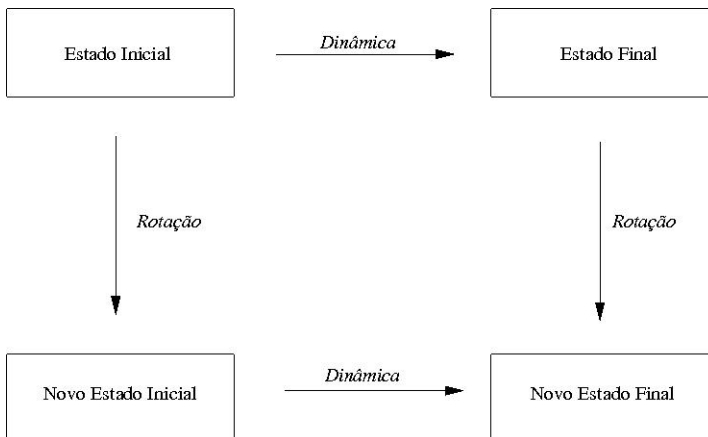
$$R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) = \exp\left(-\frac{i\theta\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}}{\hbar}\right).$$

As rotações sobre eixos diferentes não comutam. Das propriedades elementares das rotações, temos as relações de comutação para o momento angular

$$[J_k, J_l] = i\hbar\epsilon_{klm}J_m,$$

onde ϵ_{klm} é um tensor totalmente antissimétrico com $\epsilon_{123} = 1$, e $\epsilon_{klm} = 0$ se há índices repetidos.

A representação irredutível mais simples das rotações é, em duas di-



mensões, dada pelas matrizes de Pauli

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma},$$

onde

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.38)$$

As matrizes de Pauli também tem propriedades de anticomutação

$$\boldsymbol{\sigma}_k \boldsymbol{\sigma}_l + \boldsymbol{\sigma}_l \boldsymbol{\sigma}_k = 2\delta_{kl} \mathbf{1}.$$

Assim, podemos ver que $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = n_k n_l \boldsymbol{\sigma}_k \boldsymbol{\sigma}_l = n_k n_k \mathbf{1} = \mathbf{1}$. Fazendo uma expansão em serie de Taylor, vemos que para uma rotação finita de um ângulo θ sobre alguma direção $\hat{\mathbf{n}}$, o operador de rotação pode ser escrito, como

$$\mathbf{U}(\hat{\mathbf{n}}, \theta) = \exp\left(-i \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma}\right) = \mathbf{1} \cos \frac{\theta}{2} - i \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (3.39)$$

As matrizes unitárias 2×2 mais gerais podem ser escritas na forma da Eq. (3.39). Então, podemos obter qualquer estado de spin $1/2$ (ou estado de dois níveis) aplicando uma transformação unitária que só vai realizar uma rotação do estado inicial.

Uma propriedade peculiar da representação $\mathbf{U}(\hat{\mathbf{n}}, \theta)$ é que uma rotação de 2π , sobre qualquer eixo, é representado por

$$\mathbf{U}(\hat{\mathbf{n}}, \theta = 2\pi) = -\mathbf{1}.$$

Então, a representação do grupo de rotações é realmente

$$\mathbf{U}(R_1)\mathbf{U}(R_2) = \pm \mathbf{U}(R_1 \circ R_2).$$

Imaginemos que temos uma partícula de spin $1/2$. A matriz densidade na forma mais geral pode ser escrita em termos de 4 matrizes, $\{\mathbf{1}, \boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z\}$, onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade 2×2 , e $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ são as matrizes de Pauli. Podemos, ainda, expressar ρ em termos do vetor de Bloch $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$ como

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + r_x \boldsymbol{\sigma}_x + r_y \boldsymbol{\sigma}_y + r_z \boldsymbol{\sigma}_z).$$

Portanto, a matriz densidade pode ser visualizada na esfera de Bloch, com o vetor de Bloch. O comprimento do vetor de Bloch está limitado entre $0 \leq |\mathbf{r}| \leq 1$, onde o valor 1 corresponde a estados puros, que estão sobre a

superfície da esfera de Bloch de raio unitário. O valor 0 corresponde a um estado completamente misturado, $\rho = \frac{1}{2}\mathbf{1}$.

3.4 O TEOREMA ADIABÁTICO QUÂNTICO

3.4.1 Processo Adiabático

Em um processo adiabático ocorre uma mudança temporal gradual nos parâmetros do Hamiltoniano do sistema. Há dois tempos característicos relevantes num processo adiabático: T_i , o tempo da dinâmica intrínseca do sistema não perturbado (por exemplo, o período das oscilações de Bohr), e o tempo externo, T_e , durante o qual os parâmetros do sistema mudam apreciavelmente. Os processos adiabáticos são caracterizados pela condição $T_e \gg T_i$. A maneira tradicional de tratar um processo adiabático consiste em, primeiro, resolver o problema (*e.g.*, calcular seus autoestados) com os parâmetros externos fixos e, ao final levar em conta a mudança dos parâmetros com o tempo.

A seguir descrevemos o conteúdo essencial da aproximação adiabática. Suponhamos que o Hamiltoniano muda gradualmente de uma forma inicial \mathcal{H}^i para alguma forma final \mathcal{H}^f . O teorema adiabático diz que se uma partícula encontra-se inicialmente no n -ésimo autoestado de \mathcal{H}^i , esta permanecerá no n -ésimo autoestado de \mathcal{H}^f .

Inicialmente, consideremos um Hamiltoniano independente do tempo em que o estado inicial do sistema é o n -ésimo autoestado, ψ_n , conforme a equação de autovalores

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (3.40)$$

Com a evolução temporal o sistema deve permanecer no n -ésimo autoestado, só mudando por um fator de fase,

$$\Psi_n(t) = \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (3.41)$$

Agora, se o Hamiltoniano muda com o tempo, então os autovetores e os autovalores passam a ser dependentes do tempo

$$\mathcal{H}(t) \psi_n(t) = E_n(t) \psi_n(t), \quad (3.42)$$

Mas ainda continuam sendo um conjunto ortonormal

$$\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle = \delta_{nm}, \quad (3.43)$$

e completo.

Assim, uma solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \mathcal{H}(t)\Psi(t), \quad (3.44)$$

pode ser expressa como uma combinação linear dos autovetores ψ_n

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(t) e^{i\theta_n(t)}, \quad (3.45)$$

com

$$\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'. \quad (3.46)$$

Para demonstrar esse resultado, substituímos a Eq. (3.45) na Eq. (3.44) obtemos

$$i\hbar \sum_n (\dot{c}_n \psi_n + c_n \dot{\psi}_n + i c_n \psi_n \dot{\theta}_n) e^{i\theta_n} = \sum_n c_n \mathcal{H} \psi_n e^{i\theta_n}. \quad (3.47)$$

Usando as eqs. (3.42) e (3.46), os dois últimos termos se cancelam e a Eq. (3.47) torna-se

$$\sum_n \dot{c}_n \psi_n e^{i\theta_n} = -\sum_n c_n \dot{\psi}_n e^{i\theta_n}. \quad (3.48)$$

Fazendo o produto interno com ψ_m , e usando a ortonormalidade das autofunções instantâneas, Eq. (3.43), temos

$$\dot{c}_m(t) = -\sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}. \quad (3.49)$$

Derivando a Eq. (3.42) em relação ao tempo, temos que

$$\dot{\mathcal{H}} \psi_n + \mathcal{H} \dot{\psi}_n = \dot{E}_n \psi_n + E_n \dot{\psi}_n,$$

e daqui, fazendo de novo o produto interno com ψ_m

$$\langle \psi_m | \dot{\mathcal{H}} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \mathcal{H} | \dot{\psi}_n \rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle. \quad (3.50)$$

Utilizando a hermiticidade de \mathcal{H} , podemos escrever

$$\langle \psi_m | \mathcal{H} | \dot{\psi}_n \rangle = E_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle,$$

que aplicada à Eq. (3.50) resulta em

$$\langle \psi_m | \dot{\mathcal{H}} | \psi_n \rangle = (E_n - E_m) \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle \quad (3.51)$$

para $n \neq m$. Substituindo a Eq. (3.51) na Eq. (3.49) conclui-se que

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \Psi_m | \dot{\Psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \Psi_m | \mathcal{H}' | \Psi_n \rangle}{E_n - E_m} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [E_n(t') - E_m(t')] dt'}. \quad (3.52)$$

Até aqui, esse desenvolvimento é exato. Agora usamos a aproximação adiabática: assumindo que \mathcal{H}' é extremamente pequeno, tal que o segundo termo pode ser desprezado, a Eq. (3.52) torna-se

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t) \langle \Psi_m | \dot{\Psi}_m \rangle, \quad (3.53)$$

cujas solução é

$$c_m(t) = c_m(0) e^{i\gamma_m(t)}, \quad (3.54)$$

onde

$$\gamma_m(t) = i \int_0^t \langle \Psi_m(t') | \frac{\partial}{\partial t'} \Psi_m(t') \rangle dt'. \quad (3.55)$$

Em particular, se o sistema começa no n -ésimo autoestado, i.e. $c_m(0) = \delta_{mn}$, então a Eq. (3.45) se escreverá como

$$\Psi_n(t) = e^{i\theta_n(t)} e^{i\gamma_n(t)} \Psi_n(t), \quad (3.56)$$

A função de onda permanecerá no n -ésimo autoestado do Hamiltoniano evoluído, adquirindo duas fases extras.

Como exemplo, vejamos o caso no qual um elétron em repouso na origem, na presença de um campo magnético de magnitude constante B_0 , mas cuja orientação gira com velocidade angular constante ω fazendo um cone de ângulo α com a direção \hat{z} , como mostra a Fig. 8

$$\mathbf{B}(t) = B_0 [\sin \alpha \cos(\omega t) \hat{x} + \sin \alpha \sin(\omega t) \hat{y} + \cos \alpha \hat{z}]. \quad (3.57)$$

O Hamiltoniano de interação é

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'(t) &= \frac{e}{m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \frac{e\hbar B_0}{2m} [\sin \alpha \cos(\omega t) \sigma_x + \sin \alpha \sin(\omega t) \sigma_y + \cos \alpha \sigma_z] \\ &= \frac{\hbar \omega_1}{2} \begin{pmatrix} \cos \alpha & e^{-i\omega t} \sin \alpha \\ e^{i\omega t} \sin \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

com

$$\omega_1 = \frac{eB_0}{m}. \quad (3.58)$$

Os autovetores normalizados de $\mathcal{H}(t)$, na base dos autoestados de \mathbf{S}_z , são escritos como

$$\chi_+(t) = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) \\ e^{i\omega t} \sin(\alpha/2) \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

e

$$\chi_-(t) = \begin{bmatrix} e^{-i\omega t} \sin(\alpha/2) \\ -\cos(\alpha/2) \end{bmatrix}, \quad (3.60)$$

no momento da direção instantânea de $B(t)$. Os autovalores de $\mathcal{H}(t)$ são independentes do tempo

$$E_+ = \frac{\hbar\omega_1}{2} \quad \text{e} \quad E_- = -\frac{\hbar\omega_1}{2}. \quad (3.61)$$

Vamos supor que o elétron começa no autoestado χ_+ , da direção $\mathbf{B}(0)$,

$$\chi(0) = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) \\ \sin(\alpha/2) \end{bmatrix}. \quad (3.62)$$

A solução exata da Eq. de Schrödinger dependente do tempo será

$$\chi(t) = \begin{bmatrix} [\cos(\lambda t/2) - i\frac{\omega_1 - \omega}{\lambda} \sin(\lambda t/2)] \cos(\alpha/2) e^{-i\omega t/2} \\ [\cos(\lambda t/2) - i\frac{\omega_1 + \omega}{\lambda} \sin(\lambda t/2)] \sin(\alpha/2) e^{i\omega t/2} \end{bmatrix}, \quad (3.63)$$

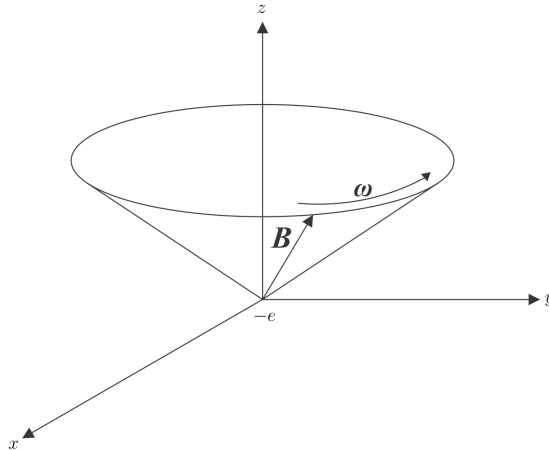


Figura 8: Campo magnético fazendo um cone com uma velocidade angular ω .

onde

$$\lambda = \sqrt{\omega^2 + \omega_1^2 - 2\omega\omega_1 \cos \alpha}. \quad (3.64)$$

Expressando esta solução como combinação linear de χ_+ e χ_-

$$\begin{aligned} \chi(t) = & \left[\cos\left(\frac{\lambda t}{2}\right) - i \frac{(\omega_1 - \omega \cos \alpha)}{\lambda} \sin\left(\frac{\lambda t}{2}\right) \right] e^{-i\omega t/2} \chi_+(t) \\ & + i \left[\frac{\omega}{\lambda} \sin \alpha \sin\left(\frac{\lambda t}{2}\right) \right] e^{i\omega t/2} \chi_-(t). \end{aligned} \quad (3.65)$$

A probabilidade de transição para o estado χ_- na direção instantânea de \mathbf{B} é

$$|\langle \chi(t) | \chi_-(t) \rangle|^2 = \left[\frac{\omega}{\lambda} \sin \alpha \sin\left(\frac{\lambda t}{2}\right) \right]^2. \quad (3.66)$$

O teorema adiabático diz que a probabilidade dessa transição será nula no limite $T_e \gg T_i$, onde T_e é o tempo característico para mudanças no Hamiltoniano (neste caso, $1/\omega$) e T_i é o tempo característico para mudanças na função de onda (neste caso, $\hbar/(E_+ - E_-) = 1/\omega_1$). Então na aproximação adiabática $\omega_1 \gg \omega$. No regime adiabático $\lambda \simeq \omega_1$, e portanto

$$|\langle \chi(t) | \chi_-(t) \rangle|^2 \simeq \left[\frac{\omega}{\lambda} \sin \alpha \sin\left(\frac{\lambda t}{2}\right) \right]^2 \rightarrow 0, \quad (3.67)$$

como esperávamos. Ao contrário, se $\omega \gg \omega_1$ então $\lambda \simeq \omega$, e o sistema faz transições periódicas entre os estados χ_+ e χ_- , como mostra a Fig. 9.

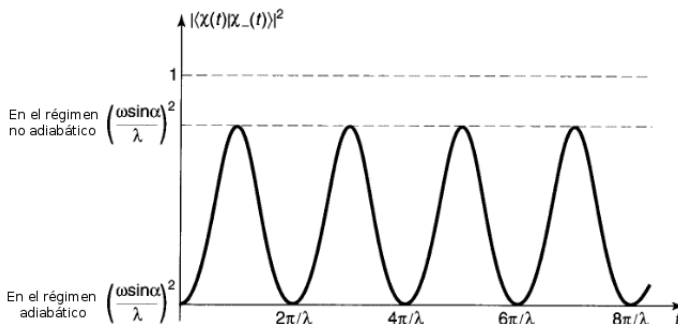


Figura 9: Gráfico da probabilidade de transição, eq. (3.66), no regime não adiabático ($\omega \gg \omega_1$), e no regime adiabático ($\omega_1 \gg \omega$).

4 ÁTOMO DE TRÊS NÍVEIS INTERAGINDO COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO CLÁSSICO.

4.1 MODELOS PARA UM SISTEMA DE TRÊS NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO.

O conjunto de níveis de energia de um átomo (ou molécula) consiste de um número infinito de estados ligados discretos e de um contínuo de níveis que correspondem ao sistema ionizado. Quando um sistema molecular está sujeito a um campo eletromagnético composto por muitas frequências, formando um pulso, diferentes transições atômicas podem estar em ressonância com as múltiplas frequências que compõem o pulso. Como uma generalização do modelo de dois níveis, vamos considerar um átomo de três níveis, cujos estados podem ser representados por $|g\rangle$, $|e\rangle$ e $|s\rangle$. As três configurações possíveis para um sistema de três níveis podem representadas com generalidade pelos modelos escada Ξ , V e Λ , como se vê na Fig. (10).

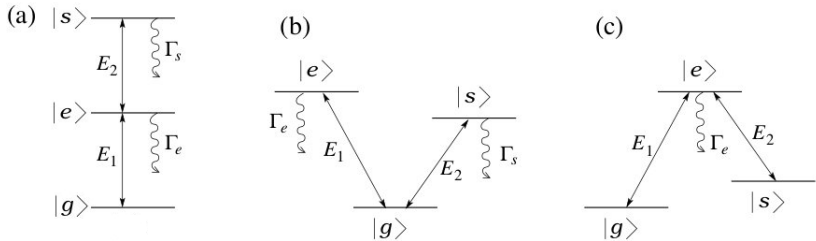


Figura 10: As três configurações possíveis dos níveis de energia de um átomo de três níveis: (a) Ξ , (b) V , e (c) Λ , onde (0) é o estado $|g\rangle$, (1) o estado $|e\rangle$, e (2) o estado $|s\rangle$.

- **Configuração tipo Ξ :**

Na configuração Ξ as transições dipolares permitidas são $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ e $|e\rangle \leftrightarrow |s\rangle$, com a transição dipolar $|g\rangle \leftrightarrow |s\rangle$ proibida. Na aproximação dipolar, isso quer dizer que os estados $|g\rangle$ e $|s\rangle$ têm a mesma paridade, e o estado intermediário $|e\rangle$ tem paridade oposta. Portanto, quando um sistema com tais características é excitado ao estado de energia mais alta, $|s\rangle$, ele deve decair ao estado base $|g\rangle$ por meio de uma sequência

de emissões em cascata, as quais produzem dois fótons de frequência ω_{se} e ω_{eg} .

Consideramos o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t), \quad (4.1)$$

onde \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano do átomo isolado e $\mathcal{V}(t)$ é a interação do tipo Ξ entre o átomo e o campo laser. O Hamiltoniano do átomo isolado, \mathcal{H}_0 , pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_0 = \hbar\omega_g\sigma_{gg} + \hbar\omega_e\sigma_{ee} + \hbar\omega_s\sigma_{ss}, \quad (4.2)$$

onde $\sigma_{\mu\nu} = |\mu\rangle\langle\nu|$ é o operador de projeção. O Hamiltoniano de interação entre o campo laser e o átomo pode ser escrito na forma

$$\mathcal{V}(t) = -\mathbf{d} \cdot [\mathbf{E}_1(t) + \mathbf{E}_2(t)], \quad (4.3)$$

com as duas componentes $\mathbf{E}_j = \{\mathcal{E}_j e^{-i\omega_j t} + \text{c.c.}\} \hat{\mathbf{e}}_j$ do campo total. Neste caso, escolhemos as frequências ω_j e/ou as polarizações $\hat{\mathbf{e}}_j$ dos campos de tal forma que o campo E_1 interage com o átomo produzindo transições entre $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ e o campo E_2 entre $|e\rangle \leftrightarrow |s\rangle$.

Por meio de uma generalização apropriada do Hamiltoniano para um sistema quântico de dois níveis interagindo com um campo laser monomodo, temos que o Hamiltoniano de interação para o átomo de três níveis interagindo com um campo de dois modos, na aproximação da onda rotante, é

$$\mathcal{V}(t) = -\hbar (\Omega_1 e^{-i\phi_1} e^{-i\omega_1 t} \sigma_{eg} + \Omega_2 e^{-i\phi_2} e^{-i\omega_2 t} \sigma_{se} + \text{H.c.}), \quad (4.4)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são as somas das fases dos momentos dipolares com a amplitude do campo laser. Ω_1 e Ω_2 são as frequências de Rabi associadas aos acoplamentos com os modos do campo laser de frequência ω_1 e ω_2 , para as transições $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ e $|e\rangle \leftrightarrow |s\rangle$, respectivamente.

A função de onda para o sistema de três níveis é

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t)|g\rangle + c_e(t)|e\rangle + c_s(t)|s\rangle, \quad (4.5)$$

e substituindo na equação de Schrödinger, o sistema de equações dife-

renciais torna-se

$$\begin{aligned}\dot{c}_g(t) &= -i\omega_g c_g(t) + i\Omega_1 e^{i\omega_1 t} c_e(t), \\ \dot{c}_e(t) &= -i\omega_e c_e(t) + i\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} c_g(t) + i\Omega_2 e^{i\omega_2 t} c_s(t), \\ \dot{c}_s(t) &= -i\omega_s c_s(t) + i\Omega_2 e^{-i\omega_1 t} c_e(t).\end{aligned}$$

Fazendo a seguinte substituição para os coeficientes

$$\begin{aligned}c_g(t) &= c'_g(t) e^{-i\omega_g t}, \\ c_e(t) &= c'_e(t) e^{-i(\omega_g + \omega_1)t}, \\ c_s(t) &= c'_s(t) e^{-i(\omega_g + \omega_1 + \omega_2)t},\end{aligned}$$

obtemos o sistema de equações diferenciais

$$\begin{aligned}\dot{c}'_g(t) &= i\Omega_1 c'_e(t), \\ \dot{c}'_e(t) &= i\Delta_1 c'_e(t) + i\Omega_1 c'_g(t) + i\Omega_2 c'_s(t), \\ \dot{c}'_s(t) &= i(\Delta_1 + \Delta_2) c'_s(t) + i\Omega_2 c'_e(t),\end{aligned}\tag{4.6}$$

que deixa os coeficientes independentes do tempo para o sistema de equações diferenciais. Aqui $\Delta_1 = \omega_1 - \omega_{eg}$ e $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_{se}$ são os *detunings* dos campos para cada transição eletrônica correspondente. A transformação anterior é diferente de transformar ao quadro de interação $c_\mu = \tilde{c}_\mu e^{-i\tilde{\omega}_\mu t}$, mas as duas transformações estão relacionadas na forma $c'_g = \tilde{c}_g$, $c'_e = \tilde{c}_e e^{i\Delta_1 t}$ e $c'_s = \tilde{c}_s e^{i(\Delta_1 + \Delta_2)t}$. Portanto, o Hamiltoniano para a configuração Ξ é

$$\mathcal{H}_\Xi = -\hbar[\Delta_1 \sigma_{ee} + (\Delta_1 + \Delta) \sigma_{ss}] - \hbar[\Omega_1 \sigma_{eg} + \Omega_2 \sigma_{se} + \text{H.c.}].\tag{4.7}$$

Os coeficientes de expansão da função de onda para a configuração Ξ , particularmente para o caso ressonante, $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$, são

$$\begin{aligned}
c'_g(t) &= \frac{1}{(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \times \left\{ \Omega_2 [c'_g(0)\Omega_2 - c'_s(0)\Omega_1] \right. \\
&+ \Omega_1 [c'_g(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \cosh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \\
&\left. - ic'_e(0)\Omega_1 \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \sinh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \right\}, \tag{4.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c'_e(t) &= \frac{e^{-\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t}}{2(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \\
&\times \left\{ -i \left[-1 + e^{2\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t} \right] [c'_g(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \right. \\
&\left. + c'_e(0) \left[1 + e^{2\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t} \right] [\Omega_1^2 + \Omega_2^2] \right\}, \tag{4.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c'_s(t) &= \frac{1}{(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \times \left\{ \Omega_1 [c'_s(0)\Omega_1 - c'_g(0)\Omega_2] \right. \\
&+ \Omega_2 [c'_g(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \cosh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \\
&\left. - ic'_e(0)\Omega_2 \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \sinh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \right\}. \tag{4.10}
\end{aligned}$$

Assim, a dinâmica da população dos estados para o sistema de três níveis na configuração Ξ é mostrada na Fig. (11), onde temos usado os seguintes valores: $c'_g(0) = 1$, $c'_e(0) = 0$, $c'_s(0) = 0$, $\Omega_1 = 1$, $\Omega_2 = 2\Omega_1$ e t está em unidades de Ω_1^{-1}

• Configuração tipo V:

Na configuração V, o sistema tem um estado base estável, $|g\rangle$, e dois estados excitados, $|e\rangle$ e $|s\rangle$, com os dois últimos acoplados ao estado base através de transições dipolares, mas não entre si. Assim, quando o sistema está excitado no estado $|e\rangle$ ou $|s\rangle$, ele pode decair espontaneamente ao estado base $|g\rangle$ e emitir um fóton com frequência ω_{eg} ou ω_{se} . O Hamiltoniano para esta configuração também é descrito pela Eq. (4.3). Como na configuração tipo Ξ , vamos escolher o mesmo tipo de campo laser com duas frequências e/ou polarizações, que vão gerar as transições permitidas pelo modelo: E_1 para a transição $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$, e E_2

para a transição $|g\rangle \leftrightarrow |s\rangle$. Portanto, o Hamiltoniano de interação para a configuração V, na aproximação de onda rotante e com a generalização feita para o caso de um Hamiltoniano de um sistema de dois níveis interagindo com um campo laser monocromático é

$$\mathcal{V}(t) = -\hbar \left(\Omega_1 e^{-i\phi_1} e^{-i\omega_1 t} \sigma_{eg} + \Omega_2 e^{-i\phi_2} e^{-i\omega_2 t} \sigma_{sg} + \text{H.c.} \right), \quad (4.11)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são as mesmas fases da configuração Ξ , e Ω_1 e Ω_2 são as frequências de Rabi associadas aos acoplamentos dos modos do campo laser de frequência ω_1 e ω_2 para as transições $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ e $|g\rangle \leftrightarrow |s\rangle$, respectivamente.

Resolvendo a equação de Schrödinger obtemos o sistema de equações diferenciais

$$\begin{aligned} \dot{c}_g(t) &= -i\omega_g c_g(t) + i\Omega_1 e^{i\omega_1 t} c_e(t) + i\Omega_2 e^{i\omega_2 t} c_s(t), \\ \dot{c}_e(t) &= -i\omega_e c_e(t) + i\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} c_g(t), \\ \dot{c}_s(t) &= -i\omega_s c_s(t) + i\Omega_2 e^{-i\omega_2 t} c_g(t). \end{aligned}$$

Fazendo uma substituição similar ao caso para a configuração Ξ

$$c_g = c'_g e^{i\omega_g t}, \quad c_e = c'_e e^{-i(\omega_g + \omega_1)t}, \quad c_s = c'_s e^{-i(\omega_g + \omega_2)t}, \quad (4.12)$$

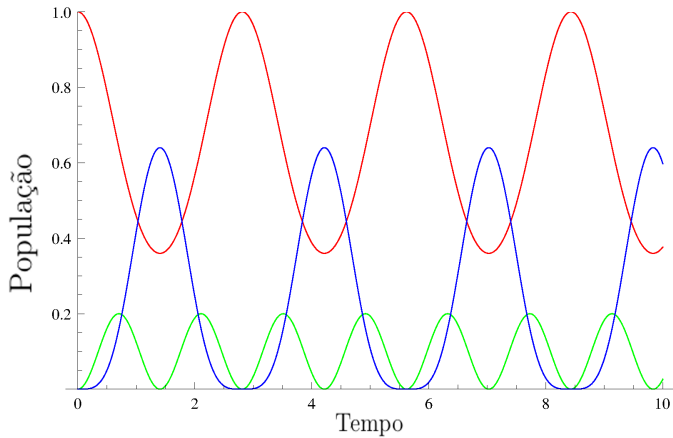


Figura 11: Populações do estado base $|g\rangle$ (azul), estado excitado $|e\rangle$ (rosa) e do estado auxiliar $|s\rangle$ (amarela) para a configuração Ξ .

obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais

$$\begin{aligned}
 \dot{c}'_g(t) &= i\Omega_1 c'_e(t) + i\Omega_2 c'_s(t), \\
 \dot{c}'_e(t) &= i\Delta_1 c'_e(t) + i\Omega_1 c'_g(t), \\
 \dot{c}'_s(t) &= i\Delta_2 c'_s(t) + i\Omega_2 c'_g(t),
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

onde $\Delta_1 = \omega_1 - \omega_{eg}$ e $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_{sg}$ são os *detunings* dos campos para cada transição eletrônica correspondente. De novo, na transformação anterior os coeficientes no quadro de interação estão relacionados por meio de $c'_g = \tilde{c}_g$, $c'_e = \tilde{c}_e e^{i\Delta_1 t}$, $c'_s = \tilde{c}_s e^{i\Delta_2 t}$. Assim, o Hamiltoniano para a configuração V é

$$\mathcal{H}_V = -\hbar[\Delta_1 \sigma_{ee} + \Delta_2 \sigma_{ss}] - \hbar[\Omega_1 \sigma_{eg} + \Omega_2 \sigma_{sg} + \text{H.c.}]. \tag{4.14}$$

Os coeficientes de expansão da função de onda para a configuração Ξ , particularmente para o caso ressonante, são

$$\begin{aligned}
 c'_g(t) &= \frac{e^{-\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t}}{2(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \\
 &\times \left\{ -i \left[-1 + e^{2\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t} \right] [c'_e(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \right. \\
 &\quad \left. + c'_g(0) \left[1 + e^{2\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t} \right] [\Omega_1^2 + \Omega_2^2] \right\}, \\
 c'_e(t) &= \frac{1}{(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \times \left\{ \Omega_2 [c'_e(0)\Omega_2 - c'_s(0)\Omega_1] \right. \\
 &\quad + \Omega_1 [c'_e(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \cosh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \\
 &\quad \left. - ic'_g(0)\Omega_1 \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \sinh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \right\}, \\
 c'_s(t) &= \frac{1}{(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \times \left\{ \Omega_1 [c'_s(0)\Omega_1 - c'_e(0)\Omega_2] \right. \\
 &\quad + \Omega_2 [c'_e(0)\Omega_1 + c'_s(0)\Omega_2] \cosh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \\
 &\quad \left. - ic'_g(0)\Omega_2 \sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)} \sinh \left[\sqrt{-(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}t \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

A dinâmica da população para os estados na configuração V é mostrado na Fig. (12), usando os mesmos valores que para a configuração Ξ

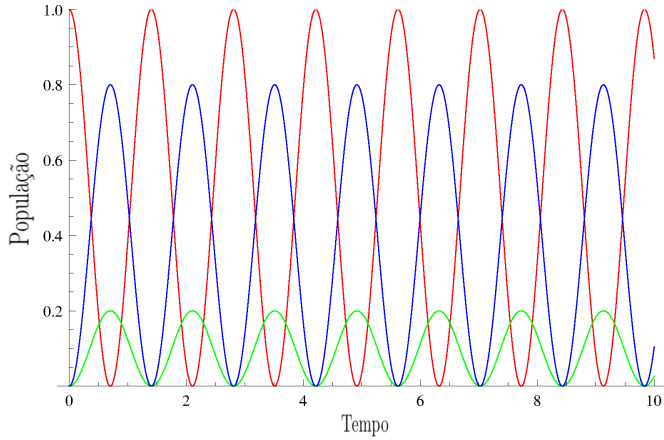


Figura 12: Populações do estado base $|g\rangle$ (azul), estado excitado $|e\rangle$ (rosa) e do estado auxiliar $|s\rangle$ (amarela) para a configuração V .

- **Configuração tipo Λ :**

A configuração Λ será examinada mais detalhadamente, devido à sua importância. Neste caso, o sistema tem um estado excitado, $|e\rangle$, o qual pode decair espontaneamente para qualquer dos estados de menor energia, $|g\rangle$ ou $|s\rangle$. O estado $|g\rangle$ é um estado estável, enquanto o estado $|s\rangle$ é um estado metaestável, i.e., com um tempo de vida radiativo relativamente grande. As únicas transições dipolares permitidas pelo modelo são $|e\rangle \leftrightarrow |g\rangle$ e $|e\rangle \leftrightarrow |s\rangle$. Esta configuração é frequentemente chamada de configuração Raman. O Hamiltoniano de interação também tem a mesma forma da Eq. (4.3), com as mesmas características de frequência e polarização para o campo laser em relação às transições permitidas para a configuração tipo Λ . Podemos introduzir o operador atômico $\sigma_{\mu\nu} = |\mu\rangle\langle\nu|$, os quais são os operadores de decaimento e excitação para sistema de múltiplos níveis. O Hamiltoniano para um sistema de três níveis na configuração Λ é

$$\mathcal{V}(t) = -\hbar(\Omega_1 e^{-i\phi_1} e^{-i\omega_1 t} \sigma_{eg} + \Omega_2 e^{-i\phi_2} e^{-i\omega_2 t} \sigma_{es} + \text{h.c.}), \quad (4.15)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são as somas de fases, como nas configurações anteriores. Ω_1 e Ω_2 são as frequências de Rabi associadas com os acoplamentos dos modos do campo laser de frequência ω_1 e ω_2 , para as transições $|e\rangle \leftrightarrow |g\rangle$ e $|e\rangle \leftrightarrow |s\rangle$, respectivamente.

Usando a equação de Schrödinger para as amplitudes c_μ do vetor de estado do sistema de três níveis, Eq. (4.5), obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais

$$\begin{aligned}\dot{c}_g(t) &= -i\omega_g c_g(t) + \Omega_1 e^{i\omega_1 t} c_e(t), \\ \dot{c}_e(t) &= -i\omega_e c_e(t) + \Omega_1 e^{-i\omega_1 t} c_g(t) + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} c_s(t) \\ \dot{c}_s(t) &= -i\omega_s c_s(t) + \Omega_2 e^{i\omega_2 t} c_e(t).\end{aligned}$$

Fazendo a seguinte substituição

$$c_g = c'_g e^{-i\omega_g t}, \quad c_e = c'_e e^{-i(\omega_g + \omega_1)t}, \quad c_s = c'_s e^{-i(\omega_g + \omega_1 - \omega_2)t}, \quad (4.16)$$

obtemos o conjunto de equações diferenciais

$$\begin{aligned}\dot{c}'_g(t) &= i\Omega_1 c'_e(t), \\ \dot{c}'_e(t) &= i\Delta_1 c'_e(t) + i\Omega_1 c'_g(t) + i\Omega_2 c'_s(t), \\ \dot{c}'_s(t) &= i(\Delta_1 - \Delta_2) c'_s(t) + i\Omega_2 c'_e(t).\end{aligned} \quad (4.17)$$

A transformação anterior relaciona aos coeficientes do quadro de interação por meio de $c'_g = \tilde{c}_g$, $c'_e = \tilde{c}_e e^{i\Delta_1 t}$ e $c'_s = \tilde{c}_s e^{i(\Delta_1 - \Delta_2)t}$. Finalmente, o Hamiltoniano para a configuração Λ é

$$\mathcal{H}_\Lambda = -\hbar[\Delta_1 \sigma_{ee} + (\Delta_1 - \Delta_2) \sigma_{ss}] - \hbar[\Omega_1 \sigma_{eg} + \Omega_2 \sigma_{es} + \text{H.c.}] \quad (4.18)$$

Para esse caso em particular os coeficientes de expansão para a função de onda são iguais aos coeficientes (no caso $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$) das Eqs. (4.8), (4.9), (4.10) na configuração Ξ . Assim, os gráficos para a população do estado base, excitado e auxiliar serão também os mesmos que para o caso da configuração em cascata.

5 SISTEMA QUÂNTICO ABERTO

Um sistema quântico S , composto por um átomo de dois níveis e o campo eletromagnético clássico do laser, não pode ser rigorosamente descrito como isolado, pois está em contato com o vácuo eletromagnético, que possui uma quantidade infinita de graus de liberdade e pode ser considerado um reservatório (sistema R). Portanto o sistema S em contato com R é considerado aberto e o tradicional formalismo da função de onda não pode ser aplicado ao conjunto $S + R$. Por interação com o ambiente R , efeitos de dissipação e decoerência podem afetar irreversivelmente a função de onda que descreve o sistema S e, conseqüentemente, informação sobre o estado quântico de S pode ser perdida no contato com o ambiente. Um formalismo baseado na equação mestra, aplicada ao operador densidade $\hat{\rho}$, é normalmente utilizado para descrever a dinâmica de sistemas quânticos abertos. Nesse caso, toma-se o traço dos graus de liberdade do reservatório para levar em conta sua influência sobre S . Nem sempre é possível descrever a interação $S + R$ de maneira exata, então supõe-se que a interação \mathcal{V}^{SR} é suficientemente fraca para ser tratada por meio de teoria de perturbações. A seguir apresentamos os passos para se obter a equação mestra para o operador densidade reduzido do sistema S .

5.1 OPERADOR DENSIDADE REDUZIDO

Consideremos um sistema quântico pequeno, que denominamos sistema S , o qual está acoplado a um sistema grande que tem infinitos estados quânticos e vai ser chamado de reservatório (R)¹. Vamos ter dois Hamiltonianos, um para o sistema S , \mathcal{H}^S , e outro para o reservatório, \mathcal{H}^R . Também vamos considerar a interação entre os dois sistemas, \mathcal{V}^{SR} . Portanto o Hamiltoniano total do sistema é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^S + \mathcal{H}^R + \mathcal{V}^{SR} \equiv \mathcal{H}^0 + \mathcal{V}^{SR}. \quad (5.1)$$

O sistema total $S+R$ (átomo interagindo com o campo laser + vácuo eletromagnético) está isolado, posto que S e R estão acoplados unicamente entre si. Portanto, a evolução do sistema completo é unitária e assume-se que \mathcal{H}^0 é independente do tempo. Assim, a energia total vai ser uma constante de movimento. Para o tempo $t = 0$, sabemos que o sistema está em um estado ρ_0^S e o reservatório em ρ_0^R . Assumimos que este último não vai ser afetado pela interação \mathcal{V}^{SR} , pois o reservatório é um sistema tão grande que os efei-

¹ Às vezes, também é chamado de banho.

tos sofridos por sua interação com o sistema pequeno são desprezíveis. Nosso interesse é encontrar uma equação de movimento para o operador densidade do sistema pequeno, ρ^S , que descreva sua dinâmica sob influência do reservatório. Costuma-se modelar o reservatório como um conjunto de infinitos osciladores harmônicos, com seus operadores de criação e aniquilação, b_k^\dagger e b_k , respectivamente, onde k designa um modo do campo eletromagnético quantizado. Para o caso particular no qual o sistema pequeno também é um oscilador harmônico, os operadores do sistema são, igualmente, operadores de criação e aniquilação, a^\dagger e a . No caso aqui descrito, um átomo de dois níveis, temos operadores de decaimento e excitação, σ_- e σ_+ , respectivamente. Seja $\tilde{\rho}(t)$ o operador densidade do sistema total no quadro de interação, sua evolução está dada pela equação de von Neumann

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{V}^{SR}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (5.2)$$

onde a dependência temporal de $\mathcal{V}^{SR}(t)$ vem da transformação para o quadro de interação, $\mathcal{V}^{SR}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} \mathcal{V}^{SR} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t}$. Para $t = 0$, $\tilde{\rho}(0) = \rho_0$. Quando é possível solucionarmos a Eq. (5.2), encontramos $\tilde{\rho}(t)$, mas isto não é praticável na maioria dos casos. Contudo, o operador densidade do reservatório $\tilde{\rho}^R$ não será afetado significativamente, portanto é suficiente encontrarmos uma equação de movimento para o operador densidade do sistema $\tilde{\rho}^S$, mediante um conjunto de aproximações fundamentais. Com esse fim, definimos o operador densidade reduzido

$$\tilde{\rho}^S \equiv \text{Tr}_R(\tilde{\rho}), \quad (5.3)$$

obtido ao fazermos o traço parcial sobre os graus de liberdade do reservatório do operador densidade total $\tilde{\rho}(t)$. Se os operadores densidade não estão acoplados, como é o caso para $t = 0$, i.e., $\rho_0 = \rho_0^S \otimes \rho_0^R$, temos

$$\text{Tr}_R(\rho_0) = \rho_0^S \text{Tr}_R(\rho_0^R) = \rho_0^S, \quad (5.4)$$

que é o operador densidade exato para o sistema S. Se fazemos o traço sobre dois sistemas que estão interagindo, em um tempo t os dois sistemas vão estar emaranhados e quando fazemos o traço sobre R não vamos mais ter um operador densidade dependendo só de variáveis de S. Lembremos que o valor esperado de qualquer operador \mathcal{O} que atua só sobre S é $\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr}(\rho^S \mathcal{O})$. Além disso, a equação de movimento para o operador de densidade de S, chamada também de equação mestra, é uma ferramenta essencial para a derivação das equações de movimento dos valores esperados desses operadores.

Uma das técnicas adotadas é a teoria de perturbações, que produz uma

equação de movimento em séries de potências da interação $\tilde{\mathcal{V}}^{SR}$ e pode ser truncada no termo apropriado. Assim, a Eq. (5.2) torna-se

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\tilde{\mathcal{V}}(t'), \tilde{\rho}(t')]. \quad (5.5)$$

Substituindo a Eq. (5.5) na Eq (5.2) e fazendo o traço sobre R, temos

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^S(t) = -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t), \tilde{\rho}(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t), [\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t'), \tilde{\rho}(t')]], \quad (5.6)$$

que é uma expressão exata para $\partial_t \tilde{\rho}^S$, mesmo depois de fazermos o traço sobre R, pois ainda não fizemos nenhuma aproximação. Podemos fazer iterações repetidamente, gerando uma série de potências da interação $\tilde{\mathcal{V}}^{SR}$, mas isto não é conveniente. Precisamos que a interação seja linear nos operadores do sistema e do reservatório, envolvendo só produtos de operadores de R com S. O operador densidade de R deve ser diagonal em $t = 0$, pois representa um estado de equilíbrio para alguma temperatura. Se não estivesse em equilíbrio, teríamos um reservatório interagindo com outro sistema de magnitude similar, mas com uma diferente temperatura, que não é o nosso caso. Diante dessas duas condições, temos que

$$\text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}, \tilde{\rho}(0)] = \text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}, \rho^S(0) \otimes \rho^R(0)] = 0,$$

pois quando fazemos o traço sobre R, na representação dos autoestados de \mathcal{H}^R (i.e., autoestados de $b_k^\dagger b_k$), os elementos diagonais dos operadores do reservatório contidos em $\tilde{\mathcal{V}}^{SR}$, b_k^\dagger e b_k , vão desaparecer. Assim, o lado esquerdo torna-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t), [\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t'), \tilde{\rho}(t')]]. \quad (5.7)$$

Como supomos que o reservatório é um sistema muito grande, no qual a interação do sistema pequeno pode ser desprezada, podemos escrever o operador densidade $\tilde{\rho}(t')$ de maneira aproximada como $\tilde{\rho}^S(t') \otimes \rho_0^R$, no comutador da Eq. (5.7), obtendo portanto

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R[\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t), [\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t'), \tilde{\rho}^S(t') \otimes \rho_0^R]]. \quad (5.8)$$

Esta equação relaciona a derivada de $\tilde{\rho}^S(t)$ com $\tilde{\rho}^S(t')$ em todos os tempos anteriores $t' \leq t$. Isto quer dizer que o reservatório chega ao equilíbrio em um curto intervalo de tempo, em comparação com o tempo que $\tilde{\rho}^S(t')$ leva para

sofrer uma mudança significativa. Supondo que os tempos de decaimento do reservatório são suficientemente curtos, consequência de sua grande (suave) densidade de estados, conclui-se que os termos de correlações da forma $\tilde{\gamma}^{SR}(t)\tilde{\gamma}^{SR}(t')$ e $\tilde{\gamma}^{SR}(t')\tilde{\gamma}^{SR}(t)$ são picos pronunciados em torno de $t = t'$. Assim, podemos substituir t' por t em $\tilde{\rho}^S(t')$, que corresponde à aproximação de Markov. Temos assim

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}^S(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' \text{Tr}_R[\tilde{\gamma}^{SR}(t), [\tilde{\gamma}^{SR}(t'), \tilde{\rho}^S(t) \otimes \rho_0^R]]. \quad (5.9)$$

A evolução temporal ainda depende do estado inicial do sistema em $t = 0$. Esta dependência não importa desde que as condições para aproximação de Markov sejam satisfeitas. Esta dependência pode ser eliminada fazendo uma mudança de variável $t' \rightarrow t - t'$ e estendendo o limite de integração até ∞ , isto é

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}^S(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty dt' \text{Tr}_R[\tilde{\gamma}^{SR}(t), [\tilde{\gamma}^{SR}(t-t'), \tilde{\rho}^S(t) \otimes \rho_0^R]], \quad (5.10)$$

e essa é a equação de Born-Markov. Esta equação envolve duas aproximações: a aproximação de Born, que consistem em truncar a Eq. (5.5) para levar em conta apenas o termo não nulo de ordem mais baixa em $\tilde{\gamma}^{SR}$, e a aproximação de Markov.

Nós vamos considerar o sistema sendo um átomo de dois níveis e o reservatório sendo o vácuo eletromagnético. Neste caso, a interação pode ser escrita na forma

$$\tilde{\mathcal{V}}^{SR} = \mathcal{A} \otimes \mathcal{B}, \quad (5.11)$$

onde \mathcal{A} e \mathcal{B} são operadores hermitianos para o sistema e o reservatório, respectivamente. Assume-se também que os operadores \mathcal{A} e \mathcal{B} tem elementos na matriz diagonal na representação que diagonaliza os respectivos Hamiltonianos \mathcal{H}^S e \mathcal{H}^R , i.e., a energia dos autoestados. Sejam $|i\rangle$, $|j\rangle$, \dots , os autoestados de \mathcal{H}^S , e suas energias vão ser $\hbar\omega_i$, $\hbar\omega_j$, \dots . Assim, o operador \mathcal{A} pode ser escrito como

$$\mathcal{A} = \sum_{ij} |i\rangle\langle i| \mathcal{A} |j\rangle\langle j| = \sum_{ij} \mathcal{A}_{ij} |i\rangle\langle j| \equiv \sum_{ij} \alpha_{ij} = \sum_{ij} \alpha_{ji}^\dagger, \quad (5.12)$$

onde os operadores $\alpha_{ij} \equiv \mathcal{A}_{ij} |i\rangle\langle j|$ estão no quadro de Schrödinger. Cumpre-se que

$$[\mathcal{H}^S, \alpha_{ij}] = \hbar\omega_j \alpha_{ij}, \quad [\mathcal{H}^S, \alpha_{ij}^\dagger] = -\hbar\omega_j \alpha_{ij}^\dagger, \quad [\mathcal{H}^S, \alpha_{ji}^\dagger \alpha_{ij}] = 0, \quad (5.13)$$

onde $\omega_{ij} \equiv \omega_i - \omega_j$. Transformando os operadores \mathcal{A} e \mathcal{B} no quadro de

interação, temos que

$$\tilde{\mathcal{A}}(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^S t} \mathcal{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^S t} = \sum_{ij} \alpha_{ij} e^{i\omega_{ij}t} \quad (5.14)$$

$$\tilde{\mathcal{B}}(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^R t} \mathcal{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^R t} = \sum_k \tilde{\beta}_k(t), \quad (5.15)$$

onde explicitamente indica-se a forma do operador $\tilde{\mathcal{B}}(t)$ como uma soma sobre todas as frequências dos modos do reservatório

$$\tilde{\beta}_k(t) = i\epsilon_k (b_k^\dagger e^{i\omega_k t} - b_k e^{-i\omega_k t}), \quad (5.16)$$

sendo ω_k a frequência de cada modo k . A interação sistema-reservatório $\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t)$ pode ser escrita como

$$\tilde{\mathcal{V}}^{SR}(t) = \tilde{\mathcal{A}}(t) \otimes \tilde{\mathcal{B}}(t) = \sum_{ij} \sum_k e^{-i\omega_{ji}t} \alpha_{ij} \otimes \tilde{\beta}_k(t). \quad (5.17)$$

Como foi suposto que o reservatório está sempre em equilíbrio térmico, seu operador densidade é diagonal na representação dos autoestados de energia, e como consequência temos que

$$\langle \tilde{\beta}_k(t) \rangle_R = \text{Tr}_R(\tilde{\beta}_k(t) \rho_0^R) = 0. \quad (5.18)$$

Expandido os comutadores da equação mestra (5.10) e substituindo $\tilde{\mathcal{V}}(t)$ e $\tilde{\mathcal{V}}(t-t')$ pelos operadores α_{ij} e $\tilde{\beta}_k$, temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^S(t) &= \sum_{ij,j'i'} \sum_{kk'} e^{i(\omega_{j'i'} - \omega_{ji})t} [G_{kk'}(\omega_{ji})(\alpha_{ij} \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{j'i'} - \alpha_{j'i'} \alpha_{ij} \tilde{\rho}^S(t)) \\ &\quad \bar{G}_{kk'}(\omega_{ji})(\alpha_{j'i'} \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{ij} - \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{ij} \alpha_{j'i'})], \end{aligned} \quad (5.19)$$

onde $G_{kk'}(\omega_{ji})$ e $\bar{G}_{kk'}(\omega_{ji})$ são definidos como

$$G_{kk'}(\omega_{ji}) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' e^{i\omega_{ji}t'} \langle \tilde{\beta}_{k'}(t) \tilde{\beta}_k(t-t') \rangle_R, \quad (5.20)$$

$$\bar{G}_{kk'}(\omega_{ji}) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' e^{i\omega_{ji}t'} \langle \tilde{\beta}_k(t-t') \tilde{\beta}_{k'}(t) \rangle_R, \quad (5.21)$$

e $\langle \cdot \rangle_R$ é uma notação para $\text{Tr}_R(\cdot \rho_0^R)$. Essas quantidades representam as transformadas de Fourier das funções de correlação do reservatório. Para um reservatório no estado de equilíbrio, temos $[\mathcal{H}^R, \rho_R] = 0$, e assim, para um

processo estacionário $\partial_t \rho^R = 0$, implica que

$$\langle \tilde{\beta}_{k'}(t) \tilde{\beta}_k(t-t') \rangle_R = \langle \tilde{\beta}_{k'}(t') \tilde{\beta}_k(0) \rangle_R, \quad (5.22)$$

$$\langle \tilde{\beta}_k(t-t') \tilde{\beta}_{k'}(t) \rangle_R = \langle \tilde{\beta}_k(0) \tilde{\beta}_{k'}(t') \rangle_R, \quad (5.23)$$

i.e., as funções de correlação dependem da diferença do tempo e não da origem do tempo t .

Lembrando que ω_{ji} e $\omega_{j'i'}$ são as diferenças de frequência $\omega_j - \omega_i$ e $\omega_{j'} - \omega_{i'}$, respectivamente, a aproximação de onda rotante em (5.19) corresponde a manter só os termos onde $\omega_{ji} = \omega_{j'i'}$, e apenas quando $i = i'$ e $j = j'$. Usando a notação

$$G_{ij} \equiv \sum_{kk'} G_{kk'}(\omega_{ji}), \quad \bar{G}_{ij} \equiv \sum_{kk'} \bar{G}_{kk'}(\omega_{ji}), \quad (5.24)$$

onde G_{ij} e \bar{G}_{ij} são constantes complexas. Portanto a equação mestra (5.19), pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^S(t) = \sum_{ij} \left[G_{ij} (\alpha_{ij} \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{ij}^\dagger - \alpha_{ij}^\dagger \alpha_{ij} \tilde{\rho}^S(t)) \right. \\ \left. + \bar{G}_{ij} (\alpha_{ij}^\dagger \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{ij} - \tilde{\rho}^S(t) \alpha_{ij} \alpha_{ij}^\dagger) \right]. \end{aligned} \quad (5.25)$$

5.2 DECAIMENTO ESPONTÂNEO DE UM ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS

A equação mestra geral (5.25) pode ser simplificada para ter uma forma mais transparente quando a natureza exata do sistema e do reservatório são levados em conta. Um átomo de dois níveis em contato com vácuo eletromagnético (espaço aberto sem fótons presentes) é um caso de interesse importante na óptica quântica.

O sistema atômico é constituído por um átomo de dois níveis com estados de energia $|g\rangle$ e $|e\rangle$, referentes ao estado base e ao estado excitado, respectivamente. O Hamiltoniano dos estados atômicos pode ser escrito como $\mathcal{H}^A = \frac{1}{2} \hbar \omega_{eg} \sigma_z$, onde ω_{eg} é a frequência de transição $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$ e $\sigma_z = |e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|$ é um operador atômico.

O Hamiltoniano do reservatório é escrito como $\mathcal{H}^R = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda}$, onde \mathbf{k} designa o vetor de onda e λ a polarização do modo \mathbf{k} , que caracterizam os modos do campo eletromagnético. A interação átomo - reservatório na aproximação dipolar tem a forma

$$\mathcal{V} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (5.26)$$

com o operador dipolar atômico \mathbf{d} é escrito por

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_{eg} \sigma_{ge} + \mathbf{d}_{ge} \sigma_{eg} \equiv \mathbf{d}_{eg} \sigma_- + \mathbf{d}_{ge} \sigma_+, \quad (5.27)$$

com $\sigma_{ge} = |g\rangle\langle e|$ e $\sigma_{eg} = |e\rangle\langle g|$. O operador do campo elétrico quantizado é

$$\mathbf{E} = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_k [b_{\mathbf{k}\lambda} - b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger], \quad (5.28)$$

com $\varepsilon_k \equiv \sqrt{\hbar\omega_k/2\varepsilon_0V}$, onde ε é a permissividade do vácuo e $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}$ é o vetor de polarização do fóton. Em analogia com a expressão (5.17), o operador dipolar \mathbf{d} é um operador do sistema \mathcal{A} . Como o átomo tem só dois níveis, $|g\rangle$ e $|e\rangle$, os índices ij daquele caso correspondem apenas às transições ge e eg . Então, o operador α_{ij} e seu hermitiano conjugado α_{ij}^\dagger são dados por

$$\alpha_{ij} = d_{ji} \sigma_{ij}, \quad \alpha_{ij}^\dagger = d_{ij} \sigma_{ij}, \quad (ij = ge, eg). \quad (5.29)$$

O operador associado ao sistema \mathcal{B} corresponde aos operadores $\tilde{\beta}_{k\lambda}$ dos modos do campo eletromagnético do reservatório

$$\tilde{\beta}_{k\lambda}(t) = -i\hat{\mathbf{e}}_{k\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0V}} \left(b_{k\lambda} e^{-i\omega_k t} - b_{k\lambda}^\dagger e^{i\omega_k t} \right). \quad (5.30)$$

A matriz densidade do campo eletromagnético multimodo do reservatório, em equilíbrio térmico à temperatura T , é um produto direto de matrizes densidades para todos os modos $\mathbf{k}\lambda$ do campo,

$$\rho_0^R = \bigotimes_{\mathbf{k}\lambda} v_k e^{\mu_k b_{k\lambda}^\dagger b_{k\lambda}} = \bigotimes_{\mathbf{k}\lambda} \left[v_k \sum_{n_{\mathbf{k}\lambda}} e^{\mu_k n_{\mathbf{k}\lambda}} |n_{\mathbf{k}\lambda}\rangle \langle n_{\mathbf{k}\lambda}| \right], \quad (5.31)$$

onde

$$v_k = \frac{1}{1 + \bar{n}(\omega)}, \quad \mu_k = \ln \frac{\bar{n}(\omega_k)}{1 + \bar{n}(\omega_k)}, \quad (5.32)$$

e $\bar{n}(\omega_k)$ é o número médio de quanta no modo de frequência ω_k , dado pela fórmula de Planck

$$\bar{n}(\omega_k) \equiv \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \rangle_R = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1}. \quad (5.33)$$

Sabe-se que ρ_0^R é uma matriz diagonal na base $\{\bigotimes_{\mathbf{k}\lambda} |n_{\mathbf{k}\lambda}\rangle\}$. Para o campo

elétrico do vácuo, descrito como um reservatório à temperatura T , temos

$$\langle \mathbf{E} \rangle_R = \text{Tr}(\mathbf{E}(t)\rho_0^R) = 0. \quad (5.34)$$

As funções de correlação do reservatório são

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\beta}_{\mathbf{k}'\lambda'}(t)\tilde{\beta}_{\mathbf{k}\lambda}(t-t') \rangle_R &= -\frac{\hbar\sqrt{\omega_{\mathbf{k}'}\omega_{\mathbf{k}}}}{2\varepsilon_0V}\hat{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}\hat{e}_{\mathbf{k}\lambda} \\ &\times \left[\langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}b_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_R e^{-i(\omega_{\mathbf{k}'}+\omega_{\mathbf{k}})t} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t'} \right. \\ &- \langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \rangle_R e^{-i(\omega_{\mathbf{k}'}-\omega_{\mathbf{k}})t} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t'} \\ &- \langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_R e^{i(\omega_{\mathbf{k}'}-\omega_{\mathbf{k}})t} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t'} \\ &\left. + \langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \rangle_R e^{i(\omega_{\mathbf{k}'}+\omega_{\mathbf{k}})t} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t'} \right], \quad (5.35) \end{aligned}$$

e similarmente para $\langle \tilde{\beta}_{\mathbf{k}\lambda}(t-t')\tilde{\beta}_{\mathbf{k}'\lambda'}(t) \rangle_R$. Vemos que as funções de correlação são independentes de t , só dependem da diferença temporal $t-t'$. Por ρ_0^R ser diagonal as funções de correlação são diferentes de zero apenas em dois casos

$$\langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_R = \bar{n}(\omega_{\mathbf{k}})\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (5.36)$$

$$\langle b_{\mathbf{k}'\lambda'} b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \rangle_R = (1+\bar{n}(\omega_{\mathbf{k}}))\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (5.37)$$

$$\langle b_{\mathbf{k}'\lambda'} b_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_R = \langle b_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \rangle_R = 0. \quad (5.38)$$

Então, podemos calcular as funções G_{ij} e \bar{G}_{ij}

$$G_{ij} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0\hbar V} \int_0^\infty dt' \left[(1+\bar{n}(\omega_{\mathbf{k}}))e^{i(\omega_{j_i}-\omega_{\mathbf{k}})t'} + \bar{n}(\omega_{\mathbf{k}})e^{i(\omega_{j_i}+\omega_{\mathbf{k}})t'} \right], \quad (5.39)$$

$$\bar{G}_{ij} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0\hbar V} \int_0^\infty dt' \left[(1+\bar{n}(\omega_{\mathbf{k}}))e^{i(\omega_{j_i}+\omega_{\mathbf{k}})t'} + \bar{n}(\omega_{\mathbf{k}})e^{i(\omega_{j_i}-\omega_{\mathbf{k}})t'} \right]. \quad (5.40)$$

Podemos substituir a soma sobre $\mathbf{k}\lambda$ por uma integral

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3 c^3} \int_0^\infty d\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^2 \int d\Omega,$$

se consideramos o espectro contínuo do reservatório. Integrando sobre o

ângulo sólido e usando a relação

$$\int_0^{\infty} dt' e^{i\omega t'} = \pi \delta(\omega) + iP \frac{1}{\omega}, \quad (5.41)$$

onde P é a parte principal da integral e $\delta(\omega)$ é a delta de Dirac, obtemos

$$G_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\pi\hbar c^3} \int_0^{\infty} d\omega_k \omega_k^3 [(1 + \bar{n}(\omega_k))\delta(\omega_{ji} - \omega_k) + \bar{n}(\omega_k)\delta(\omega_{ji} + \omega_k)] \\ + i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\pi\hbar c^3} P \int_0^{\infty} d\omega_k \omega_k^3 \left[\frac{1 + \bar{n}(\omega_k)}{\omega_{ji} - \omega_k} + \frac{\bar{n}(\omega_k)}{\omega_{ji} + \omega_k} \right], \quad (5.42)$$

$$\bar{G}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\pi\hbar c^3} \int_0^{\infty} d\omega_k \omega_k^3 [(1 + \bar{n}(\omega_k))\delta(\omega_{ji} + \omega_k) + \bar{n}(\omega_k)\delta(\omega_{ji} - \omega_k)] \\ + i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\pi\hbar c^3} P \int_0^{\infty} d\omega_k \omega_k^3 \left[\frac{1 + \bar{n}(\omega_k)}{\omega_{ji} + \omega_k} + \frac{\bar{n}(\omega_k)}{\omega_{ji} - \omega_k} \right]. \quad (5.43)$$

Nas expressões anteriores, os limites de integração são para valores positivos de ω_k , $\omega_k \in [0, \infty)$. Contudo, a diferença de frequências ω_{ji} pode ser negativa ou positiva, dependendo dos valores das energias E_j e E_i . Assim, só vamos utilizar as partes reais de G_{ij} e \bar{G}_{ij} , i.e., quando a distribuição delta de Dirac tem como argumento $(\omega_{ji} - \omega_k)$ para $\omega_{ji} > 0$, e $(\omega_{ji} + \omega_k)$ para $\omega_{ji} < 0$. Como só temos dois tipos de índices ij , ge e eg , temos que

$$G_{ge}|d_{eg}|^2 = \frac{1}{2}\Gamma_{eg}(1 + \bar{n}(\omega_{eg})) + iS_{ge}, \quad (5.44)$$

$$G_{eg}|d_{eg}|^2 = \frac{1}{2}\Gamma_{eg}\bar{n}(\omega_{ge}) - iS_{ge}, \quad (5.45)$$

$$\bar{G}_{ge}|d_{eg}|^2 = \frac{1}{2}\Gamma_{eg}\bar{n}(\omega_{ge}) + iS_{ge}, \quad (5.46)$$

$$\bar{G}_{eg}|d_{eg}|^2 = \frac{1}{2}\Gamma_{eg}(1 + \bar{n}(\omega_{eg})) - iS_{ge}, \quad (5.47)$$

onde

$$\Gamma_{eg} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\omega_{eg}^3 |d_{eg}|^2}{3\hbar c^3}, \quad (5.48)$$

é a taxa de decaimento espontâneo do estado excitado $|e\rangle$. O outro termo

$$S_{ge} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2|d_{eg}|^2}{3\pi\hbar c^3} P \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^3 \left[\frac{1 + \bar{n}(\omega_k)}{\omega_{eg} - \omega_k} + \frac{\bar{n}(\omega_k)}{\omega_{eg} + \omega_k} \right], \quad (5.49)$$

$$S_{eg} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2|d_{eg}|^2}{3\pi\hbar c^3} P \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^3 \left[\frac{1 + \bar{n}(\omega_k)}{\omega_{eg} + \omega_k} + \frac{\bar{n}(\omega_k)}{\omega_{eg} - \omega_k} \right], \quad (5.50)$$

descreve a mudança de frequência da transição atômica. No limite $\bar{n}(\omega_k) \rightarrow 0$ (reservatório à temperatura $T \rightarrow 0$), S_{ge} e S_{eg} correspondem ao deslocamento Lamb do estado excitado $|e\rangle$. Podemos redefinir a frequência, incluindo em ω_{eg} esta mudança. Então, podemos expandir a soma sobre ij , e da Eq. (5.25), obtemos a equação mestra para um átomo de dois níveis

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^A &= \frac{1}{2} \Gamma (1 + \bar{n}) (2\sigma_- \tilde{\rho}^A \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}^A - \tilde{\rho}^A \sigma_+ \sigma_-) \\ &\quad + \frac{1}{2} \Gamma \bar{n} (2\sigma_+ \tilde{\rho}^A \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \tilde{\rho}^A - \tilde{\rho}^A \sigma_- \sigma_+), \end{aligned} \quad (5.51)$$

onde se tem feito uma simplificação na notação, $\Gamma_{eg} = \Gamma$, enquanto $\bar{n} = \bar{n}(\omega_{eg})$, i.e., o número meio de fótons térmicos para uma frequência de transição ω_{eg} . No limite $\bar{n} \rightarrow 0$, o qual é o caso relevante quando $k_B T \ll \hbar \omega_{eg}$, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}^A = \frac{1}{2} \Gamma (2\sigma_- \tilde{\rho}^A \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}^A - \tilde{\rho}^A \sigma_+ \sigma_-) \equiv \mathcal{L} \tilde{\rho}^A, \quad (5.52)$$

o qual descreve o decaimento espontâneo para um átomo de dois níveis acoplado com um reservatório de radiação vazio.

5.3 ÁTOMO DE DOIS NÍVEIS INTERAGINDO COM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO E O VÁCUO ELETROMAGNÉTICO COMO RESERVATÓRIO

Consideremos a interação de um campo de radiação de frequência ω com um átomo de dois níveis de frequência de transição ω_0 na presença de vácuo eletromagnético quantizado, i.e, zero fótons ($|0\rangle$ no espaço de Fock). O estado $|g\rangle$ representa o estado base enquanto o estado $|e\rangle$ representa o estado excitado do átomo. Esses estados são autoestados do Hamiltoniano \mathcal{H}_0 com autovalores $\hbar\omega_g$ e $\hbar\omega_e$, respectivamente,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t),$$

onde \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano livre do átomo de dois níveis, e pode se escrever como

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= (|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|) \mathcal{H}_0 (|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|) \\ &= \hbar\omega_g |g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle\langle e|.\end{aligned}$$

O campo do laser leva o átomo coerentemente do estado $|g\rangle$ ao estado $|e\rangle$ e vice-versa. O decaimento espontâneo da população do estado excitado $|e\rangle$ é causado pelo acoplamento do sistema de dois níveis com o vácuo eletromagnético. A evolução do operador densidade reduzido para o sistema quântico, $\tilde{\rho}$, que neste caso é o operador densidade para o sistema de dois níveis, é dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{\mathcal{H}}, \tilde{\rho}] + \mathcal{L} \tilde{\rho}, \quad (5.53)$$

onde o primeiro termo do lado direito contém a interação do campo do laser com o átomo. Este termo corresponde a uma dinâmica unitária. O segundo termo descreve o decaimento espontâneo atômico e uma dinâmica não unitária, descrita por

$$\mathcal{L} \tilde{\rho} = \frac{1}{2} \Gamma (2\sigma_- \tilde{\rho} \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho} - \tilde{\rho} \sigma_+ \sigma_-), \quad (5.54)$$

onde Γ é a taxa de decaimento da população do estado $|e\rangle$ ao estado $|g\rangle$.

Inserindo as equações (3.7) (no quadro de interação) e (5.54) na equação (5.53), obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais acopladas para os elementos da matriz densidade reduzida

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{gg} = i\Omega_R \left(\tilde{\rho}_{eg} e^{i\Delta t} e^{-i\varphi} - \tilde{\rho}_{ge} e^{-i\Delta t} e^{i\varphi} \right) + \Gamma \tilde{\rho}_{ee}, \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{ge} = i\Omega_R e^{i\Delta t} e^{-i\varphi} (\tilde{\rho}_{ee} - \tilde{\rho}_{gg}) - \gamma_{eg} \tilde{\rho}_{ge}, \quad (5.56)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{eg} = i\Omega_R e^{-i\Delta t} e^{i\varphi} (\tilde{\rho}_{gg} - \tilde{\rho}_{ee}) - \gamma_{eg} \tilde{\rho}_{eg}, \quad (5.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{ee} = i\Omega_R \left(\tilde{\rho}_{ge} e^{-i\Delta t} e^{i\varphi} - \tilde{\rho}_{eg} e^{i\Delta t} e^{-i\varphi} \right) - \Gamma \tilde{\rho}_{ee}. \quad (5.58)$$

Vemos claramente que $\tilde{\rho}_{ge} = \tilde{\rho}_{eg}^*$, com γ_{eg} sendo a taxa de relaxação da coerência quântica $\tilde{\rho}_{eg}$.

Geralmente, a taxa de relaxação pode ser descrita como $\gamma = \frac{1}{2}\Gamma + 2\Gamma_{fase}$, onde $\frac{1}{2}\Gamma$ é uma contribuição resultante do decaimento espontâneo do estado $|e\rangle$, e Γ_{fase} representa todos os possíveis mecanismos de relaxação de coerência quântica que não afetam as populações. Essas taxas podem ser

processos como mudanças de fases devido a colisões elásticas e/ou relaxação devido a flutuações do campo clássico. Podem ser representadas pelo Liou-villiano

$$\mathcal{L}_{fase}\tilde{\rho} \equiv \frac{1}{2}\Gamma_{fase}(2\sigma_z\tilde{\rho}\sigma_z - \sigma_z\sigma_z\tilde{\rho} - \tilde{\rho}\sigma_z\sigma_z) = \Gamma_{fase}(\sigma_z\tilde{\rho}\sigma_z - \tilde{\rho}),$$

e esse Liouvilliano pode ser adicionado ao lado direito da equação (5.53). Γ é chamada a relaxação diagonal e γ_{eg} é a relaxação fora da diagonal. Assim, denota-se Γ como $1/T_1$ e γ_{eg} como $1/T_2$, onde T_1 e T_2 são os correspondentes tempos de relaxação. Em nosso caso, só consideramos o decaimento espontâneo, portanto $\gamma_{eg} = \Gamma/2$.

Para excitação ressonante, ou seja $\Delta = 0$, as soluções dos coeficientes da matriz densidade são

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{gg}(t) &= -\frac{1}{\bar{\Omega}(\Gamma^2 + 8\Omega_R^2)} e^{-\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)} \\ &\times \left\{ -\sinh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \right. \\ &\quad \left[4i\Omega_R(\Gamma^2 + 8\Omega_R^2)(\rho_{eg}(t_0)e^{-i\varphi} - \rho_{ge}(t_0)e^{i\varphi}) \right. \\ &\quad \left. + \Gamma(12\rho_{gg}(t_0)\Omega_R^2 + \rho_{ee}(t_0)(20\Omega_R^2 + \Gamma^2)) \right] \\ &\quad + \cosh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \\ &\quad \left[-4\rho_{gg}(t_0)\Omega_R^2\bar{\Omega} + \rho_{ee}(t_0)\bar{\Omega}(\Gamma^2 + 4\Omega_R^2) \right] \\ &\quad \left. - e^{\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)}\bar{\Omega}(\Gamma^2 + 4\Omega_R^2) \right\}, \end{aligned} \tag{5.59}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{ge}(t) &= -\frac{1}{2\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)} e^{-\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)} \\
&\times \left\{ \cosh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \right. \\
&\quad \left[-\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{ge}(t_0) - e^{-2i\varphi}\rho_{eg}(t_0)) - 4ie^{-i\varphi}\Gamma\Omega_R\bar{\Omega} \right] \\
&\quad - \sinh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \\
&\quad \left[\Gamma(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{ge}(t_0) - e^{-2i\varphi}\rho_{eg}(t_0)) \right. \\
&\quad \left. - 4ie^{-i\varphi}\Omega_R(16(\rho_{gg}(t_0) - \rho_{ee}(t_0))\Omega_R^2 - (\rho_{gg}(t_0) + 5\rho_{ee}(t_0))\Gamma^2) \right] \\
&\quad - e^{\frac{\Gamma}{4}(t-t_0)}\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{ge}(t_0) + e^{-2i\varphi}\rho_{eg}(t_0)) \\
&\quad \left. + 4ie^{-i\varphi}e^{\frac{3}{4}(t-t_0)}\Omega_R\Gamma\bar{\Omega} \right\}, \tag{5.60}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{eg}(t) &= -\frac{1}{2\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)} e^{-\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)} \\
&\times \left\{ \cosh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \right. \\
&\quad \left[-\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{eg}(t_0) - e^{2i\varphi}\rho_{ge}(t_0)) + 4ie^{i\varphi}\Gamma\Omega_R\bar{\Omega} \right] \\
&\quad - \sinh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \\
&\quad \left[\Gamma(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{eg}(t_0) - e^{2i\varphi}\rho_{ge}(t_0)) \right. \\
&\quad \left. + 4ie^{i\varphi}\Omega_R(16(\rho_{gg}(t_0) - \rho_{ee}(t_0))\Omega_R^2 - (\rho_{gg}(t_0) + 5\rho_{ee}(t_0))\Gamma^2) \right] \\
&\quad - e^{\frac{\Gamma}{4}(t-t_0)}\bar{\Omega}(8\Omega_R^2 + \Gamma^2)(\rho_{eg}(t_0) + e^{2i\varphi}\rho_{ge}(t_0)) \\
&\quad \left. - 4ie^{i\varphi}e^{\frac{3}{4}(t-t_0)}\Omega_R\Gamma\bar{\Omega} \right\}, \tag{5.61}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{ee}(t) = & \frac{1}{\bar{\Omega}(\Gamma^2 + 8\Omega_R^2)} e^{-\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)} \\
& \left\{ -\sinh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \right. \\
& \left[4i\Omega_R(\Gamma^2 + 8\Omega_R^2)(\rho_{eg}(t_0)e^{-i\varphi} - \rho_{ge}(t_0)e^{i\varphi}) \right. \\
& \left. + \Gamma(12\rho_{gg}(t_0)\Omega_R^2 + \rho_{ee}(t_0)(20\Omega_R^2 + \Gamma^2)) \right] \\
& + \cosh\left(\frac{\bar{\Omega}}{4}(t-t_0)\right) \\
& \left[-4\rho_{gg}(t_0)\Omega_R^2\bar{\Omega} + \rho_{ee}(t_0)\bar{\Omega}(\Gamma^2 + 4\Omega_R^2) \right] \\
& \left. + 4e^{\frac{3}{4}\Gamma(t-t_0)}\Omega_R^2\bar{\Omega} \right\}, \tag{5.62}
\end{aligned}$$

onde temos definido $\bar{\Omega} \equiv \sqrt{\Gamma^2 - 64\Omega_R^2}$. Pode-se ver que estamos cumprindo $\rho_{gg}(t) + \rho_{ee}(t) = 1$ e além disso $\rho_{ge}(t) = \rho_{eg}^*(t)$. Na figuras (13), (14) e (15) podemos ver o comportamento do átomo inicialmente no estado $|g\rangle$. Para tempos curtos, o átomo sofre oscilações de Rabi, as quais são amortecidas por o termo γ_{eg} , e para tempos longos, as populações dos estados $|g\rangle$ e $|e\rangle$ alcançam um estado de equilíbrio. Também podemos ver a inversão de população $\rho_{ee} - \rho_{gg}$ e como essa também chega ao seu estado de equilíbrio.

O estado estacionário é, portanto, caracterizado por um equilíbrio dinâmico entre dois processos: decaimentos espontâneos de $|e\rangle$ a $|g\rangle$, e emissão estimulada pelo campo do laser do estado $|g\rangle$ a $|e\rangle$. Para um sistema de dois níveis e fechado, a transição $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ é chamada transição cíclica, luz dispersada constitui a fluorescência ressonante.

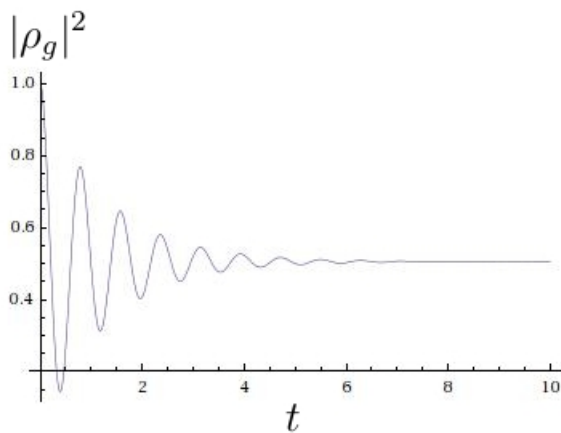


Figura 13: População do estado base, $|g\rangle$.

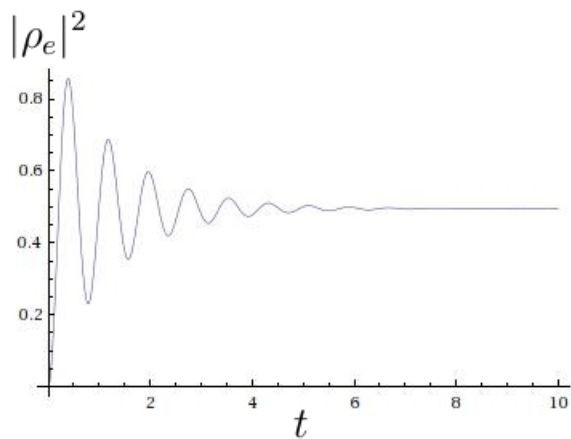


Figura 14: População do estado excitado, $|e\rangle$.

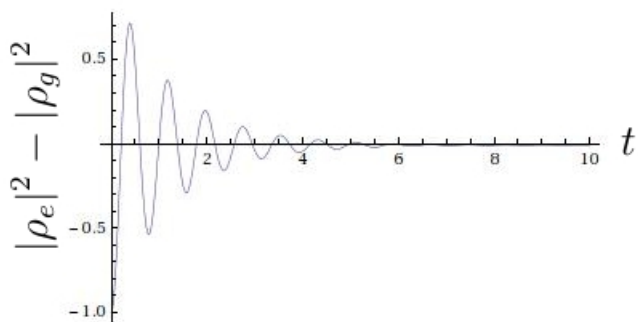


Figura 15: População da inversão da população, $|c_e|^2 - |c_g|^2$.

6 PROCEDIMENTO POR PEDAÇOS INDEPENDENTE DO TEMPO PARA CONTROLAR SISTEMAS DE DOIS NÍVEIS

O método de controle por pedaços de tempos é um método matematicamente simples já que se assume que os parâmetros de um potencial de interação externo, o qual interage com o sistema de dois níveis, podem mudar rapidamente em instantes específicos e mantê-los constantes em certos intervalos curtos de tempo Δt . Esse método é simples já que não precisa-se solucionar sistemas de equações diferenciais nem integrais para levar a evolução dos observáveis que serão estudados. O tipo de controle é um procedimento de controle inverso já que, pela escolha de uma trajetória desejada para o valor esperado de um operador arbitrário, encontramos os valores dos parâmetros λ_n do potencial de interação externo U . Esses parâmetros λ_n são mudados para instantes de tempos específicos t_j , e vão se manter constantes durante intervalos de tempos Δt_j . Dentro de cada intervalo de tempo Δt_j temos um problema independente do tempo para se resolver.

Podemos controlar um sistema quântico de dois níveis o qual está isolado de qualquer interação com o ambiente (ou de qualquer outro sistema maior como algum reservatório) através da equação de Schrödinger, ou através da equação de Liouville - von Neumann com $\Gamma = \gamma = 0$. Primeiro veremos como usar o método de controle para o caso da equação de Schrödinger, já que é o mesmo método usado para o caso de ter um sistema quântico de dois níveis com dissipação, como veremos depois. O Hamiltoniano de nosso sistema, no quadro de interação e depois de fazer a aproximação de onda rotante, é

$$\hat{\mathcal{V}}(t) = -\hbar\Omega_R \left(e^{i(\omega - \omega_{eg}t)} e^{-i\varphi} \sigma_- + e^{-i(\omega - \omega_{eg}t)} e^{i\varphi} \sigma_+ \right). \quad (6.1)$$

A evolução dos coeficientes estão dadas pelas equações (3.15) e (3.16). Então, para determinados instantes t_j , podemos mudar rapidamente os valores dos parâmetros Ω_R que é, lembrando, a frequência de Rabi, e da fase do campo laser φ , para especificar os valores $\Omega_{R,j}$ e φ_j , os quais são constantes durante intervalos de tempo $\Delta t_{j+1} = t_{j+1} - t_j$, com $(j = 0, 1, 2, \dots)$. Rapidamente quer dizer que o tempo que se precisa para uma transição $u_{j-1}, \varphi_{j-1} \rightarrow u_j, \varphi_j$ é muito menor que qualquer tempo característico do sistema. Comumente, no controle dos sistemas quânticos, a meta é controlar o valor esperado de certos observáveis de interesse, \hat{V} . Assim, nós temos $S(\tilde{t})$, o qual é o valor sobre a trajetória $S(t)$ para $t = \tilde{t}$. Queremos que o valor esperado do observável, $\langle \psi(t) | \hat{V} | \psi(t) \rangle$, cumpra o valor desejado no tempo \tilde{t} . Temos que

lembrar que $S(t)$ está restrito, i.e., $v_- \leq S(t) \leq v_+$, onde v_{\pm} são os autovalores do observável \hat{V} .

Suponhamos que \hat{V} está escrito na base $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, então podemos escrever matricialmente o operador V como

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} v_0 & ve^{-i\alpha} \\ ve^{i\alpha} & v_1 \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

onde v_0, v_1, v são números reais e $0 \leq \alpha \leq 2\pi$.

O valor esperado do operador \hat{V} pode ser escrito, usando as equações (3.15), (3.16) e (6.2), como

$$\begin{aligned} \hat{V}(t) &= \langle \psi(t) | \hat{V} | \psi(t) \rangle \\ &= (\tilde{c}_g^*(t) \quad \tilde{c}_e^*(t)) \begin{pmatrix} v_0 & ve^{-i\alpha} \\ ve^{i\alpha} & v_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_g(t) \\ \tilde{c}_e(t) \end{pmatrix} \\ &= |\tilde{c}_g(t)|^2 v_0 + |\tilde{c}_e(t)|^2 v_1 + 2v \operatorname{Re}[\tilde{c}_g^*(t) \tilde{c}_e(t) e^{-i\alpha}]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Para encontrar os valores específicos de φ , Ω_R no tempo $t = \tilde{t}$, para o valor de \tilde{S} , precisa-se resolver a equação (6.3) igualada ao valor desejado \tilde{S} , a qual será uma equação polinômica trigonométrica e pode-se resolver numericamente. Agora precisa-se impor uma trajetória específica para $S(t)$ na qual em certos instantes vamos a ter os valores desejados \tilde{S} . Isto se faz do seguinte jeito:

1. Definir um conjunto de intervalos $\{\Delta t_j\}$. Comumente, escolhe-se intervalos temporais os quais sejam menores que os tempos característicos do sistema.
2. Para $t = \tilde{t}$, resolve-se a equação $S(\tilde{t}) = \langle \psi(\tilde{t}) | \hat{V} | \psi(\tilde{t}) \rangle$ para os correspondentes φ e Ω_R . Como temos uma equação e duas incógnitas, temos que fixar o valor de um dos parâmetros, por exemplo, fixamos o valor de Ω_R e encontramos o valor de φ .

A gráfica (16) mostra um sistema quântico de dois níveis o qual deseja-se controlar o valor esperado do operador $|e\rangle\langle e|$, ou seja, vamos controlar a população do estado excitado do sistema, para uma trajetória meta $S(t) = t/t_{max}$ onde $t_{max} = 8$ ps, e 4 intervalos $\Delta t = 2$ ps. A frequência de Rabi é $\Omega_R = 2\pi$ ps⁻¹, o detuning $\Delta = 0$, e com condições iniciais: $\tilde{c}_g(0) = 1/2$ e $\tilde{c}_e(0) = \exp[i\pi/4]/2$. Vemos assim que cada 2 ps o valor esperado $S(t)$ cum-

pre o valor desejado concordando com a trajetória meta.

Na Figura (17), vemos que o método de controle para a trajetória meta, $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, e conservando os mesmos valores dos parâmetros e das condições iniciais. Vemos, portanto, que o método de controle faz que a população do estado excitado do sistema de dois níveis atinja os valores desejados para a trajetória meta $S(t)$.

Nos exemplos anteriores, vimos que o método de controle foi implementado para instantes de tempo específicos (i.e., cada 2 ps). Se desejamos que o método de controle seja aplicado ao sistema de dois níveis, tal que o valor esperado de nosso observável seja controlado quase continuamente, devemos ter intervalos de tempo Δt_j ainda muito menores e assim que no caso anterior,

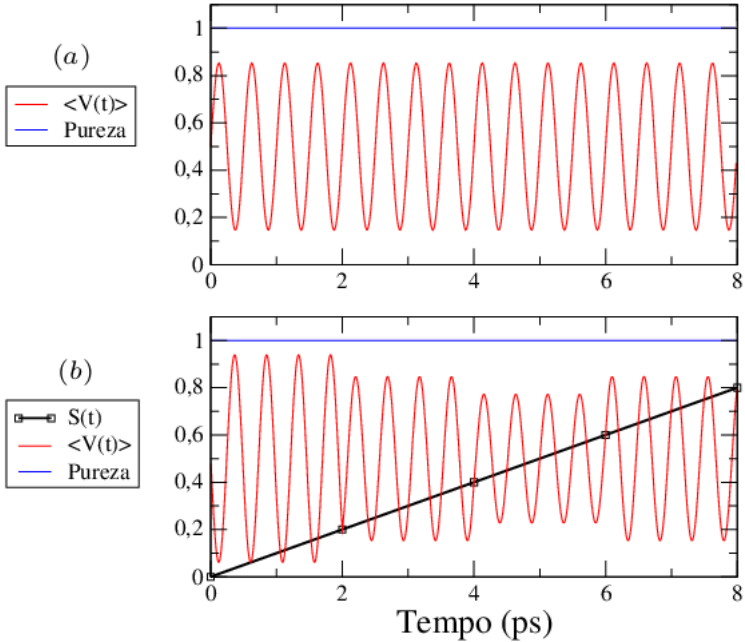


Figura 16: O observável $\hat{V} = |e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta, $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta).

e assim, o número de pontos sobre $S(t)$ vai-se converter em uma “trajetória”.

Uma trajetória total pode ser realizada fazendo $\Delta t_j \rightarrow 0$, i.e., um controle verdadeiramente dependente do tempo. Mas esse não é nosso caso. Podemos tomar $S(t)$ como quase uma trajetória se tomamos um valor para Δt_j muito menor mas que tenha um valor finito. Por exemplo, podemos tomar intervalos de duração de 0.033 ps. Nas figuras (18) e (19), vemos que a população do estado excitado é controlada seguindo quase uma trajetória contínua sobre a trajetória meta $S(t)$. Na simulação computacional temos tomado os mesmos valores dos parâmetros Ω_R , φ , $\tilde{c}_g(0)$ e $\tilde{c}_e(0)$ das figuras (16) e (17). Para os gráficos anteriores, as trajetórias metas são: $S(t) = t/t_{max}$, Fig. (18)), e $S(t) = 2 \tan^{-1}(t)/\pi$, Fig. (19).

Assim, conclui-se que o método de controle aplicado ao sistema de

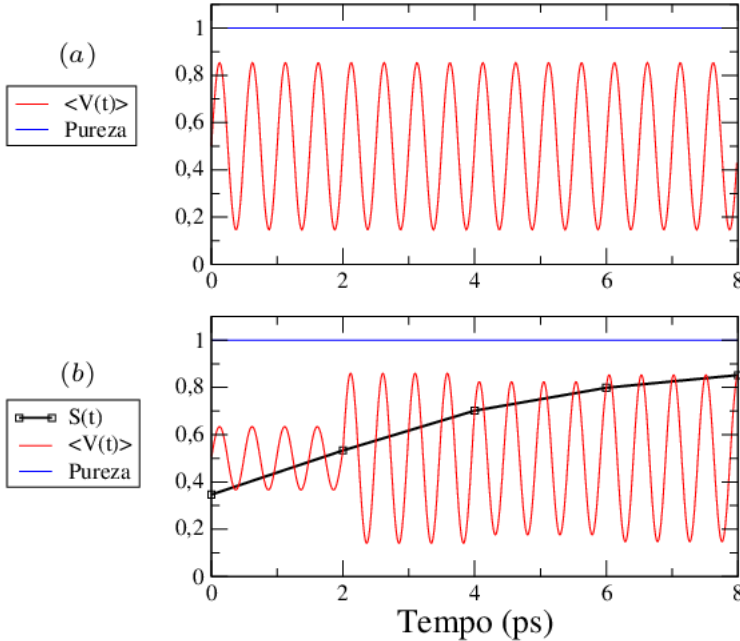


Figura 17: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta, $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta).

dois níveis para controlar a população do estado excitado, i.e., $\langle \hat{V} \rangle = |1\rangle\langle 1|$, é efetivo e trajetória meta é atingida independente do tamanho do intervalo de tempo e do tempo de controle. Isto deve-se a que o sistema de dois níveis não está em interação com nenhum reservatório e assim podemos obter um controle total sobre o valor esperado de qualquer observável arbitrário.

Agora, também podemos controlar um sistema quântico de dois níveis o qual está interagindo com o ambiente (neste caso a interação é com o vácuo eletromagnético) mas o método de controle é quase similar ao método usado para um sistema de dois níveis isolado. Neste caso temos que encontrar a evolução temporal dos coeficientes da matriz densidade reduzida (só a matriz densidade para o sistema de dois níveis interagindo com o campo laser). Essas

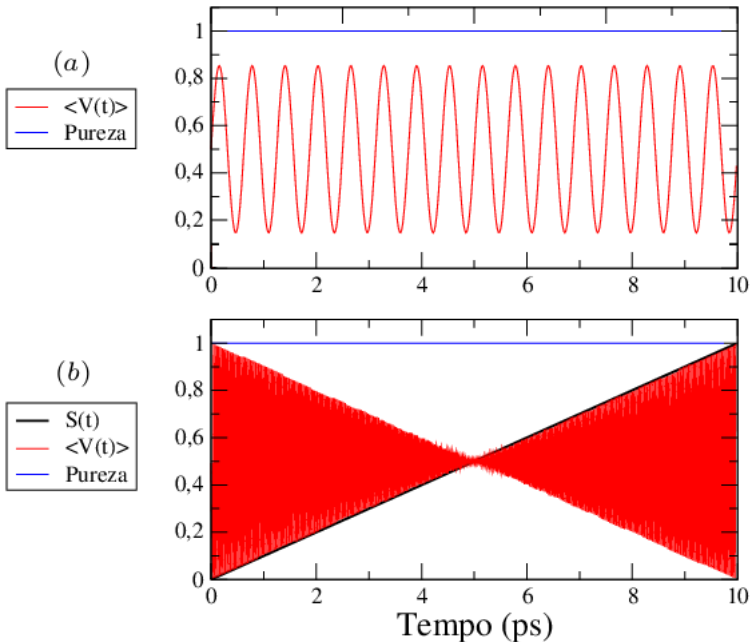


Figura 18: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta, $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta).

evoluções estão dadas pelas equações (5.59), (5.60), (5.61) e (5.62). Mas no formalismo da matriz densidade, o valor esperado de um operador está definido como

$$\langle \hat{V}(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t) \cdot \hat{V}\}. \quad (6.4)$$

O método de controle se usa da mesma forma que para caso de um sistema quântico de dois níveis descrito no formalismo da função de onda, só que neste caso, na aplicação do método de controle, usamos a equação (6.4) para um valor de $S(\tilde{t})$ no tempo $t = \tilde{t}$ e, de novo, temos uma equação e duas incógnitas, onde fixamos o valor de um dos dois parâmetros livre do campo laser, para encontrar o valor da outra. Em nosso caso fixamos o valor de Ω_R e encontramos o valor de φ . Esse valor de Ω_R se deixa fixo até não encon-

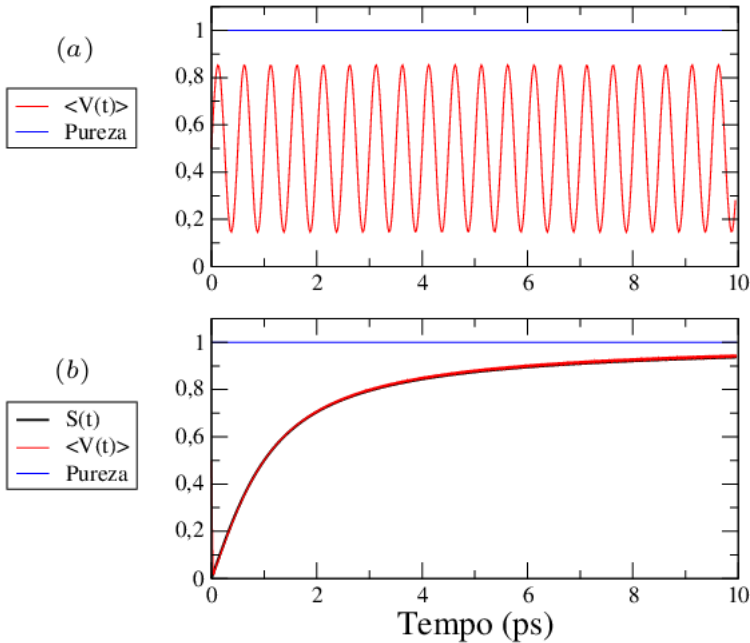


Figura 19: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a), o sistema de dois níveis evolui livremente devido a sua interação com o laser (linha vermelha). Está-se sempre monitorando a pureza do sistema de dois níveis (linha azul). Na Fig. (b), o método de controle é implementado para controlar a população do estado excitado do sistema de dois níveis para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta, $S(t) = 2 \tan^{-1}(t)$, para $\langle V(t) \rangle$ (linha preta).

trar um valor para φ , então logo muda-se progressivamente até encontrar um valor novo para φ , deixando novamente fixo o valor de Ω_R , e assim sucessivamente.

Nas figuras (20) e (21) vemos a aplicação do método de controle para controlar a população do estado excitado de um sistema de dois níveis que está interagindo coerentemente com um campo laser e incoerentemente com o vácuo eletromagnético. Deseja-se que a população do estado excitado siga a trajetória meta $S(t) = t/t_{max}$ e $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, respectivamente. De novo, as condições iniciais do sistema de dois níveis e os valores dos parâmetros do campo laser são iguais aos exemplos do método de controle sem dissipação com $\Delta t = 2$ ps.

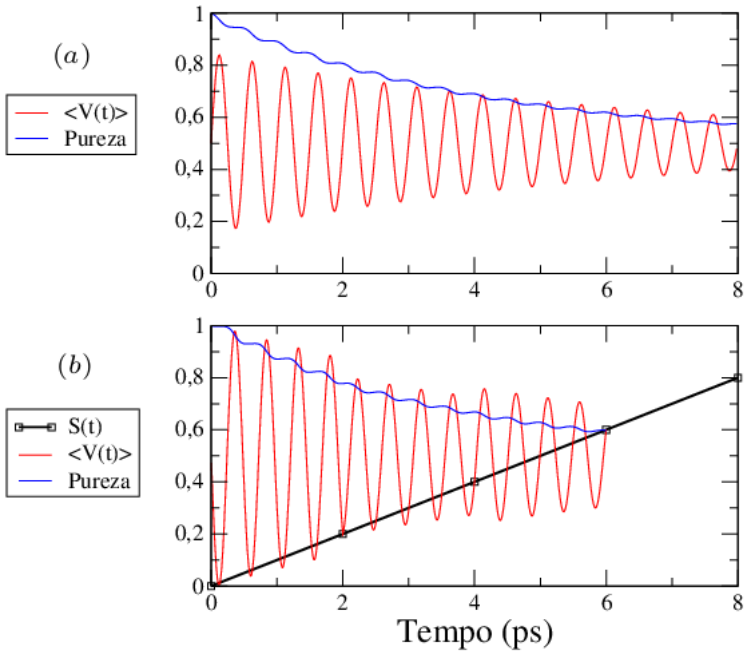


Figura 20: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta é $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).

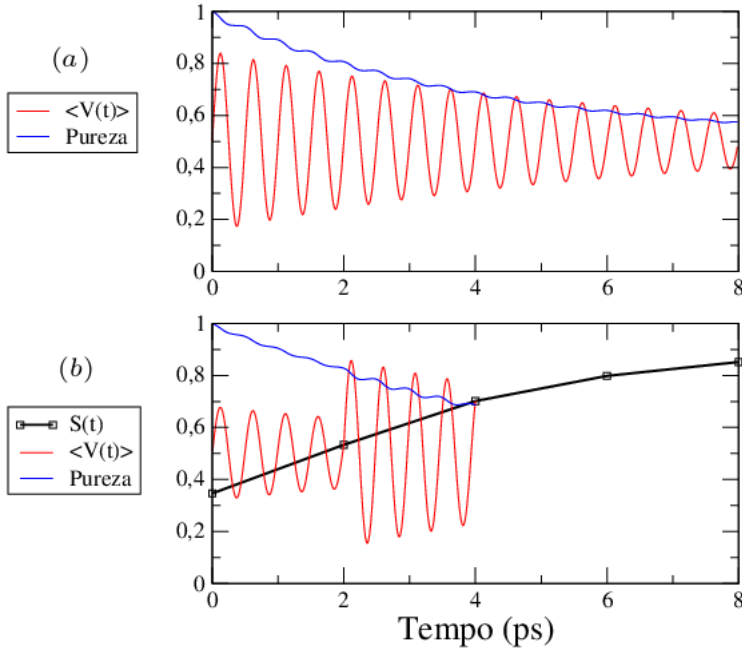


Figura 21: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 2$ ps. A trajetória meta é $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).

Nas figuras (22) e (22) vemos, agora, o método de controle para a trajetória $S(t) = t/t_{max}$ e $S(t) = (\pi/2 + \tan^{-1}(\pi/t_{max}(t - t_{max}/6)))/\pi$, respectivamente; mas neste caso o único que muda com as Figuras (20) e (21) é que temos 300 intervalos em 10 ps.

Como vemos nas Figuras (20), (21), (22) e (23), a aplicação do método de controle para o sistema de dois níveis interagindo com o vácuo eletromagnético não é completado em t_{max} . A população do estado excitado não consegue seguir toda a trajetória independente do tamanho do intervalo Δt . A amplitude da oscilação de Rabi não consegue-se aumentar e a cada intervalo Δt e a interação do vácuo eletromagnético domina a interação com o campo laser. Assim, temos como resultado final a perda do controle do sistema quando interage com um reservatório.

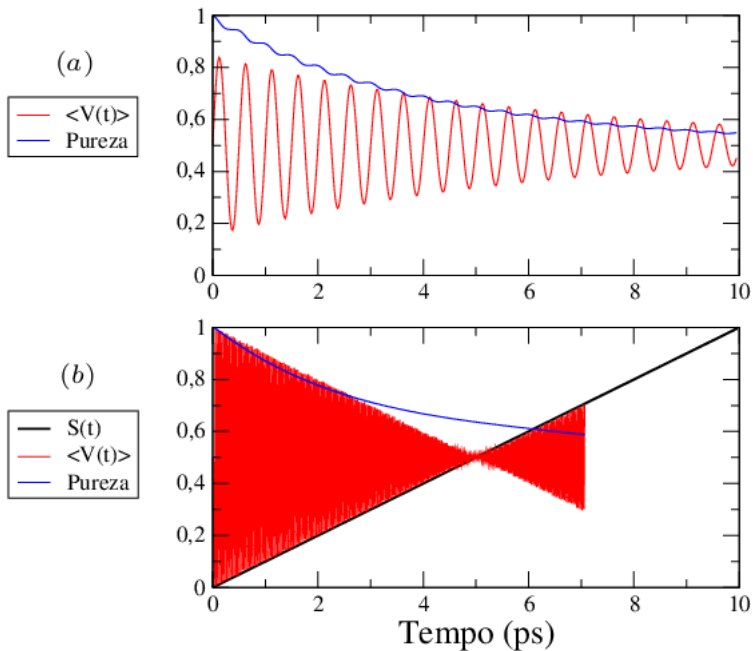


Figura 22: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta é $S(t) = t/t_{max}$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).

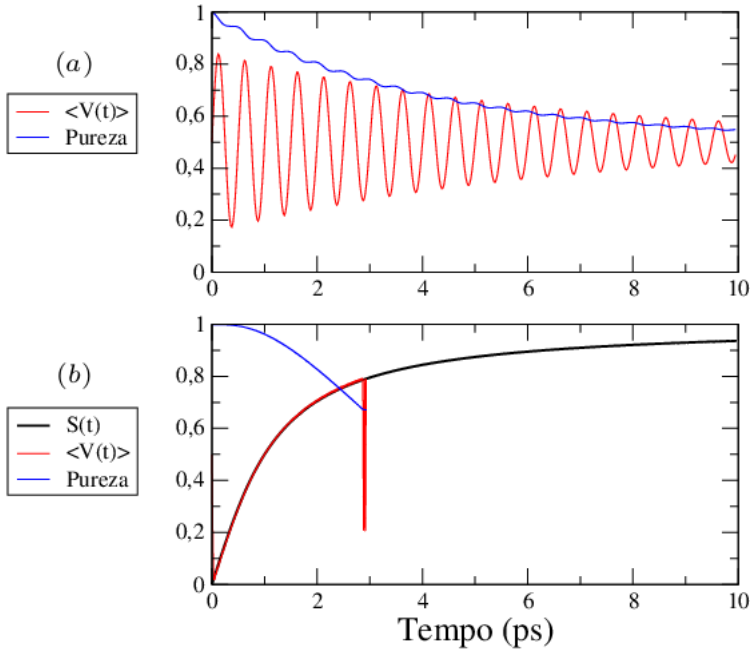


Figura 23: O observável \hat{V} igual a $|e\rangle\langle e|$. Na Fig. (a): a evolução livre da população do estado excitado do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser e com o vácuo eletromagnético, i.e., sem a aplicação do método de controle (linha vermelha). A pureza é monitorada o tempo todo (linha azul). Na Fig. (b): Implementação do método de controle para controlar a população do estado excitado para $\Delta t = 0.033$ ps. A trajetória meta é $S(t) = 2 \tan^{-1}(t)$, para $\langle \hat{V} \rangle$ (linha preta).

7 CONTROLE QUÂNTICO ÓTIMO

O controle da dinâmica quântica, na física e na química, através do desenho de pulsos laser é um objetivo o qual tem sido pesquisado teórica e experimentalmente desde as últimas três décadas atrás. Essa conquista tornou-se possível graças à forte pesquisa na área experimental, onde se tem logrado técnicas sofisticadas para o desenvolvimento de pulsos laser de curta duração e que inclui uma grande largura de frequências, que permite realizar um controle coerente da dinâmica atômica e molecular. O desenho teórico dos pulsos laser para a transferência de um estado inicial a um determinado estado final pode ser desenvolvido com a ajuda da teoria do controle quântico ótimo.

A teoria do controle ótimo tem sido aplicada também na área da engenharia, por exemplo no desenho das trajetórias para satélites e em estações espaciais. Agora, a aplicação da teoria do controle ótimo na mecânica quântica começou nos finais da década de 1980 (citeKosloff11,Peirce) e tem mostrado um progresso contínuo desde então. Um dos desenvolvimentos mais importantes da teoria do controle ótimo aplicada à mecânica quântica, foi a introdução de esquemas de iteração que convergem rapidamente (ZHU; BOLTINA; RABITZ, 1998; ZHU; RABITZ, 1998; MADAY; TURINICI, 2003), a inclusão do efeito de dissipação (BARTANA; KOSLOFF; TANNOR, 1993, 1997; OHTSUKI; ZHU; RABITZ, 1999; OHTSUKI et al.,) e o controle para múltiplos objetivos (OHTSUKI; ZHU; RABITZ, 1999).

7.1 TEORIA

Considere-se um elétron em um potencial externo $V(\mathbf{r})$, sob a influência de um campo laser que está-se propagando na direção \hat{z} . Dado um estado inicial $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \phi(\mathbf{r})$, a evolução temporal do elétron está descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo. O termo de energia de interação entre o campo laser e o sistema quântico é escrito na aproximação dipolar

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (7.1)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (7.2)$$

$$\mathcal{H}_0 = T + \mathcal{V}, \quad (7.3)$$

Adotamos, neste capítulo, unidades atômicas: $\hbar = m = e = 1$. Aqui $\mathbf{d} = (d_x, d_y)$ é o operador dipolar elétrico do sistema quântico e $\mathbf{E}(t) = (E_x(t), E_y(t))$ é o campo elétrico dependente do tempo. O operador de energia cinética do elétron é $T = -\frac{\nabla^2}{2}$.

7.1.1 Derivação das Equações do Controle

Consideremos o seguinte problema de controle quântico:

Nossa meta é encontrar um pulso laser $\mathbf{E}(t)$ que leva o sistema quântico do seu estado inicial $|\Psi(0)\rangle$ ao estado final $|\Psi(T)\rangle$, de tal modo que o valor esperado de um operador \mathcal{O} é maximizado ao final da interação do sistema quântico com o laser:

$$\underbrace{\max_{\mathbf{E}(t)} J_1}_{\text{com}} \quad J_1[\Psi] = \langle \Psi(T) | \mathcal{O} | \Psi(T) \rangle. \quad (7.4)$$

A única restrição sobre \mathcal{O} é que seja um operador hermitiano. Além da maximização de $J_1[\Psi]$, deseja-se que a influência do campo laser sobre o sistema quântico seja a menor possível. Esta condição é cumprida quando minimizamos o seguinte funcional

$$J_2[\mathbf{E}(t)] = -\sum_j \int_0^T dt \alpha_j E_j^2(t), \quad j = x, y. \quad (7.5)$$

onde $E_x(t)$ e $E_y(t)$ são as componentes do campo laser perpendiculares à direção de propagação. As constantes positivas α_j fazem um papel de fator de penalidade: quanto maior sejam os valores dos α_j mais negativo será J_2 e assim vai ser menor a influência do campo laser sobre o sistema quântico. A soma $J_1 + J_2$, portanto, vai ser menor. Também podemos ter fatores de penalidade dependentes do tempo, como no caso da Ref. (??), onde $\alpha_j(t)$ dá a forma ao envoltório do pulso laser e que pode ser de tipo Gaussiano ou sinusoidal, entre outros. Existe também uma condição sobre a função de onda, na qual exige-se que a função de onda deve satisfazer a equação de Schrödinger durante todo o tempo onde está-se implementando o método de controle. Esse funcional pode ser escrito como

$$J_3[\mathbf{E}, \Psi, \chi] = -2\text{Im} \int_0^T dt \left\langle \chi(t) \left| \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right) \right| \Psi(t) \right\rangle, \quad (7.6)$$

onde temos introduzido o multiplicador de Lagrange $\chi(t)$.

O funcional de Lagrange tem a forma

$$J[\chi, \Psi, E] = J_1[\Psi] + J_2[E] + J_3[\chi, \Psi, E]. \quad (7.7)$$

Esse é o funcional padrão para o problema do controle ótimo.

7.2 VARIAÇÃO DE J

Para encontrar o campo laser ótimo por meio da Eq. (7.7) efetua-se a variação total do funcional. Posto que as variáveis Ψ , χ e E são linearmente independentes, escrevemos a variação de J como

$$\begin{aligned} \delta J &= \int_0^T d\tau \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta J}{\delta \Psi(\mathbf{r}, \tau)} \delta \Psi(\mathbf{r}, \tau) + \frac{\delta J}{\delta \chi(\mathbf{r}, \tau)} \delta \chi(\mathbf{r}, \tau) \right\} \\ &\quad + \sum_{k=x,y} \int_0^T d\tau \frac{\delta J}{\delta E_k(t)} \delta E_k(t) \\ &= \delta \Psi J + \delta \chi J + \sum_{k=x,y} \delta E_k J \end{aligned}$$

e impomos a condição

$$\delta J = 0 \quad \implies \quad \delta \Psi J = 0, \quad \delta \chi J = 0, \quad \delta E_k J = 0. \quad (7.8)$$

7.2.1 Variação com respeito à função de onda Ψ

A derivada funcional de J com respeito a Ψ é

$$\frac{\delta J_1}{\delta \Psi(\mathbf{r}', \tau)} = \mathcal{O} \Psi^*(\mathbf{r}', \tau) \delta(T - \tau), \quad (7.9)$$

$$\frac{\delta J_2}{\delta \Psi(\mathbf{r}', \tau)} = 0, \quad (7.10)$$

$$\frac{\delta J_3}{\delta \Psi(\mathbf{r}', \tau)} = -i \left(i \frac{\partial}{\partial \tau} + \mathcal{H}(\tau) \right) \chi^*(\mathbf{r}', \tau) - [\chi^*(\mathbf{r}', t) \delta(t - \tau)] \Big|_0^T. \quad (7.11)$$

Na última derivação do funcional temos usado a seguinte integração por partes:

$$\begin{aligned} & \int_0^T dt \left\langle \chi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle \\ &= i \langle \chi(t) | \Psi(t) \rangle \Big|_0^T - i \int_0^T dt \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) \mid \Psi(t) \right\rangle - \int_0^T dt \langle \mathcal{H}(t) \chi(t) | \Psi(t) \rangle \\ &= i \langle \chi(t) | \Psi(t) \rangle \Big|_0^T + \int_0^T dt \left\langle \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right) \chi(t) \mid \Psi(t) \right\rangle. \end{aligned}$$

Portanto, a variação com respeito a Ψ é

$$\delta_{\Psi} J = \langle \Psi(T) | \mathcal{O} | \delta \Psi(T) \rangle + i \int_0^T d\tau \left\langle \left(i \frac{\partial}{\partial \tau} - \mathcal{H}(\tau) \right) \chi(\tau) \mid \delta \Psi(\tau) \right\rangle \quad (7.12)$$

$$- \langle \chi(T) | \delta \Psi(T) \rangle + \underbrace{\langle \chi(0) | \delta \Psi(0) \rangle}_{=0}. \quad (7.13)$$

A variação de $\delta \Psi(0)$ é zero quando se tem uma condição inicial fixa, $\Psi(0) = \phi_i$.

7.2.2 Variação com respeito ao multiplicador de Lagrange χ

Para encontrar a variação de χ , usa-se os mesmos passos que tem sido usados na variação de Ψ :

$$\frac{\delta J_1}{\delta \chi(\mathbf{r}', \tau)} = \frac{\delta J_2}{\delta \chi(\mathbf{r}', \tau)} = 0, \quad \frac{\delta J_3}{\delta \chi(\mathbf{r}', \tau)} = i \left(i \frac{\partial}{\partial \tau} + \mathcal{H}(\tau) \right) \Psi^*(\mathbf{r}', \tau) \quad (7.14)$$

Contrariamente à variação com respeito a Ψ , neste caso não temos termos com condições de contorno. Portanto, a variação de J com respeito a χ é

$$\delta_{\chi} J = -i \int_0^T d\tau \left\langle \left(i \frac{\partial}{\partial \tau} - \mathcal{H}(\tau) \right) \Psi(\tau) \mid \delta \chi(\tau) \right\rangle, \quad (7.15)$$

7.2.3 Variação com respeito ao campo

A derivada funcional com respeito ao campo $E_k(t)$ é

$$\frac{\delta J_1}{\delta E_k(\tau)} = 0, \quad \frac{\delta J_2}{\delta E_k(\tau)} = -2\alpha_k E_k(\tau), \quad (7.16)$$

$$\frac{\delta J_3}{\delta E_k(\tau)} = -2\text{Im}\langle \chi(\tau) | d_k | \Psi(\tau) \rangle, \quad k = x, y. \quad (7.17)$$

Assim, a variação com respeito a $E_k(t)$ é

$$\delta_{E_k} J = \int_0^T d\tau (-2\text{Im}\langle \chi(\tau) | d_k | \Psi(\tau) \rangle - 2\alpha_k E_k(\tau)) \delta E_k(\tau). \quad (7.18)$$

7.3 EQUAÇÕES DE CONTROLE

Assumindo que cada variação no funcional J é igual a zero, obtemos as equações de controle que precisamos para controlar o sistema quântico. Fazendo $\delta_{E_k} J = 0$, obtemos

$$\alpha_k E_k(t) = -\text{Im}\langle \chi(t) | d_k | \Psi(t) \rangle \quad k = x, y. \quad (7.19)$$

Portando, o campo laser é calculado através da função de onda $|\Psi(t)\rangle$ e do multiplicador de Lagrange $|\chi(t)\rangle$, simultaneamente. A variação $\delta_\chi J$ dá lugar a uma equação de Schrödinger dependente do tempo para a função de onda $|\Psi(t)\rangle$ com a condição inicial $|\Psi(0)\rangle = \phi_i$,

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \Psi(\mathbf{r}, 0) = \phi_i(\mathbf{r}). \quad (7.20)$$

Vemos que esta equação também depende implicitamente do campo laser $E(t)$ através do Hamiltoniano.

A variação com respeito à função de onda $\delta_\Psi J$, dá lugar à equação

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right) \chi(\mathbf{r}, t) = i(\chi(\mathbf{r}, t) - \mathcal{O}\Psi(\mathbf{r}, t)) \delta(t - T). \quad (7.21)$$

Como precisamos que o multiplicador de Lagrange $\chi(t)$ seja contínuo em

$t = T$, podemos resolver as duas equações, em vez da Eq. (7.21):

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) \right) \chi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (7.22)$$

$$\chi(\mathbf{r}, T) = \mathcal{O}\Psi(\mathbf{r}, T). \quad (7.23)$$

Assim, o multiplicador de Lagrange satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo com o vínculo (7.23) em $t = T$. O conjunto de equações que precisamos resolver para controlar um sistema quântico são (7.19), (7.20), (7.22) e (7.23). Para encontrar um campo de controle ótimo $E(t)$ que satisfaça as equações anteriores, temos que usar um algoritmo iterativo.

7.4 OPERADORES META

Nesta seção, vamos ver os diferentes tipos de operadores que podem ser controlados e que podem ser usados como operadores meta, \mathcal{O} , para nosso sistema quântico específico a controlar.

7.4.1 Operador projeção

Escolhendo o operador projeção $\mathcal{O} = |\phi_f\rangle\langle\phi_f|$, vamos ter uma maximização de J_1 a qual vai ter como resultado o estado final $|\phi_f\rangle$ desejado, projetado sobre a função de onda no tempo final T , isto é

$$J_1 = \langle\Psi(T)|\phi_f\rangle\langle\phi_f|\Psi(T)\rangle = |\langle\phi_f|\Psi(T)\rangle|^2. \quad (7.24)$$

Utilizando um operador de projeção como operador meta no algoritmo do controle ótimo, encontramos um pulso laser que vai levar o sistema de um estado inicial $\Psi(0)$ até o estado desejado ϕ_f adicionando um fator de fase global $e^{i\gamma}$. Pode ser provado facilmente que J_1 é invariante sob a transformação

$$\phi_f \longrightarrow e^{i\gamma}\phi_f. \quad (7.25)$$

7.4.2 Operador local

Em vez de usar um operador não local como o operador de projeção, podemos usar um operador local como $\mathcal{O} = f(\mathbf{r})$. O exemplo mais popular

de operador local é a distribuição delta de Dirac, δ ,

$$J_1 = \langle \Psi(T) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) | \Psi(T) \rangle = |\Psi(T, \mathbf{r}_0)|^2, \quad (7.26)$$

o qual maximiza (no caso de uma partícula isolada) a densidade no ponto \mathbf{r}_0 .

7.4.3 Operadores meta de múltiplos objetivos

Dentro do formalismo obtido, não estamos restritos a usar só um simples objetivo. Podemos aplicar operadores meta com múltiplos objetivos, do tipo

$$\mathcal{O} = \sum_j \beta_j \mathcal{O}_j. \quad (7.27)$$

Por exemplo, os operadores \mathcal{O}_j podem ser operadores de projeção para diferentes estados excitados. Os parâmetros β_j são os fatores de peso para os diferentes objetivos. Se β_j é negativo, a otimização tentará minimizar o valor esperado de \mathcal{O}_j . Também é possível fazer combinações de uma soma de operadores locais mais operadores de projeção.

7.4.4 Penalidade finita versus controlabilidade completa

Introduzindo um fator de penalidade (positivo) α , temos como consequência o fato de que a ocupação do estado meta não pode ser alcançada com uma certeza do 100%. Isto pode ser provado facilmente tendo como resultando uma contradição.

Consideremos que foi encontrado o campo elétrico ótimo $E_{ot}(t)$, o qual leva o sistema de estado inicial $\phi_i = |\Psi(0)\rangle$ ao estado final $|\Psi(T)\rangle = \phi_f$. De acordo com a Eq. (7.23), o estado inicial para o multiplicador de Lagrange é $\chi(T) = \phi_f$. Já que os Hamiltonianos das Eqs. (7.20) e (7.22) são os mesmos, os operadores de evolução temporal para $\Psi(t)$ e $\chi(t)$ vão ser idênticos, e

$$\begin{aligned} \Psi(T) &= U(T, t)U(t, 0)\Psi(0) = \chi(T) \\ \Rightarrow U(t, 0)\Psi(0) &= U(t, T)\chi(T) \\ \Rightarrow \Psi(t) &= \chi(t). \end{aligned}$$

Substituindo este resultado na Eq. (7.19), temos que

$$\alpha_k E_k(t) = -\text{Im}\langle \Psi(t) | d | \Psi(t) \rangle = 0, \quad k = x, y,$$

O resultado implica que $E_{ot} = 0$ e que transição não pode ser realizada. Exceto para o caso trivial $E(t) = 0$, o qual apresenta um mínimo para o funcional se o estado inicial e o estado final são ortogonais, $\langle \phi_i | \phi_f \rangle = 0$. Assim, o 100% da ocupação do estado final não pode ser transferida com este tipo de algoritmo, ainda se o sistema é completamente controlável.

7.5 ALGORITMO

Na implementação da teoria do controle ótimo, o método variacional requer a solução de um conjunto de equações não lineares acopladas. Muitos métodos numéricos¹ têm sido usados, mas poucos são eficientes.

Aqui, consideramos o problema mais geral de executar o controle quântico sobre o valor esperado de um operador hermitiano, por meio de um campo laser externo, minimizando a energia do laser. Para isso, temos o funcional objetivo J_{fi} ,

$$J_{fi} = \langle \psi_i(T) | \mathcal{O} | \psi_i(T) \rangle - \alpha_0 \int_0^T [E(t)]^2 dt \quad (7.28)$$

$$- 2\text{Re} \left[\int_0^T \left\langle \chi_f(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i[\mathcal{H}_0 + \mathcal{V} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)] \right| \psi_i(t) \right\rangle dt \right], \quad (7.29)$$

o qual será maximizado. Utilizamos o algoritmo da Ref. (??) (mantendo a mesma notação), já que esse é o algoritmo que no momento converge mais rápido e é o mais usado na literatura. Aqui, $\psi_i(t)$ é a função de onda que vai evoluir devido à influência do laser, $E(t)$. A função de onda inicial é $\psi_i(0) \equiv \phi_i(0)$, e \mathcal{O} é o operador hermitiano que desejamos maximizar no tempo final T . α_0 é o fator de penalidade (positivo). $\chi_f(t)$ é o multiplicador de Lagrange que garante o cumprimento da equação de Schrödinger para $|\psi(t)\rangle$. \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano sem interação, \mathcal{V} é a energia potencial, e $\boldsymbol{\mu}$ é o momento dipolar elétrico.

Novamente, como se requer que $\delta J_{fi} = 0$, obtemos as equações (7.20), (7.22), (7.19) e (7.23). Substituindo a Eq. (7.19) nas Eqs. (7.20) e (7.19),

¹O método de Krotov (SHI; RABITZ, 1991; COMBARIZA et al., 1991) e o método do gradiente conjugado (SOMLOI; KAZAKOV; TANNOR, 1993) são alguns deles.

obtemos

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \psi_i(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \psi_i(t) \text{Im} \langle \chi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle, \quad (7.30)$$

$$\psi_i(0) = \varphi_i(0)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_f(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \chi_f(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \chi_f(t) \text{Im} \langle \chi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle, \quad (7.31)$$

$$\chi_f(T) = \mathcal{O} \psi_i(T).$$

7.5.1 Algoritmo de Iteração

Para resolver as Eqs. (7.30) e (7.31), temos que fazer um procedimento iterativo:

Passo 1:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{(0)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \psi_i^{(0)}(t) - \boldsymbol{\mu} \cdot \bar{\mathbf{E}}(t) \psi_i^{(0)}(t),$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_f^{(1)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \chi_f^{(1)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \chi_f^{(1)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(1)}(t) | \mu | \psi_i^{(0)}(t) \rangle,$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{(1)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \psi_i^{(1)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \psi_i^{(1)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(1)}(t) | \mu | \psi_i^{(1)}(t) \rangle.$$

Passo 2:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_f^{(2)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \chi_f^{(2)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \chi_f^{(2)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(2)}(t) | \mu | \psi_i^{(1)}(t) \rangle,$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{(2)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \psi_i^{(2)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \psi_i^{(2)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(2)}(t) | \mu | \psi_i^{(2)}(t) \rangle.$$

Passo 3:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_f^{(3)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \chi_f^{(3)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \chi_f^{(3)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(3)}(t) | \mu | \psi_i^{(2)}(t) \rangle,$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{(3)}(t) = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) \psi_i^{(3)}(t) + \frac{\mu}{\alpha_0} \psi_i^{(3)}(t) \text{Im} \langle \chi_f^{(3)}(t) | \mu | \psi_i^{(3)}(t) \rangle.$$

⋮

onde as condições de contorno para $\chi_f(t)$ em cada passo são

$$\begin{aligned}\chi_f^{(1)}(T) &= \mathcal{O}\psi_i^{(0)}(T), \\ \chi_f^{(2)}(T) &= \mathcal{O}\psi_i^{(1)}(T), \\ \chi_f^{(3)}(T) &= \mathcal{O}\psi_i^{(2)}(T), \\ &\vdots\end{aligned}$$

O campo laser correspondente para cada iteração pode ser escrito como

$$\begin{aligned}\bar{E}(t) &= 0 \quad (\text{ou qualquer outra função constante}), \\ \alpha_0 E^{(0)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(1)}(t) | \mu | \psi_i^{(0)}(t) \rangle, \\ \alpha_0 E^{(1)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(1)}(t) | \mu | \psi_i^{(1)}(t) \rangle, \\ \alpha_0 E^{(2)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(2)}(t) | \mu | \psi_i^{(1)}(t) \rangle, \\ \alpha_0 E^{(3)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(2)}(t) | \mu | \psi_i^{(2)}(t) \rangle, \\ \alpha_0 E^{(4)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(3)}(t) | \mu | \psi_i^{(2)}(t) \rangle, \\ \alpha_0 E^{(5)}(t) &= -\text{Im}\langle \chi_f^{(3)}(t) | \mu | \psi_i^{(3)}(t) \rangle, \\ &\vdots\end{aligned}$$

7.5.2 Implementação discreta do algoritmo

Devemos escolher um método de propagação específico para implementar numericamente o algoritmo. O método de propagação utilizado é a discretização do operador evolução até segunda ordem (SOD, *Second Order Differencing*), já que o Hamiltoniano \mathcal{H} está composto por dois operadores que não comutam, \mathcal{H}_0 e $\mathcal{V} - \mu E(t)$. Os passos para aplicar o método iterativo de controle são

Passo 1:

$$\psi_i^{(0)}(t_0 + \Delta t) = e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} e^{-i[\mathcal{V} - \mu\bar{E}(t_0 + \Delta t/2)]\Delta t} e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} \psi_i^{(0)}(t_0),$$

$$\psi_i^{(0)}(t_0) = \varphi_i(0);$$

$$\chi_f^{(1)}(t_0 - \Delta t) = e^{i\mathcal{H}_0\Delta t/2} e^{i[\mathcal{V} - \mu E^{(0)}(t_0 - \Delta t/2)]\Delta t} e^{i\mathcal{H}_0\Delta t/2} \chi_f^{(1)}(t_0),$$

$$E^{(0)}(t_0 - \Delta t/2) = -\frac{1}{\alpha_0} \text{Im} \left\langle \chi_f^{(1)}(t_0) \left| \mu + i\frac{\Delta t}{2} [\mu, \mathcal{H}_0] \right| \psi_i^{(0)}(t_0) \right\rangle,$$

$$\chi_f^{(1)}(T) = \mathcal{O} \psi_i^{(0)}(T);$$

$$\psi_i^{(1)}(t_0 + \Delta t) = e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} e^{-i[\mathcal{V} - \mu E^{(1)}(t_0 + \Delta t/2)]\Delta t} e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} \psi_i^{(1)}(t_0),$$

$$E^{(1)}(t_0 + \Delta t/2) = -\frac{1}{\alpha_0} \text{Im} \left\langle \chi_f^{(1)}(t_0) \left| \mu - i\frac{\Delta t}{2} [\mu, \mathcal{H}_0] \right| \psi_i^{(1)}(t_0) \right\rangle,$$

$$\psi_i^{(1)}(0) = \varphi_i(0).$$

Passo 2:

$$\chi_f^{(2)}(t_0 - \Delta t) = e^{i\mathcal{H}_0\Delta t/2} e^{i[\mathcal{V} - \mu E^{(2)}(t_0 - \Delta t/2)]\Delta t} e^{i\mathcal{H}_0\Delta t/2} \chi_f^{(2)}(t_0),$$

$$E^{(2)}(t_0 - \Delta t/2) = -\frac{1}{\alpha_0} \text{Im} \left\langle \chi_f^{(2)}(t_0) \left| \mu + i\frac{\Delta t}{2} [\mu, \mathcal{H}_0] \right| \psi_i^{(1)}(t_0) \right\rangle,$$

$$\chi_f^{(2)}(T) = \mathcal{O} \psi_i^{(1)}(T);$$

$$\psi_i^{(2)}(t_0 + \Delta t) = e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} e^{-i[\mathcal{V} - \mu E^{(3)}(t_0 + \Delta t/2)]\Delta t} e^{-i\mathcal{H}_0\Delta t/2} \psi_i^{(2)}(t_0),$$

$$E^{(3)}(t_0 + \Delta t/2) = -\frac{1}{\alpha_0} \text{Im} \left\langle \chi_f^{(2)}(t_0) \left| \mu - i\frac{\Delta t}{2} [\mu, \mathcal{H}_0] \right| \psi_i^{(2)}(t_0) \right\rangle,$$

$$\psi_i^{(3)}(0) = \varphi_i(0);$$

\vdots

O algoritmo desenvolvido pode ser entendido graficamente como vemos na Fig. (24) Nas equações acima o campo laser foi expandido em série de Taylor

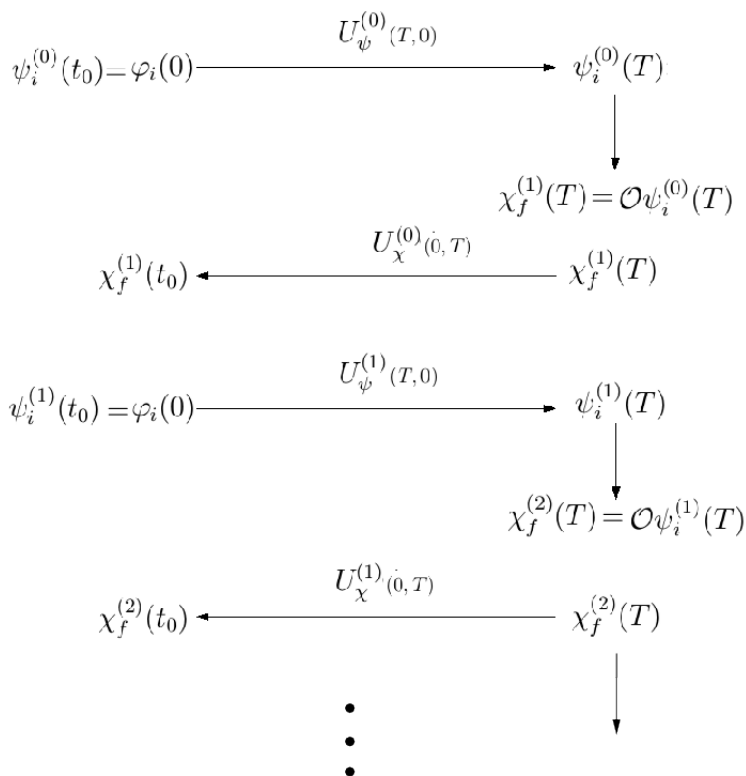


Figura 24: Esquema do algoritmo para o controle ótimo.

até primeira ordem:

$$E(t + \delta t) = E(t) + \frac{\partial E(t)}{\partial t} \delta t. \quad (7.32)$$

A implementação teórica do método de controle ótimo é realizada de uma forma diferente à implementação experimental.

A Fig. (25) mostra um esquema da implementação teórica do controle ótimo quântico. Resolvendo iterativamente as equações de controle, encontramos um campo laser ótimo que faz ao sistema atingir a meta desejada maximizando o valor esperado de um operador arbitrário \mathcal{O} o qual é equivalente a maximizar o valor de $|\langle \psi_{meta} | \psi(T) \rangle|^2$.

A Fig. (26) mostra a forma da implementação experimental do controle ótimo quântico. Um gerador de pulsos eletromagnéticos cria um campo laser inicial constante o qual vai interagir com uma amostra molecular (um ensemble de sistemas quânticos que serão controlados). Logo temos um de-

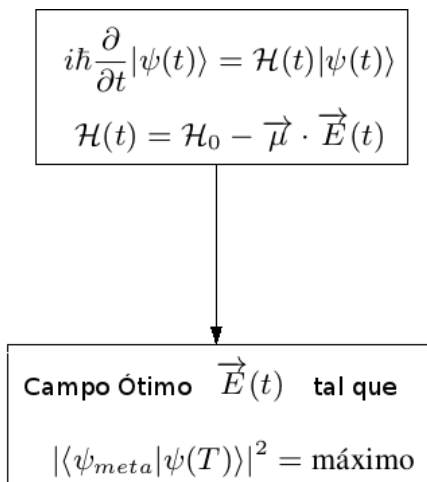


Figura 25: Implementação teórica do controle ótimo quântico.

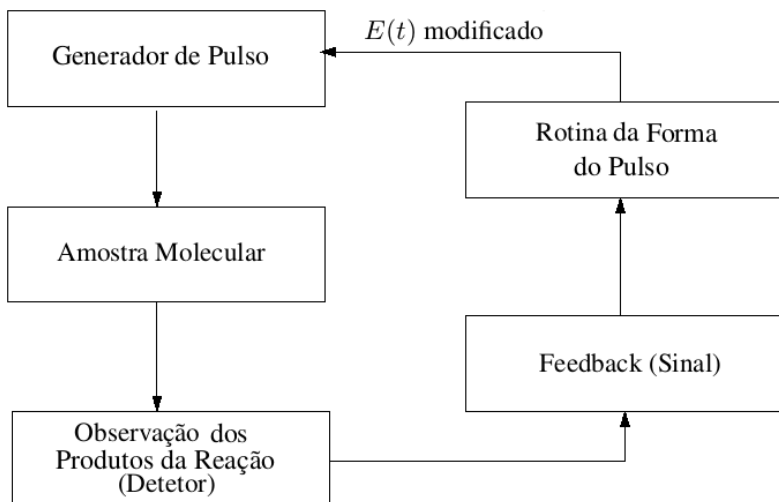


Figura 26: Implementação experimental do controle ótimo quântico.

tetor que vai medir os produtos das reações moleculares devido à sua interação com o campo laser. Essas sinais serão retroalimentadas para gerar um pulso otimizado através de um algoritmo genético por meio de um processo feedback até conseguir o melhor pulso que faça ao sistema atingir a meta desejada.

Aplicamos o método para um sistema de dois níveis, com

$$\mathcal{H}_0 = E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e|, \quad (7.33)$$

e

$$\mathcal{V} = 0,$$

i.e., o campo laser inicial $\bar{E}(t) = 0$. Assume-se que o sistema interage unicamente com o campo laser, ou seja, é um sistema fechado.

Nosso objetivo é encontrar um campo laser para transferir a população do estado base $|g\rangle$ ao estado excitado $|e\rangle$ no intervalo de tempo $T = 400$. De acordo com isto, nós queremos maximizar o valor esperado do operador $\mathcal{O} = |e\rangle\langle e|$. Para isso, implementamos numericamente o algoritmo descrito anteriormente utilizando a linguagem de programação Python², por meio da interface IPython. Consideramos um fator de penalidade $\alpha = 1.0$ e uma aproximação inicial para o campo laser $\bar{E}(t) = 0.0$. O momento dipolar $d = 0.8$ e uma frequência de transição atômica de $\omega_0 = E_e - E_g = 0.600119$. Após 5000 iterações obtemos uma ocupação do estado final de 0.997781.

Vemos que o funcional encontra um campo laser que produz uma alta ocupação eletrônica do estado excitado e uma baixa influência sobre o sistema. Esse pulso ótimo tem uma frequência igual à frequência de transição atômica do sistema de dois níveis, verificando assim que quando temos ressonância entre o campo laser e o sistema de dois níveis, obtemos a máxima transferência de população de acordo com a teoria de dois níveis para sistemas quânticos fechados.

As Fig. (27) e (28) apresentam a dinâmica das populações eletrônicas no estado inicial, $|g\rangle$, e no estado final, $|e\rangle$. O campo laser é mostrado na Fig. (29). O campo ótimo tem uma amplitude de 0.04 e uma frequência de $\omega = 0.600119$.

A Fig. (30) e a Fig. (31) mostram a transferência de população atômica do estado base ao estado excitado e o campo ótimo que faz o sistema atingir a meta desejada, respectivamente, com um fator de penalidade $\alpha = 1.0$.

A Fig. (32) e a Fig. (33) mostram, de novo, a transferência de população atômica do estado base ao estado excitado e o campo ótimo que faz o sistema atingir a meta desejada, respectivamente, mas neste caso o fator de penalidade

²Python é uma linguagem de programação de alto nível, interpretada, imperativa, orientada a objetos, de tipagem dinâmica e forte. Foi lançada por Guido van Rossum em 1991.

é $\alpha = 0.2$.

Vemos que a transferência de população é mais rápida, na Fig. (32), já que a influência de campo laser sobre o sistema é maior na último caso. Assim, isto é verificado, através da Fig. (33), onde temos uma amplitude de campo laser maior que a amplitude do campo da Fig. (31). Isto é devido ao fato de ter um fator de penalidade menor no último caso. Em conclusão, entre menor seja o fator de penalidade, maior será a influência do laser sobre o sistema.

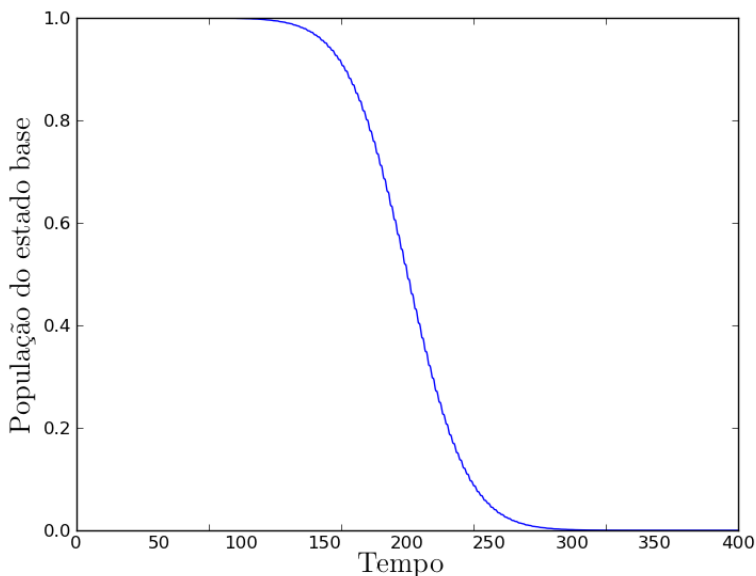


Figura 27: População do estado base do sistema de dois níveis após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$.

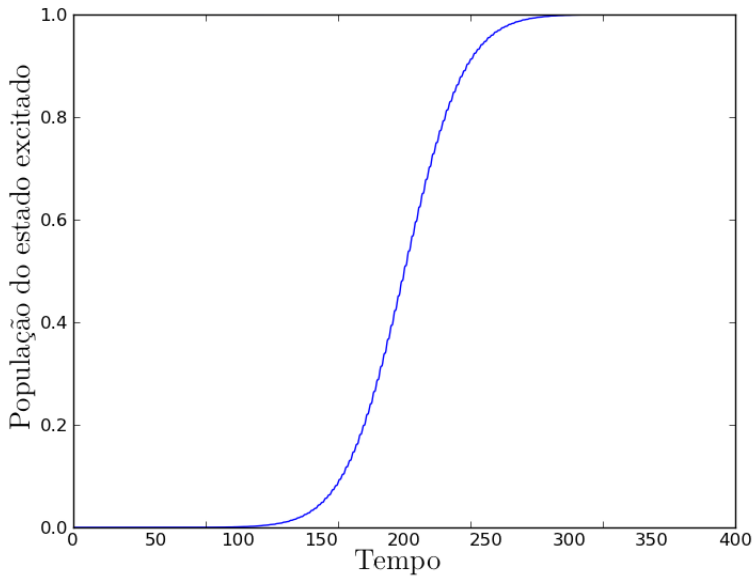


Figura 28: População do estado excitado do sistema de dois níveis após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$.

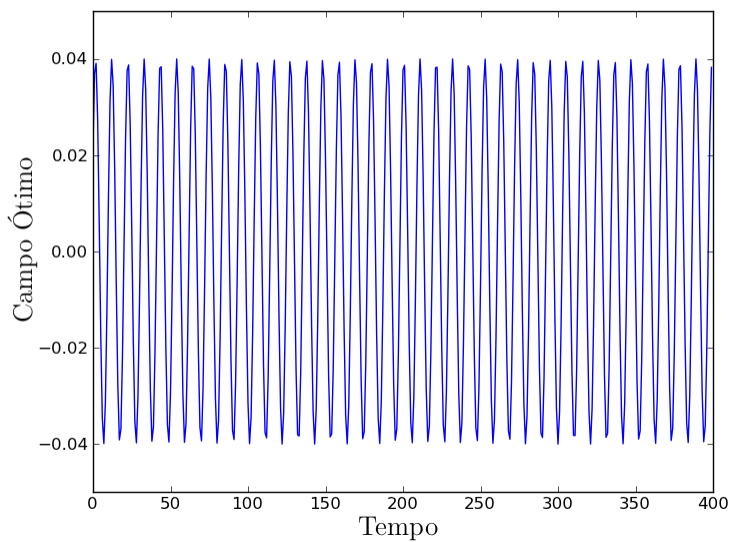


Figura 29: Campo laser otimizado após de 5000 iterações com um fator de penalidade de $\alpha = 1$ e campo aproximado de $\bar{E}(t) = 0$.

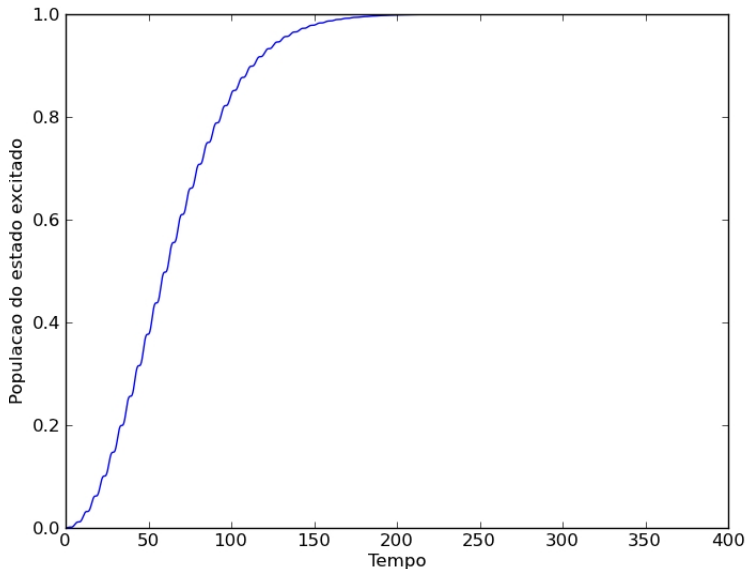


Figura 30: Transferência da população para $\mu_{ge} = \mu_{eg} = 1.0$, $\bar{E}(0) = 0.1$ e 5000 iterações.

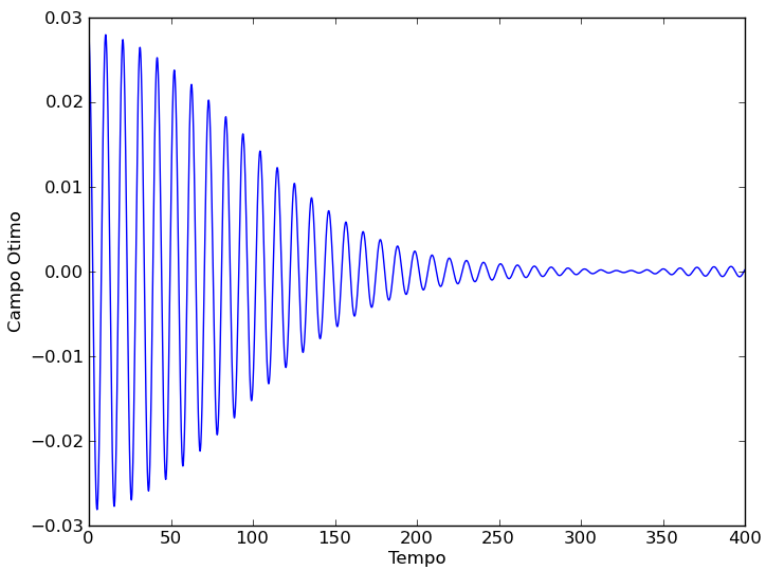


Figura 31: Campo ótimo para a transferência da população.

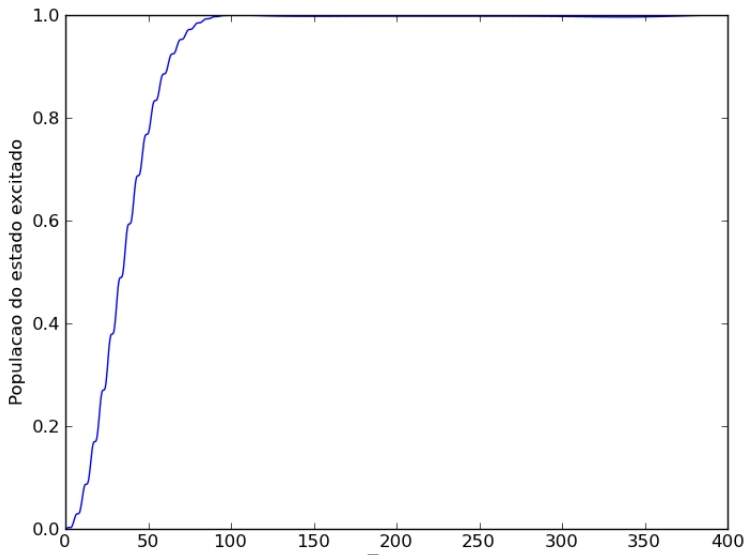


Figura 32: Transferência da população para $\mu_{ge} = \mu_{eg} = 1.0$, $\bar{E}(0) = 0.1$ e 5000 iterações.

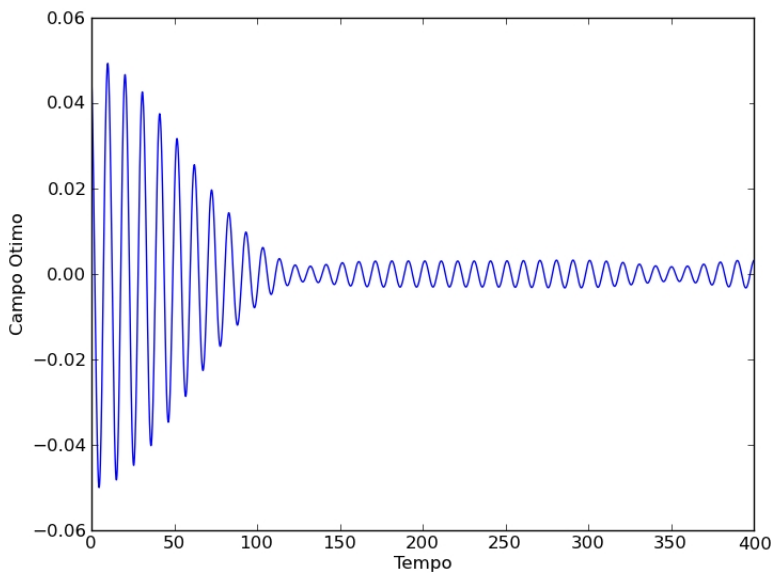


Figura 33: Campo ótimo para a transferência da população.

8 CONCLUSÕES

O objetivo desta dissertação foi realizar um estudo teórico dos métodos de controle coerente para sistemas quânticos de níveis discretos interagindo com um campo eletromagnético monocromático. Foram considerados sistemas de 2 e 3 níveis interagindo com campos eletromagnéticos monocromáticos em pulsos laser. A dificuldade de se aplicar métodos de controle quântico em processos químicos e físicos realistas é devido à efeitos como a decoerência e a dissipação. Além disso, os tempos característicos da dinâmica quântica são muito curtos, em escalas de femtossegundos até microssegundos. Estuda-se detalhadamente a teoria geral de sistemas de dois e três níveis interagindo com um campo eletromagnético monocromático. Para o sistema de dois níveis, observa-se como a evolução temporal dos coeficientes de expansão da função de onda oscilam com uma frequência sinusoidal o qual mostra que a população dos dois estados do sistema quânticos oscila com uma frequência de Rabi que depende linearmente da amplitude do campo eletromagnético que interage com o sistema.

Inicialmente estudamos o sistema de dois níveis interagindo com um campo eletromagnético monocromático. A interação radiação-matéria foi modelada na aproximação dipolar e no referencial de onda rotante. Além de trabalharmos com o formalismo da função de onda, trabalhou-se também com um método mais visual utilizando a esfera de Bloch, por meio da qual pode-se descrever a dinâmica quântica do sistema de dois níveis interagindo com o campo laser. Com esse método pode-se observar facilmente como a evolução do estado quântico do sistema de dois níveis é afetado pela interação com o campo laser. Pulsos de duração $\pi/2$ e π são interpretados visualmente. O método não se limita à pulsos laser sobre sistemas de dois níveis, mas se aplica também a um sistema de spin $1/2$ interagindo com um campo magnético. Assim, é possível desenvolver uma sequência de pulsos sobre um *qubit* para criar modelos de controle na computação quântica. No final desse capítulo estudamos uma técnica muito utilizada para a transferência de população em sistemas de dois e três níveis. O efeito STIRAP corresponde à transferência de população eletrônica entre dois estados discretos usando um estado auxiliar, que nunca é preenchido. Essa transferência de população ocorre adiabaticamente, pois sua dinâmica é caracterizada por lentas mudanças nos parâmetros do Hamiltoniano que descreve o sistema. Na sequência estudamos várias configurações de sistemas de três níveis interagindo com dois campos laser.

Estudamos a teoria que descreve os sistemas quânticos abertos, com a qual derivamos a equação mestra para um sistema de dois níveis interagindo

com um campo eletromagnético e o vácuo eletromagnético. Calculamos os elementos da matriz densidade para a equação mestra de Lindblad, obtida após as aproximações de Born e de Markov usadas para a equação mestra. Nesse caso a dinâmica das populações tem um comportamento oscilatório amortecido, que decai exponencialmente devido à interação com o vácuo eletromagnético. Essa interação causa o decaimento do estado eletrônico excitado do sistema de dois níveis. Portanto, os processos de decaimento e decoerência são altamente estudados na teoria do controle quântico já que a dinâmica dos estados excitados sempre estão submetidos a este tipo de interação com um ambiente.

Foram implementados dois procedimentos de controle quântico para sistemas de dois níveis: o método de controle por ondas contínuas seccionado em faixas de tempo (KUNH; LUZ, 2007) e um procedimento baseado na teoria de controle ótimo (KOSLOFF et al., 1989; PEIRCE; DAHLEH; RABITZ, 1988) (método de Zhu-Rabitz (ZHU; RABITZ, 1998)). Para o primeiro caso levamos em conta os efeitos de dissipação e decoerência.

Conclui-se, finalmente, que os métodos para controle coerente de sistemas quânticos têm sido objeto de muito estudo, para criar vários modelos de controle que podem ser implementados de acordo as necessidades do sistema físico. Um dos propósitos centrais desses métodos é o desenho de pulsos laser, pois é melhor usar métodos onde se faz uso da coerência dos campos eletromagnéticos, em vez de usar métodos de controle baseados em interações com colisões atômicas e/ou iônicas para obter uma dinâmica quântica coerente. Além de novos modelos teóricos de controle também é necessário aprimorar e desenvolver novas tecnologias e ferramentas para realizar o controle. Portanto, se requer um estudo conjunto de métodos teóricos de controle e da tecnologia do laser, que é a ferramenta mais apropriada para controlar processos atômicos extremadamente curtos.

Também concluímos que o estudo de sistemas de dois níveis, ainda que sendo um sistema bem simples, gera contribuições nas áreas da teoria de controle quântico, para as teorias de fundamentos da mecânica quântica e à teoria de informação quântica, onde o qubit é o bit quântico de informação.

Verifica-se também que é muito difícil controlar sistemas quando a dinâmica quântica não é do tipo Hamiltoniana, mas sistemas quânticos abertos. Poucos métodos sobre teoria do controle quântico para sistemas abertos têm sido desenvolvidos. Por essa razão modificamos o método de controle por ondas contínuas seccionado no tempo. Atualmente, a maior quantidade de trabalhos para a classe de sistemas abertos está relacionado com a teoria do controle ótimo, pois esses métodos são mais gerais, tanto para o caso de sistemas fechados como para sistemas abertos. Apesar de ser um método que tem um custo computacional maior que o procedimento de seccionamento

temporal, a teoria de controle ótimo apresenta um formalismo mais eficiente para ajustar as diversas propriedades do pulso, tais como: a amplitude e o formato do pulso, seu tempo de duração e sua frequência angular.

8.1 FUTURAS PERSPECTIVAS

Com relação ao método de controle quântico seccionado no tempo, usado para manipular a dinâmica sistemas de dois níveis incluindo efeitos de dissipação, nós pretendemos complementar o método de controle aqui apresentado fazendo uso de uma função auxiliar $h(t)$, a qual definimos a seguir.

Para obter o controle sobre o observável \mathcal{V} no tempo \tilde{t} devemos resolver a equação

$$\langle \mathcal{V}(\tilde{t}) \rangle = \text{Tr}(\mathcal{V}\rho(\tilde{t})) = S(\tilde{t}).$$

Além disso, a pureza está limitada pelos valores

$$\frac{1}{d} \leq \text{Tr}(\rho^2(t)) \leq 1,$$

onde d é a dimensão do espaço de Hilbert do sistema quântico.

Então, definimos a função auxiliar

$$h(t) \equiv \alpha[\langle \mathcal{V}(t) \rangle - S(t)]^2 - \beta \text{Tr}(\rho^2(t)),$$

onde α e β são os pesos para dar maior importância à dispersão $[\langle \mathcal{V}(t) \rangle - S(t)]^2$ ou para a pureza $\text{Tr}(\rho^2(t))$.

Assim, podemos ter controle sobre o valor esperado do observável \mathcal{V} , que deve estar próximo ao valor desejado, e também sobre a pureza do sistema. Isto será feito por meio da minimização da função auxiliar $h(t)$ através do método de gradiente conjugado não linear. Com esse procedimento, encontramos valores para os parâmetros do campo de controle (Ω_R e φ_j) que serão unicamente determinados se temos um mínimo global não degenerado para a função $h(t)$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTINI, A.; ALESSANDRO, D. D. Notions of controllability for bilinear multilevel quantum systems. *IEEE Trans. Autom. Control*, v. 48, 2003.
- ANTHONY, S. E. *Laser*. [S.l.]: University Science Books, 1986.
- BARTANA, A.; KOSLOFF, R.; TANNOR, D. J. Laser cooling of molecular internal degrees of freedom by a series of shaped pulses. *J. Chem. Phys.*, v. 99, 1993.
- BARTANA, A.; KOSLOFF, R.; TANNOR, D. J. Laser cooling of internal degrees of freedom. ii. *J. Chem. Phys.*, v. 106, 1997.
- BERGMANN, K.; THEUER, H.; SHORE, B. W. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, v. 70, 1998.
- BLANCHET, V. et al. Temporal coherent control in two photon transitions: From optical interferences to quantum interferences. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, 1997.
- BLOEMBERGEN, N.; YABLONOVITCH, E. Infrared laser induced unimolecular reactions. *Phys. Today*, v. 31, 1978.
- BLOEMBERGEN, N.; ZEWAIL, A. H. Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode selective laser chemistry revisited. new experiments on the dynamics of collisionless energy redistribution in molecules possibilities for laser selective chemistry with subpicosecond pulses. *J. Phys. Chem.*, v. 88, 1984.
- BRUMER, P.; SHAPIRO, M. Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chem. Phys. Lett.*, v. 126, 1986.
- BRUMER, P.; SHAPIRO, M. Coherence chemistry: Controlling chemical reactions with lasers. *Acc. Chem. Res.*, v. 22, 1989.
- CHAN, C. K.; BRUMER, P.; SHAPIRO, M. Coherent radiative control of ibr photodissociation via simultaneous (ω_1 , ω_3) excitation. *J. Chem. Phys.*, v. 94, 1991.
- CHEN, C.; ELLIOTT, D. S. Measurements of optical phase variations using interfering multiphoton ionization processes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 65, 1990.

- CHEN, C.; YIN, Y.; ELLIOTT, D. S. Interference between optical transitions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, 1990.
- CHEN, Z.; BRUMER, P.; SHAPIRO, M. Multiproduct coherent control of photodissociation via two photon versus two photon interference. *J. Chem. Phys.*, v. 98, 1993.
- COMBARIZA, J. E. et al. Isomerizations controlled by ultrashort infrared laser pulses: model simulations for the inversion of ligands (h) in the double-well potential of an organometallic compound, [(c5h5)(co)2feph2]. *J. Phys. Chem.*, v. 95, 1991.
- DIELS, J.-C. *Ultra Laser Pulse Phenomena (Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale)*. [S.l.]: Many Academic Press Publications, 2006.
- DIRR, G. et al. Lie semigroup structures for reachability and control of open quantum systems: Kossakowski lindbald generators from lie wedge to markovian channels. *Rep. Math. Phys.*, v. 64, 2009.
- ELSAESSER, T.; KAISER, W. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 42, 1991.
- FEYNMAN, R. P.; JR., F. L. V.; HELLWARTH, R. W. Geometrical representation of the schrödinger equation for solving maser problems. *Journal of Applied Physics*, v. 28, 1957.
- GAUBATZ, U. et al. Population switching between vibrational levels in molecular beams. *Chem. Phys. Lett.*, v. 149, 1998.
- GAUBATZ, U. et al. Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated raman scattering with partially overlapping laser fields. a new concept and experimental results. *J. Chem. Phys.*, v. 92, 1990.
- HAMERMESH, M. *Group Theory and Its Application to Physical Problems*. [S.l.]: Dover Publications, 1989.
- HUANG, G. M.; TARN, T. J.; CLARK, J. W. On the controllability of quantum mechanical systems. *J. Math. Phys.*, v. 24, 1983.
- JAKUBETZ, W.; MANZ, J.; SCHREIER, H. J. Theory of optimal laser pulses for selective transitions between molecular eigenstates. *Chem. Phys. Lett.*, v. 165, 1990.
- KOSLOFF, R. et al. Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses. *Chem. Phys.*, v. 139, 1989.

KUHN, J.; LUZ, M. G. E. da. Piecewise time independent procedure to control two level systems. *Phys. Rev. A*, v. 75, 2007.

KUKLINSKI, J. R. et al. Adiabatic population transfer in a three level system driven by delayed laser pulses. *Phys. Rev. A*, v. 40, 1989.

LANDAU, E. M. L. L. D. *Mecánica, Curso de Física Teórica Vol I*. [S.l.]: Editoriar Reverté S.A., 1994.

LETOKHOV, V. S. Photophysics and photochemistry. *Phys. Today*, v. 30, 1977.

LLOYD, S.; L.VIOLA. Engineering quantum dynamics. *Phys. Rev. A*, v. 65, 2001.

MADAY, Y.; TURINICI, G. New formulations of monotonically convergent quantum control algorithms. *J. Chem. Phys.*, v. 118, 2003.

MENDES, R. Universal families and quantum control in infinite dimensions. *Phys. Lett. A*, v. 373, 2009.

MENDES, R. V.; MANKO, V. I. On the problem of quantum control in infinite dimensions. *J. Phys. A: Math. Theor.*, v. 44, 2011.

OHTSUKI, Y. et al.

OHTSUKI, Y.; ZHU, W.; RABITZ, H. Monotonically convergent algorithm for quantum optimal control with dissipation. *J. Chem. Phys.*, v. 110, 1999.

PEIRCE, A. P.; DAHLEH, M. A.; RABITZ, H. Optimal control of quantum mechanical systems existence, numerical approximation, and applications. *Phys. Rev. A*, v. 37, 1988.

RAMAKRISHNA, V. et al. Controllability of molecular systems. *Phys. Rev. A*, v. 51, 1995.

RULLIÈRE, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. [S.l.]: Springer Science+Business Media, Inc., 2005.

SCHIRMER, S. G.; FU, H.; SOLOMON, A. I. Complete controllability of quantum systems. *Phys. Rev. A*, v. 63, 2001.

SCHIRMER, S. G.; SOLOMON, A. I.; LEAHY, J. V. Criteria for reachability of quantum states. *J. Phys. A Math. Gen.*, v. 35, 2002.

- SCHIRMER, S. G.; SOLOMON, A. I.; LEAHY, J. V. Degrees of controllability for quantum systems and application to atomic systems. *J. Phys. A Math. Gen.*, v. 35, 2002.
- SHAPIRO, M.; HEPBURN, J. W.; BRUMER, P. Simplified laser control of unimolecular reactions: Simultaneous (ω_1 , ω_3) excitation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 149, 1988.
- SHI, S.; RABITZ, H. Quantum mechanical optimal control of physical observables in microsystems. *J. Chem. Phys.*, v. 92, 1988.
- SHI, S.; RABITZ, H. Selective excitation in harmonic molecular systems by optimally designed fields. *Chem. Phys.*, v. 139, 1989.
- SHI, S.; RABITZ, H. Optimal control of bond selectivity in unimolecular reactions. *Comput. Phys. Commun.*, v. 63, 1991.
- SHI, S.; WOODY, A.; RABITZ, H. Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 88, 1988.
- SHORE, B. W. et al. Multilevel adiabatic population transfer. *Phys. Rev. A*, v. 44, 1991.
- SOMLOI, J.; KAZAKOV, V. A.; TANNOR, D. J. Controlled dissociation of i_2 via optical transitions between the x and b electronic states. *Chem. Phys.*, v. 172, 1993.
- TANNOR, D. J.; KOSLOFF, T.; RICE, S. A. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 85, 1986.
- TANNOR, D. J.; RICE, S. A. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *J. Chem. Phys.*, v. 83, 1985.
- TURINICI, G.; RABITZ, H. Wavefunction controllability for finite dimensional bilinear quantum systems. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 36, 2003.
- TURINICI, G.; RABITZ, H. Multipolarization quantum control of rotational motion through dipole coupling. *J. Phys. A: Math. Theor.*, v. 43, 2010.
- VITANOV, N. V. et al. Laser induced population transfer by adiabatic passage techniques. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 52, 2001.
- WU, R. et al. Controllability of open quantum systems with kraus map dynamics. *J. Phys. A: Math. Theor.*, v. 40, 2007.

ZEWAIL, A. H. Laser selective chemistry-is it possible? *Phys. Today*, v. 33, 1980.

ZEWAIL, A. H. Femtochemistry: Recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states. *J. Phys. Chem.*, v. 100, 1996.

ZHU, W.; BOTINA, J.; RABITZ, H. Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population. *J. Chem. Phys.*, v. 108, 1998.

ZHU, W.; RABITZ, H. A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator. *J. Chem. Phys.*, v. 109, 1998.