

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Alfredo Vinícius Andrade Guimarães

**Espalhamento Stokes–anti-Stokes: Uma Abordagem pela
Função de Onda do Fóton**

Belo Horizonte

2022

Alfredo Vinícius Andrade Guimarães

Espalhamento Stokes–anti-Stokes: Uma Abordagem pela Função de Onda do Fóton

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Monken

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G963e Guimarães, Alfredo Vinícius Andrade.
Espalhamento stokes–anti-stokes: uma abordagem pela função de onda do fóton / Alfredo Vinícius Andrade Guimarães. – 2022.
83f., enc. : il.

Orientador: Carlos Henrique Monken.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 67-70.

1. Espalhamento Raman. 2. Função de onda. 3. Efeito de Raman.
I. Título. II. Monken, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Minas
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 535.375.5 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 392ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR ALFREDO VINÍCIUS ANDRADE GUIMARÃES orientado pelo professor Carlos Henrique Monken, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração física**. Às 09:00 horas de vinte e oito de janeiro de dois mil e vinte e dois reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Carlos Henrique Monken** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Pablo Lima Saldanha** (Departamento de Física/UFMG), **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado** (Departamento de Física/UFMG), **Sebastião José Nascimento de Pádua** (Departamento de Física/UFMG) **Pierre-Louis de Assis** (Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP) e **Reinaldo de Melo e Souza** (Instituto de Física/UFRJ) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **ALFREDO VINÍCIUS ANDRADE GUIMARÃES** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Espalhamento Stokes-anti-Stokes: Uma abordagem pela Função de onda do fóton**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 28 de janeiro de 2022.

Prof. Carlos Henrique Monken

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Pablo Lima Saldanha

Departamento de Física/UFMG

Prof. Sebastião José Nascimento de Pádua

Departamento de Física/UFMG

Prof. Pierre-Louis de Assis

Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado

Departamento de Física/UFMG

Prof. Reinaldo de Melo e Souza

Instituto de Física/UFRJ

Candidato: Alfredo Vinícius Andrade Guimarães



Documento assinado eletronicamente por **Alfredo Vinicius Andrade Guimarães, Usuário Externo**, em 01/02/2022, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pablo Lima Saldanha, Servidor(a)**, em 01/02/2022, às 12:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Reinaldo Faria de Melo e Souza, Usuário Externo**, em 01/02/2022, às 13:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Henrique Monken, Chefe de departamento**, em 01/02/2022, às 13:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 01/02/2022, às 14:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pierre Louis de Assis, Usuário Externo**, em 01/02/2022, às 15:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sebastião Jose Nascimento de Padua, Membro de comissão**, em 09/02/2022, às 10:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1226421** e o código CRC **4B77EFBD**.

*Este trabalho é dedicado a meus pais Alfredo e Regina,
à minha irmã Letícia e ao meu grande amor Sinara.*

Agradecimentos

Agradecer a todas as pessoas que fizeram esse momento possível para mim, provavelmente preencheria muitas vezes a quantidade de folhas desse trabalho. Portanto não será possível nomear a todos, mas mesmo assim, desde já, deixo meu agradecimento.

Ao professor Dr. Carlos Henrique Monken por me ensinar, me orientar e pela monstruosa carga de conhecimento e paciência, sempre me colocando no caminho certo. Sem sua ajuda esse trabalho não seria possível. Sempre presente e disponível, fez com que toda a caminhada fosse menos árdua. Agradeço de coração a paciência e a compreensão.

Ao professor Dr. Ado Jório e a todos os alunos e funcionários do laboratório. Sem a ajuda de todos vocês esse trabalho não seria possível.

Aos meus pais Regina e Alfredo e à minha irmã Letícia pela formação humana e pelo apoio durante toda a vida. Não existem palavras para descrever e agradecer tudo que fizeram por mim. Vocês são a grande razão do meu sucesso pessoal e profissional.

Ao meu grande e eterno amor, Helsinara Piassi, por tudo que sempre fez por mim. Obrigado por segurar as pontas em todos os momentos da minha vida, me afagar nas aflições e compartilhar das conquistas e realizações. Sem você, minha jornada não seria possível!

Aos amigos do departamento pela ótima convivência, em especial aos meus amigos Lucas e Arthur pelas longas conversas e pelas horas de trabalho conjunto desvendando todos os mistérios intrigantes ao longo do trabalho.

A todos os amigos de São João del Rei, que proporcionaram tantos momentos bons e me ajudaram a amenizar todas as dificuldades de se completar esse grande passo. Aos amigos Henrique Porcaro, Reuber Stefani, Yan Haddad, Guilherme Gaede, Bárbara Almeida e Gabriel Carvalho, que estiveram sempre presentes nos momentos de alegria e dificuldade.

A todos os professores que foram responsáveis pela minha formação profissional e em especial a professora Maria Carolina Nemes, que me mostrou o que é ser um cientista. Sua paixão e dedicação me inspiram até hoje, mesmo que somente em pensamento.

Agradeço à CAPES e ao CNPQ, pelo financiamento e pelo apoio à pesquisa e ciência nesse país, mesmo quando tudo se mostra contra.

Finalmente agradeço a esse universo maravilhoso em que habitamos, que tanto me fascina e me enche de curiosidades para desvendar e para continuar o trabalho.

*A coisa mais linda que podemos experimentar é o misterioso.
É a fonte de toda verdadeira arte e ciência.
(Albert Einstein)*

Resumo

O formalismo da função de onda de fóton fornece uma descrição alternativa de alguns fenômenos ópticos quânticos de uma forma mais intuitiva. Usamos esse formalismo para descrever o processo de espalhamento correlacionado Stokes-anti-Stokes (SaS) presente no espalhamento Raman. Nesse processo, dois fótons de um feixe de laser são dispersos inelasticamente por um fônon criado pelo primeiro fóton (processos de Stokes) e aniquilados pelo segundo fóton (processo anti-Stokes), produzindo um par de fótons Stokes-anti-Sokes (SaS). Chegamos a uma expressão para a função de onda de dois fótons, nos domínios temporal e de frequência, do par de fótons SaS espalhado, que está de acordo com uma série de resultados experimentais. Foi mostrado, a partir da análise de casamento de fase, que o padrão de espalhamento é compatível com os experimentos. Foi visto que, na aplicação para experimentos Pump-and-probe, foi possível gerar as curvas corretas para o decaimento da população de fônons na amostra. Por fim, verificou-se que, por meio da análise do espectro conjunto dos pares, foram obtidas informações sobre o emaranhamento em frequência dos fótons espalhados. Assim, conclui-se que, a partir dos resultados, o formalismo de função de onda do fóton, fornece uma maneira intuitiva e robusta para o cálculo das propriedades do espalhamento SaS.

Palavras-chave: Espalhamento Raman, Função de onda do fóton, Raman correlacionado

Abstract

The photon wave function formalism provides an alternative description of some quantum optical phenomena in a more intuitive way. We use this formalism to describe the Stokes-anti-Stokes (SaS) correlated scattering process present in Raman scattering. In this process, two photons from a laser beam are inelastically scattered by a phonon created by the first photon (Stokes processes) and annihilated by the second photon (anti-Stokes process), producing a pair of Stokes-anti-Sokes (SaS) photons. . We arrive at an expression for the two-photon wavefunction, in the time and frequency domains, of the scattered SaS photon pair, which is in agreement with a number of experimental results. It was shown, from the phase matching analysis, that the scattering pattern is compatible with the experiments. It was seen that, in the application for Pump-and-probe experiments, it was possible to generate the correct curves for the decay of the population of phonons in the sample. Finally, it was verified that, through the analysis of the joint spectrum of the pairs, information was obtained about the entanglement in frequency of the scattered photons. Thus, it is concluded that, from the results, the photon wave function formalism provides an intuitive and robust way to calculate the SaS scattering properties.

Keywords: Raman scattering, Photon wave function, Correlated Raman.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Efeito Raman	12
1.2	Geração de pares SaS	15
2	PARES SaS	18
2.1	Correlações Temporais em pares SaS	18
2.2	Relações de polarização nos pares SaS	21
2.3	Tempo de vida do Fônon	24
3	FUNÇÃO DE ONDA DO FÓTON	27
3.1	Equação de onda para o Fóton no vácuo	28
3.2	Interação com meios materiais	31
3.3	Segunda Quantização	33
4	GERAÇÃO DE PARES SaS	36
4.1	Cálculo Perturbativo para o Processo SaS	36
4.1.1	A matriz de transição	37
4.2	Cálculo da Função de Onda para a Geração de Pares SaS	39
4.3	Função de Onda de Pares SaS no Domínio de Frequência	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	Casamento de Fase	58
5.2	Experimentos de Pump-and-Probe	58
5.3	Espectro conjunto da função de onda de dois fótons	61
5.4	Função de onda de dois fótons no domínio temporal	63
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	65
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICES	71
	APÊNDICE A – FUNÇÃO DE ONDA DE DOIS FÓTONS	72
A.1	Equação de onda para 1 fóton em meios materiais	72
A.2	Equação de onda para 2 fótons em meios materiais	73

APÊNDICE B – OSCILADOR HARMÔNICO QUÂNTICO AMOR- TECIDO	81
---	----

1 INTRODUÇÃO

1.1 Efeito Raman

Na interação da luz com a matéria vários processos ocorrem como transmissão, reflexão e espalhamento. A luz pode ser espalhada sem alteração no seu comprimento de onda - espalhamento elástico - como por exemplo o *espalhamento Rayleigh* ou pode haver uma mudança no comprimento de onda da luz - espalhamento inelástico - como o *espalhamento Raman* [1, 2, 3], espalhamento Brillouin [4] e espalhamento Compton [5]. Essa mudança no comprimento de onda é causada pela interação da luz com os modos vibracionais do material, onde ela é espalhada com diferente energia.

O espalhamento Raman é utilizado para a análise e caracterização de materiais, onde o que se mede é o desvio de frequência da luz espalhada, na medição é utilizado um espectrômetro que fornece uma diferença no comprimento de onda da luz espalhada, que em seguida é convertida para uma diferença de energia medida em unidades de cm^{-1} . O espectro coletado após o espalhamento caracteriza os modos vibracionais ou rotacionais do material fazendo com que seja possível o estudo de algumas de suas propriedades.

Ao se medir a luz espalhada pelo meio, observam-se componentes com frequências menores que a da luz incidente, chamadas de componentes *Stokes*, e componentes com frequências maiores que a da luz incidente, chamadas de componentes *anti-Stokes*.

A componente Stokes possui frequência menor pois, ao interagir com o material, a luz incidente é espalhada e deixa no material um quantum de vibração ou de rotação - um *fônon* -, assim a sua energia é menor do que a inicial. Por outro lado a componente anti-Stokes possui frequência maior pois a luz incidente interage com o meio é espalhada, absorvendo a energia de um fônon já existente no material, ficando com frequência maior que a inicial [2].

Pode-se explicar o espalhamento Raman vibracional de forma clássica considerando uma variação da polarizabilidade molecular $\overleftrightarrow{\alpha}$ ou da susceptibilidade elétrica do material $\overleftrightarrow{\chi}$, devidas às variações das posições atômicas dentro do material. Essas variações são induzidas pelo campo incidente que é modulado pelos modos normais de vibração do material gerando assim as componentes Stokes e anti-Stokes.

Para se obter a expressão que descreve o efeito deve se calcular o momento de dipolo induzido no meio dada por:

$$\mathbf{p} = \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \mathbf{E}. \quad (1.1)$$

Onde \mathbf{E} é o campo elétrico na posição da molécula.

Por simplicidade considere um meio onde a polarizabilidade molecular é um escalar α . Nesse caso a o momento de dipolo induzido será

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

Para se expressar a polarizabilidade do meio realiza-se uma expansão em séries de Taylor de α com relação às coordenadas normais de vibração Q . Assim

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q + \dots \quad (1.3)$$

Escrevendo a dependência em frequência do campo elétrico incidente como

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t), \quad (1.4)$$

e as coordenadas normais de vibração da molécula como

$$Q = Q_0 \cos(\tilde{\omega} t) \quad (1.5)$$

é possível calcular o momento de dipolo induzido no meio. Tomando a expansão de α em primeira ordem e escrevendo $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ como α' obtém-se

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \alpha' \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \cos(\omega_v t). \quad (1.6)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos A \cos B = \frac{1}{2}[\cos(A + B) + \cos(A - B)]$ chega-se a

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha' \mathbf{E}_0 \left\{ \cos[(\omega + \omega_v)t] + \cos[(\omega - \omega_v)t] \right\}. \quad (1.7)$$

Observa-se que o momento de dipolo induzido na molécula possui três termos. O primeiro, dependente de α_0 é o termo referente ao espalhamento Rayleigh. Os dois termos seguintes são termos que dependem da derivada de α com relação à coordenada normal de vibração e apresentam dois termos oscilatórios dependentes de $(\omega - \omega_v)$ e $(\omega + \omega_v)$. Esses termos são referentes ao espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Embora o efeito Raman possa ser descrito classicamente, muitos aspectos do espalhamento só podem ser explicados lançando mão do tratamento quântico da teoria. Por exemplo, no tratamento clássico, como é possível ver através da equação (1.7), a intensidade da luz espalhada do tipo Stokes é igual a do anti-Stokes, entretanto experimentalmente isso se mostra incorreto. Dessa forma, para o tratamento quântico, utiliza-se teoria de perturbação onde se leva em conta, além da interação elétron-fóton, a interação elétron-fônon.

A intensidade do processo envolvendo um fônon é dada pela expressão da regra de ouro de Fermi e é um termo de perturbação em terceira ordem. Esse termo pode ser

escrito como [6]

$$I = \left| K \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{e-f} | b \rangle \langle b | H_{e-ph} | a \rangle \langle a | H_{e-f} | i \rangle}{(E_l - E_a - i\gamma_a)(E_l - E_b - i\gamma_b)} \right|^2, \quad (1.8)$$

onde $\langle f | H_{e-f} | b \rangle$, $\langle b | H_{e-ph} | a \rangle$, $\langle a | H_{e-f} | i \rangle$ são referentes aos processos de interação elétron-fóton anterior ao espalhamento, elétron-fônon e elétron fóton na interação com a luz incidida, respectivamente. E_a e E_b são as energias dos estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e γ_a e γ_b são as constantes de amortecimento relacionadas aos tempos de vida dos estados intermediários.

Mesmo que a descrição quântica esteja correta, seu tratamento é de grande dificuldade matemática, tendo em vista que o tratamento perturbativo lida com amplitudes de transição de vários estados intermediários, fazendo com que os cálculos sejam longos e laboriosos. Nesta tese, mostraremos uma descrição alternativa ao efeito através da função de onda de fóton. Nesse tratamento podemos realizar todos os cálculos em termos de campos eletromagnéticos clássicos e depois realizar a segunda quantização. Esse caminho, além de ser mais natural tendo em vista a utilização de campos clássicos, apresenta uma descrição mais intuitiva do efeito.

É possível evidenciar diferentes ordens nos processos ao observar-se o efeito Raman. Pode-se observar o processo Stokes, que ocorre com maior intensidade pois não necessita de fônons previamente presentes no material. O processo anti-Stokes, por depender de fônons previamente presentes no material, tendo em vista que só ocorre a partir do momento em que o fóton do laser incidente troca energia com um fônon presente no material, ocorre com menor intensidade. Podemos observar também processos de segunda ordem, previstos teoricamente por Klyshko [7], como o que o fônon criado por um processo Stokes é absorvido por um outro fóton de laser incidente gerando um fóton anti-Stokes; a esse processo chamamos de *efeito SaS real*, pois o fônon que media o processo é real. O *efeito SaS virtual* é também um efeito de segunda ordem, porém o fônon que media o processo é virtual, assim o fenômeno de criação e aniquilação do fônon acontece instantaneamente fazendo com que os fótons emitidos em um par sejam mais correlacionados. Na figura 1 é apresentado um esquema do espalhamento SaS da luz por um material.

Vários trabalhos foram realizados na aplicação da geração de pares no espalhamento Raman. Observou-se o surgimento de pares SaS correlacionados em vários meios ativos como diamante, água e compostos moleculares [9, 10]. Além disso, experimentos recentes utilizaram os modos vibracionais no diamante e em hidrogênio gasoso para armazenar e processar informações clássicas e quânticas em escalas de pico-segundos em temperatura ambiente [11, 12, 13, 14, 15]. Isso evidencia que o melhor entendimento do processo de geração de pares pode ser de grande utilidade na crescente área de computação e informação quântica, tendo em vista a necessidade de produção de pares de fótons correlacionados.

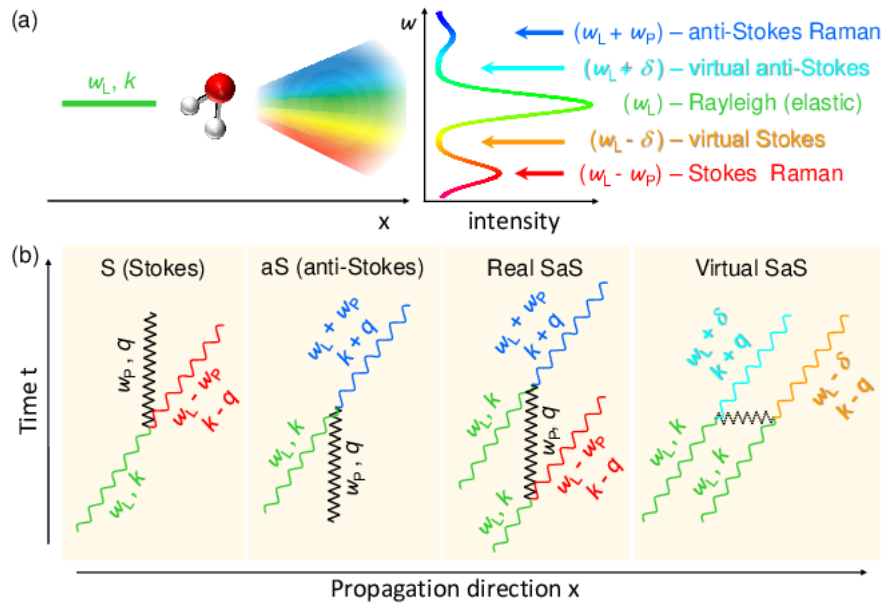


Figura 1 – Diagramas descrevendo (a) espalhamento Raman (b) espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes, SaS real e SaS Virtual. Figura retirada da referência [8].

1.2 Geração de pares SaS

Como mencionado, existem duas possibilidades de processos de segunda ordem onde se geram os pares SaS correlacionados. No processo real há a troca de um fônon real, ou seja, esse fônon é de um nível vibracional permitido pelo material. Dessa maneira um fóton do laser com energia $\hbar\omega_l$ interage com os elétrons do material fazendo-os oscilar gerando assim um deslocamento dos núcleos e criando um quantum de vibração. Ao ser espalhado, o fóton que perdeu energia para a rede, estará com energia menor que a do laser incidente, onde a diferença de energia é o valor da frequência de vibração do fônon que é $\hbar\omega_v$. Logo, teremos a emissão de um fóton Stokes com energia $\hbar\omega_s$ onde $\omega_s = \omega_l - \omega_v$. Em seguida outro fóton do laser interage com os elétrons do material e absorve a energia do fônon já presente, de energia $\hbar\omega_v$, assim teremos a emissão de um fóton anti-Stokes, com energia maior que a do laser incidente $\hbar\omega_{aS}$ com $\omega_{aS} = \omega_l + \omega_v$. Como os fótons compartilharam o mesmo fônon para o processo eles possuirão algum grau de correlação entre si.

Esse processo é confundido com a geração isolada dos fótons Stokes e anti-Stokes. Porém em situações de baixa temperatura ¹ onde não há fônons previamente presentes no material, devido à agitação térmica, a detecção de fótons anti-Stokes se deve a esse fenômeno, pois somente os fônons gerados pelos fótons incidentes estarão presentes no material. Logo, ele domina sobre o processo anti-Stokes puro [8]

No processo virtual observamos a mesma linha de raciocínio do processo SaS real,

¹ Para o diamante, na temperatura ambiente de 298K, observa-se uma população de fônons de $n_f = 1.6 \times 10^{-3}$ [14], sendo considerada baixa.

porém há a troca de um fônon virtual, ou seja, esse fônon não é necessariamente um nível vibracional do material podendo variar sua frequência sem restrições. Sendo assim, dois fótons do laser de energia $\hbar\omega_l$ interagem com o material emitindo um par de fótons Stokes e anti-Stokes com energias $\hbar\omega_s$ e $\hbar\omega_{a_s}$ onde $2\hbar\omega_l = \hbar\omega_s + \hbar\omega_{a_s}$. Entretanto, podemos dizer que os pares foram criados instantaneamente, embora somente possamos realizar tal afirmação dentro da resolução de medida do experimento.

Embora esse processo possa ser confundido com o processo de mistura de quatro ondas, existem algumas diferenças entre eles. Inicialmente, a mistura de quatro ondas gera pares de fótons de frequências ω_3 e ω_4 arbitrárias, desde que sua soma seja igual a soma de frequências dos fótons incidentes, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$, enquanto no processo SaS só são gerados fótons com diferenças de frequências simétricas aos fótons incidentes, ou seja, dois fótons com frequências ω_{ℓ_1} e ω_{ℓ_2} , gerarão fótons espalhados com frequências $\omega_{\ell_1} \pm \nu$ e $\omega_{\ell_2} \mp \nu$. Outro fator a se considerar é que, na mistura de quatro ondas, os pares são gerados por trocas de excitações eletrônicas reais ou virtuais, enquanto no processo SaS a presença do fônon é essencial, pois ele faz a mediação de todo o processo.

Podemos quantificar a produção de pares medindo a intensidade dos fótons Stokes e anti-Stokes emitidos. A intensidade está diretamente ligada a quantidade de fótons de pares emitidos, denotadas por n_s e n_{a_s} , respectivamente. Assim pode-se construir uma função de correlação cruzada, onde se calcula o valor médio do produto dos números de fótons detectadas entre um intervalo de tempo τ entre as detecções [16]:

$$g_{s,a_s}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n_s(0)n_{a_s}(\tau) \rangle}{[\langle n_s(0) \rangle \langle n_{a_s}(\tau) \rangle]} \quad (1.9)$$

Essa função de correlação possui limites que indicam se o processo em questão é de caráter clássico ou quântico. Se o valor medido for maior que o limite podemos afirmar que o processo é governado pela mecânica quântica. Recentemente foi observado, em medições realizadas em laboratório, que existem pares onde a função de correlação $g_{s,a_s}^{(2)}(\tau)$ com diferença de tempo $\tau = 0$ possui um valor muito superior aos valores clássicos.

No trabalho [9] foram realizadas medidas para a função de correlação da geração de pares SaS em uma amostra de diamante. Observou-se que o valores de $g_{s,a_s}^{(2)}(0)$, ou seja, a função de correlação cruzada com intervalo de tempo zero, chega a aproximadamente 25, sendo que o limite clássico é no máximo 2. Ainda no mesmo trabalho constatou-se que os valores de $g_{s,a_s}^{(2)}(0)$ aumentam a medida que a potência do laser incidente diminui pois as contagens de pares SaS acidentais diminuem. Em outro trabalho [17] foram realizadas medidas para a correlação de polarização entre os pares SaS virtual e real, assim como a medida do tempo de vida do fônon no diamante.

Os cálculos para as amplitudes do processo SaS virtual foram realizados utilizando a abordagem perturbativa da mecânica quântica na referência [8]. Tal trabalho, utiliza-se uma analogia com a teoria BCS para a supercondutividade, onde pares de elétrons são

acoplados pela troca de um fônon virtual. Entretanto, no processo SaS a troca do fônon acopla bósons e não férmions. Naquele trabalho, obtém-se um hamiltoniano de interação do tipo BCS para o fenômeno, que apresenta um termo análogo à equação de gap para a supercondutividade. Dessa forma é feita a analogia para pares de Cooper fotônicos.

Neste trabalho realizaremos os cálculos das amplitudes de probabilidade para a geração de pares SaS a partir da abordagem da função de onda do fóton. Essa abordagem nos permite um maior entendimento teórico do fenômenos assim como uma visão mais intuitiva do processo. Para que a descrição teórica seja satisfatória devemos estudar todas as propriedades dos pares SaS gerados. Logo, no segundo capítulo faremos uma descrição de todas as propriedades dos pares SaS. No terceiro capítulo faremos uma breve revisão do formalismo de função de onda do fóton apresentando toda a metodologia base da interação do fóton com a matéria proposta por Saldanha e Monken [18]. No Quarto capítulo realizaremos o cálculo do espalhamento SaS pelo formalismo de função de onda do fóton nos domínios temporal e de frequência, onde os resultados foram publicados na referência [19]. Nesse ponto, no quinto capítulo, poderemos realizar todas as análises de emaranhamento e correlação de frequências. No quinto capítulo faremos as discussões pertinentes e a conclusão do trabalho.

2 PARES SaS

Os pares SaS gerados pelo espalhamento Raman possuem propriedades específicas que foram medidas por vários experimentos. Neste capítulo descreveremos algumas dessas características assim como um resumo dos experimentos e seus resultados.

2.1 Correlações Temporais em pares SaS

As correlações de pares de fótons são obtidas a partir de experimentos onde se realizam medidas de contagem de coincidência. Para isso faz-se com que cada feixe de fótons gerados após o espalhamento do material seja direcionado para um detector diferente. Assim, ao serem detectados os fótons, determina-se a diferença temporal entre as medidas de cada detector. Se a diferença entre os tempos de detecção for zero, dentro da resolução temporal do equipamento, temos uma coincidência.

Um problema gerado nas medidas de coincidência é a probabilidade de ser medir uma coincidência acidental, ou seja, uma coincidência que não está relacionada a produção do par. Logo, procura-se sempre diminuir a probabilidade da produção de fótons que não são produzidos em pares.

Para realizarmos a análise das correlações temporais quânticas, devemos utilizar a função de correlação cruzada $g_{S,aS}^{(2)}(\tau)$. O parâmetro τ corresponde à diferença temporal entre as contagens dos fótons Stokes e anti-Stokes.

Para campos clássicos a função $g_{S,aS}^{(2)}(\tau)$ é limitada pela relação advinda da desigualdade de Cauchy-Schwarz, dada por [16]

$$\left[g_{S,aS}^{(2)}(0) \right]^2 \leq g_{S,S}^{(2)}(0) g_{aS,aS}^{(2)}(0), \quad (2.1)$$

onde $g_{S,S}^{(2)}(0)$ e $g_{aS,aS}^{(2)}(0)$ são as funções correlação dos pulsos Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Para correlações clássicas, os valores de $g_{S,aS}^{(2)}(\tau)$ são menores ou iguais a 2. Se a função tem valor igual a dois, a emissão da radiação é do tipo térmica, ou seja, uma emissão estocástica. Para campos coerentes, como de um laser, o valor de $g^{(2)} = 1$. Se os valores para a função $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ forem maiores que os valores clássicos, podemos afirmar que não há descrição clássica capaz de descrever a estatística da produção dos pares SaS [16].

Nos trabalhos [20, 9], experimentos foram realizados para determinar os valores da função $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ para o diamante e para a água. Nos trabalhos, encontraram valores que superam os valores clássicos e mostram que existe uma grande correlação temporal entre os pares de fótons SaS. Para o caso da água, os valores obtidos foram de $g_{S,aS}^{(2)}(0) \sim 1000$ e

para o diamante valores superiores a 20. Embora os resultados dos trabalhos tenham sido realizados apenas para o diamante e para a água, outros trabalhos realizaram medidas para outros materiais, obtendo resultados semelhantes [8].

As medidas de $g_{S,aS}^{(2)}(\tau)$ são diretamente ligadas ao tempo de vida do fônon no material e a diferença entre dois pulsos do laser incidente. Essa informação pode ser obtida através de um experimento do tipo pump-probe. Nesse tipo de experimento são incididos dois pulsos de laser no material, separados por um intervalo de tempo δt , como mostrado na figura 2. Nesse caso o primeiro pulso incide no material, cria um fônon e espalha um fóton Stokes. Em seguida o segundo fóton incide no material, absorve o fônon e espalha um fóton anti-Stokes. Assim, os fótons espalhados são coletados por detectores distintos que realizarão a medida de coincidência, ou seja, acusarão uma coincidência quando a diferença temporal entre as detecções forem de $\Delta t = (0 \pm 96)$ ps. A margem de erro da detecção é de 96ps e será omitida desse ponto em diante.

Dessa forma, nessa configuração é possível analisar o tempo de vida do fônon no material, tendo em vista que, dependendo do intervalo temporal entre os pulsos incidentes, pode ocorrer ou não o decaimento do fônon no material. Logo, se o tempo de medida entre os fótons for maior que o tempo de vida do fônon, espera-se que o valor de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ indique uma descorrelação entre os pares.

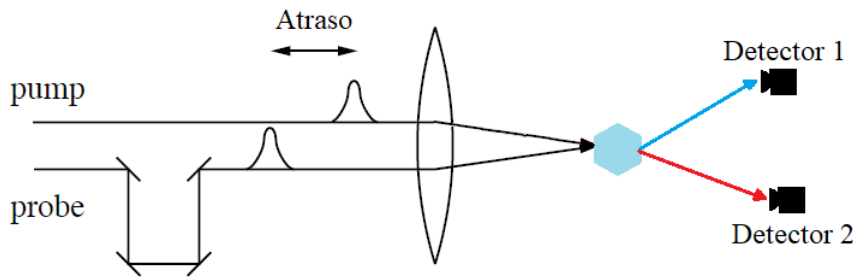


Figura 2 – Esquema do experimento Pump-Probe.

Por outro lado, se intervalo de tempo entre os pulsos do laser for menor que o tempo de vida do fônon, podemos concluir que se um par for gerado, ele foi gerado por um único pulso e deve possuir uma diferença temporal de no máximo a largura desse pulso.

Na figura 3 podemos observar o gráfico das medidas para a função correlação para o diamante em relação a potência do laser incidente. Observa-se que existe uma relação onde $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ diminui à medida que a potência do laser aumenta. Isso é resultado do aumento da probabilidade de produção de fótons Stokes, fazendo com que a contagem acidental de coincidências aumente [9].

Uma característica da produção de pares SaS virtuais é que ela não depende da existência de um fônon real do material, ou seja, o fônon mediador da interação, em

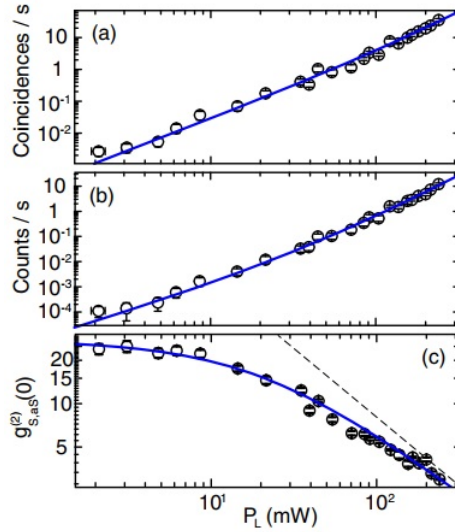


Figura 3 – No gráfico (a) observamos a taxa de coincidência em $\Delta t = 0$. Em (b) é mostrada a taxa de coincidências acidentais, dadas pelos picos em $\Delta t \neq 0$. (c) exhibe a relação da função de correlação $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ em função da potência do laser. Retirada da referência [9].

princípio, pode possuir toda a faixa de frequências vibracionais do material. Observa-se então que existe um aumento do valor da função de correlação $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ em regiões afastadas dos picos ressonantes de Raman do material, como vemos na figura 4. Nessas regiões o fônon mediador da criação dos pares é de um modo não permitido pelo material, pois não está na faixa dos modos vibracionais permitidos pelo material. Dessa forma somente trocas de fônon virtuais são permitidos, fazendo com que necessariamente os pares sejam produzidos pelo mesmo fônon, gerando assim, a correlação.

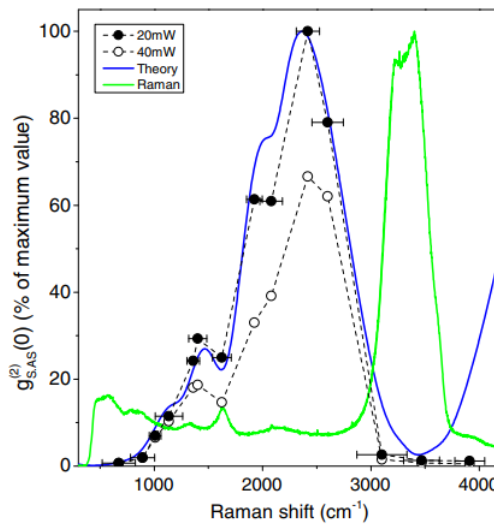


Figura 4 – Valores experimentais (círculos) e teóricos (linha azul) para a função $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ na água. Os valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ aumentam nas regiões fora dos picos ressonantes do espectro Raman (linha verde). Retirada da referência [8].

No trabalho [21] foram realizadas medidas para os valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ para o diamante, mostrados nas figuras 5 e 6. Na figura 5 são apresentadas as medidas das intensidades da detecção de pares SaS (gráfico (a)) nas regiões do espectro Raman do Diamante (gráfico (b)). Observa-se que a intensidade possui os maiores valores entre a região de espalhamento Rayleigh (área cinza) e o primeiro pico Raman (área verde). Observa-se também pontos dentro da região do pico Raman. Esses pontos são relacionados à produção de pares SaS reais.

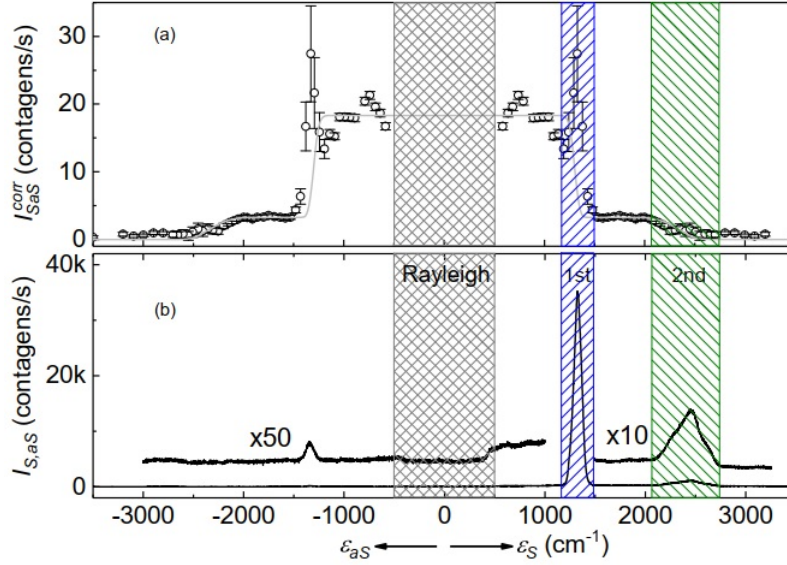


Figura 5 – Gráfico mostrando as (a) Medidas da intensidade da detecção de pares SaS e (b) o espectro Raman do diamante. As áreas hachuradas indicam as regiões do espalhamento. Retirada da referência [?]

Na figura 6, a linha vermelha corresponde a $g_{S,aS}^{(2)}(0) = 2$, ou seja, ao limite clássico. Pode-se observar que os valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ fora dos picos Raman ressonante (áreas azul e verde), possuem valores superiores ao limite clássico confirmando, assim, o seu caráter quântico. No gráfico (a) vemos que os valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$, entre a região de espalhamento Rayleigh e o primeiro pico Raman, são expressivamente altos. Nessa região se observa a maior presença dos pares SaS virtuais. O gráfico (b) apresenta a região de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$ entre 0 e 20 e podemos observar os picos nos valores de $g_{S,aS}^{(2)}(0)$, também relacionados aos pares SaS virtuais.

2.2 Relações de polarização nos pares SaS

Uma característica que pode ser estudada é a relação das polarizações entres os fótons constituintes dos pares SaS. Podemos analisar esse problema observando como as polarizações dos fótons do par se relacionam à polarização dos pulsos incidentes. Assim é possível fazer medidas das polarizações dos fótons dos pares no momento da detecção.

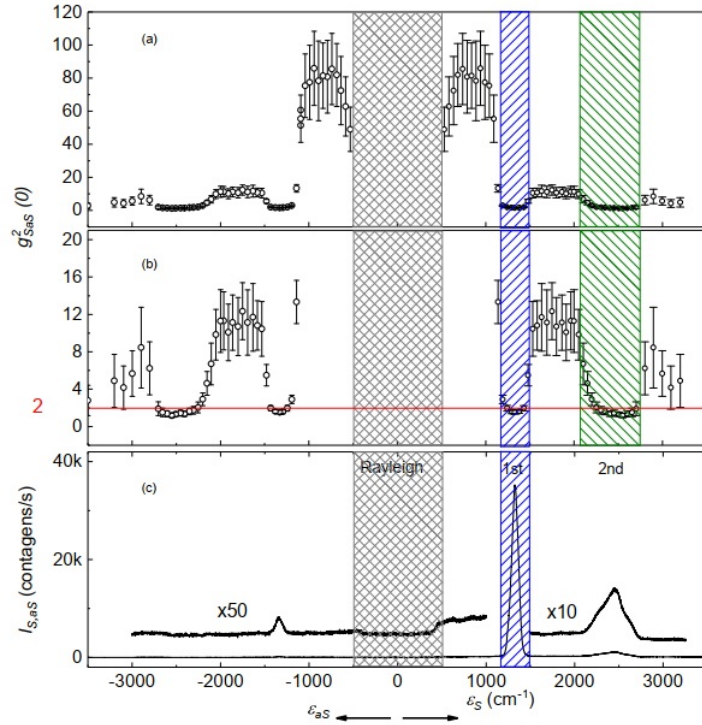


Figura 6 – Figura mostrando as medidas de $g^{(2)}(0)$ para o diamante. Figura retirada da referência [21].

No trabalho [17] foram realizadas medidas das polarizações dos fótons dos pares SaS produzidos em uma amostra de diamante. Em uma amostra de diamante foi incidido um pulso de laser com polarização horizontal (H). Em seguida, para os fótons Stokes e anti-Stokes espalhados, foram medidas as contagens em coincidência, ou seja, a diferença no tempo de detecção entre os fótons gerados $\Delta\tau = 0$, em várias configurações de polarização distintas. As polarizações foram rotuladas como (p_l, p_s, p_{as}) , onde p_l é a polarização do laser incidente, p_s é a polarização dos fótons Stokes e p_{as} é a polarização do fóton anti-Stokes. As configurações analisadas foram (H, H, H) , (H, V, V) , (H, H, V) e (H, V, H) . Os resultados estão mostrados na figura 7.

Nos gráficos da figura 7 os eixos x e y representam os estados de polarização dos fótons Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Cada barra colorida corresponde a uma combinação de polarização. Os gráficos da esquerda são referentes ao processo SaS virtual e os gráficos da coluna da direita são referentes ao processo SaS real.

Pode-se perceber que nos dois casos (gráficos (a), (c), (e) e (g)), a polarização dos fótons espalhados coincide com a polarização dos pulsos do laser incidente, ou seja, na configuração (H, H, H) . Em ambos os processos, aproximadamente 90% dos pares de fótons SaS são espalhados na mesma configuração do laser incidente e os 10% restantes são espalhados com igual porcentagem nas outras configurações de polarização.

Nos gráficos (b) e (f) temos as contagens de coincidências acidentais em $\Delta\tau \neq 0$. Observa-se que os valores para a configuração (H, H, H) também são maiores para esse caso,

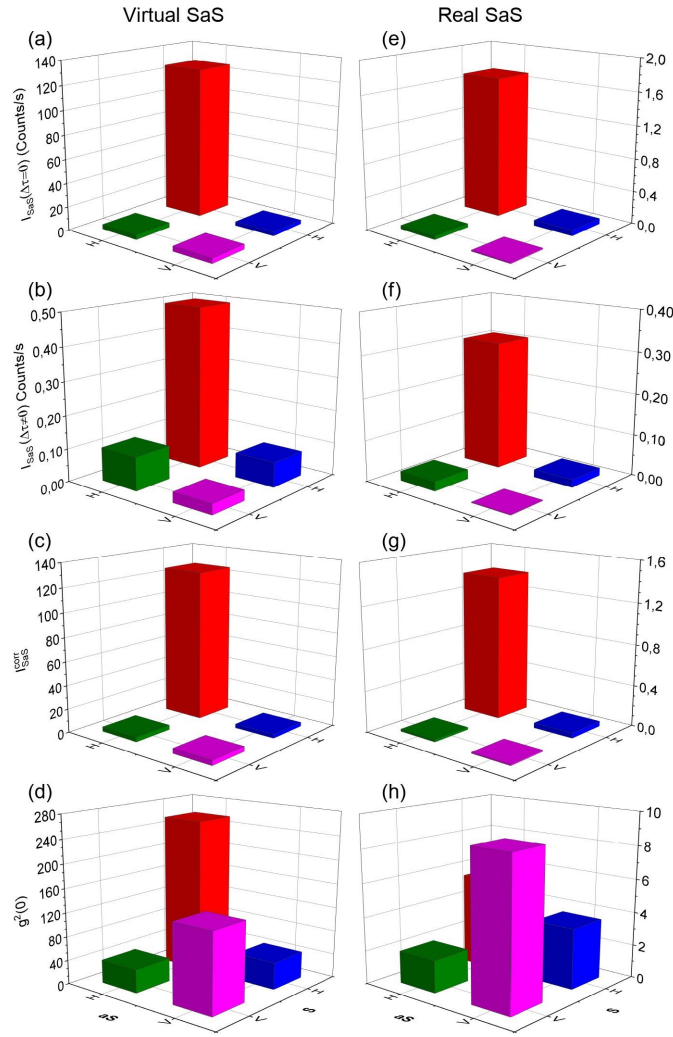


Figura 7 – Gráficos mostrando as configurações de polarização dos pares SaS espalhados. Os gráficos da esquerda correspondem ao processo SaS Virtual e os da direita para o processo SaS real. Nos gráficos (a) e (e) temos as contagens em $\Delta\tau = 0$. Em (b) e (f) temos as coincidências acidentais em $\Delta\tau \neq 0$. Em (c) e (g) temos os valores da intensidades dos pares correlacionados com $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Em (d) e (h) sem apresentam os valores de $g_{SaS}^{(2)}(0)$. Retirada da referência [17].

mas isso pode ser explicado tendo em vista que o espalhamento Raman descorrelacionado no diamante emite predominantemente luz na mesma polarização do pulso incidente.

Nas figuras (c) e (g) temos os valores para as intensidades dos pares correlacionados, ou seja, diminui-se das contagens em $\Delta\tau = 0$ as contagens acidentais $\Delta\tau \neq 0$. Vemos que, realmente, os pares produzidos possuem a mesma polarização do laser de excitação.

Por último, vemos nos gráficos (d) e (h) os valores de $g^{(2)}(0)$ para os processos real e virtual. No processo virtual os valores de $g^{(2)}(0)$ são muito maiores que 2 mostrando grande grau de correlação entres os pares. No processo real, embora os valores de $g^{(2)}(0)$ sejam menores, ainda são maiores que 2 evidenciando assim algum grau de correlação.

2.3 Tempo de vida do Fônon

Utilizando a propriedade da polarização no espalhamento SaS, pode-se realizar um experimento de pump-probe, onde 2 pulsos de laser incidem na amostra de diamante, separados temporalmente por $\delta\tau$. Tais pulsos têm com polarizações ortogonais (H e V) entre si e em seguida a luz espalhada é medida[22].

Nesse experimento, o caso a ser considerado, é que no primeiro pulso um fônon é criado na amostra, espalhando um fóton Stokes com frequência menor que a do laser e, no segundo pulso, o fônon é destruído e um fóton anti-Stokes é espalhado com frequência maior que a do laser, como mostrado na figura 8. Entretanto vimos na seção anterior que o fóton espalhado pela amostra possui polarização igual à do laser, portanto ao excitarmos a amostra com dois pulsos, onde cada um possui polarização ortogonal com relação ao outro, os fótons gerados podem ser mapeados posteriormente a partir de tal característica.

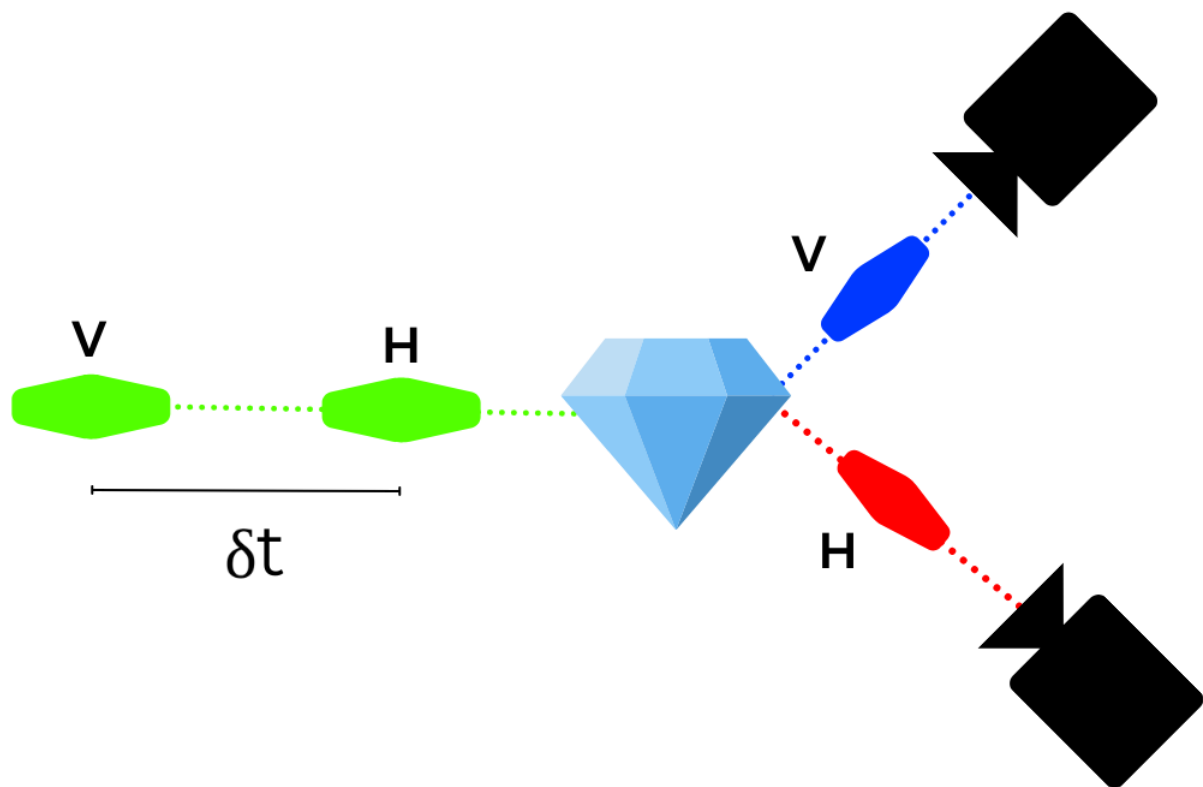


Figura 8 – Esquema do experimento Pump-Probe com polarizações H e V

As medidas realizadas estão mostradas na figura 9, onde foram plotados os resultados para a intensidade do espalhamento SaS em função do atraso entre os pulsos $\delta\tau$.

Para o processo real, vemos que o valor da intensidade cresce à medida que aumentamos o atraso entre os pulsos, até atingir um valor máximo em aproximadamente

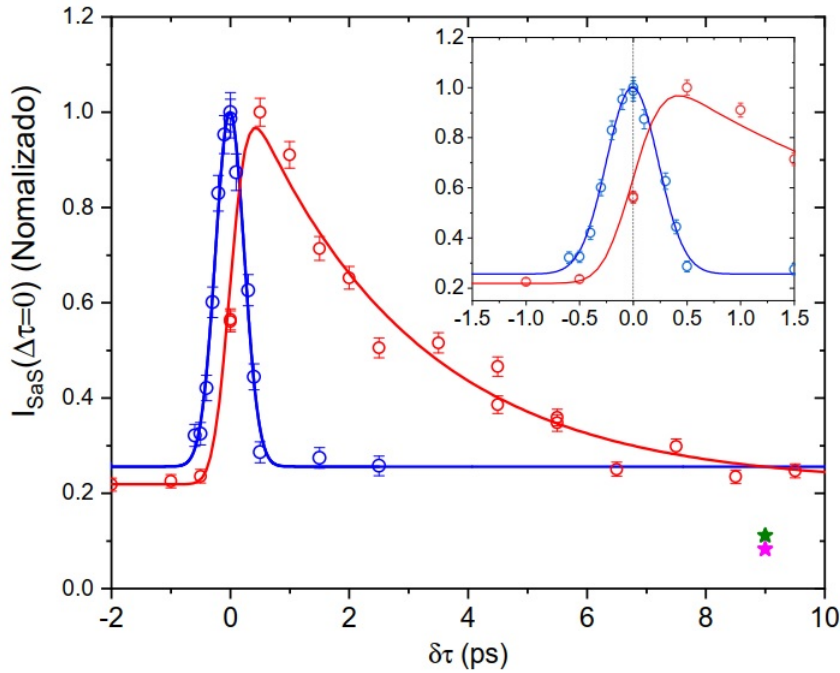


Figura 9 – Espalhamento SaS real (curva vermelha) e virtual (curva azul) em função do atraso temporal $\delta\tau$ entre os pulsos H e V do laser de excitação. Os círculos vermelhos e azuis são referentes às medidas realizadas no laboratório. Por outro lado, as linhas sólidas vermelha e azul são cálculos teóricos fenomenológicos ajustados aos valores do experimento. Retirada da referência [21].

$\delta\tau \approx 0,5\text{ps}$. Em seguida, o valor da intensidade começa a cair até atingir um valor constante. Vemos que para valores negativos de $\delta\tau$, a intensidade permanece constante e no valor mínimo. Tal comportamento é esperado, pois para atrasos negativos estaríamos considerando que o fóton anti-Stokes está sendo criado antes do fóton Stokes, o que não é possível, pois o fônon não estaria presente na amostra. Já no processo virtual vemos que o pico de intensidade do espalhamento ocorre em $\delta\tau = 0$, ou seja, quando os dois pulsos estão sobrepostos, levando em conta a incerteza da medida da diferença temporal na coincidência.

O decaimento presente na curva SaS real é ligado ao tempo de vida do fônon. Ao chegar no material, o primeiro pulso com polarização H gera uma população de fônons na amostra que decai exponencialmente ao longo do tempo. Com a incidência do segundo pulso com polarização V, os fônons presentes no material são destruídos para a geração do fóton anti-Stokes. Porém, com o aumento do atraso entre os pulsos, o decaimento da população de fônons promove uma menor probabilidade de espalhamento, gerando assim, o decaimento na intensidade da produção de pares SaS. Esse fenômeno permite a medida do tempo de vida do fônon no material, sendo uma técnica de grande valia para a área de estado sólido.

No caso do espalhamento virtual, não se observa nenhum decaimento assimétrico na curva, estando o pico centrado em $\delta\tau = 0$. Isso ocorre pois, como discutido anteriormente,

os estados vibracionais do material nesse espalhamento não são estados reais. Nesse caso, o fônon não possui o tempo de vida necessário para que o experimento possa medir sua existência no material. Esse resultado é limitado pela largura do pulso de laser incidido, não sendo possível identificar a presença dos fônons na amostra.

3 Função de onda do Fóton

Existem vários problemas e dúvidas acerca da natureza física da luz. Newton e Wigner [23] provaram em 1949, baseados em 4 axiomas propostos por eles, que uma partícula relativística sem massa e com spin maior que $1/2$ não possui auto-estados de posição [23]. Essa condição fez com que a grande maioria dos autores acreditasse não ser possível escrever uma função de onda para o fóton. Entretanto, Bialynicki-Birula [24] e Sipe [25] mostraram que é possível escrever uma equação em função das coordenadas que represente totalmente o estado de um fóton, embora o módulo ao quadrado dessa função não seja o valor esperado da posição do fóton e sim o valor médio da sua energia em um dado volume. Como observado e argumentado por Bialynicki-Birula [24] e Sipe [25], é melhor que a função de onda adotada para descrever fótons possua tal propriedade, visto que somente podemos realizar medidas de sua energia. É importante lembrar que, em relatividade, o conceito de posição não é uma característica simples e o fóton é, inerentemente, uma partícula relativística.

Embora Wigner e Newton tenham afirmado não ser possível escrever um operador posição para o fóton, algumas tentativas foram feitas [26]. Em 1948, Pryce [27] escreveu um operador posição para o fóton, porém suas componentes espaciais não comutavam entre si, não sendo possível determinar as três coordenadas espaciais concomitantemente. Posteriormente, Hawton [28] propôs um operador posição para o fóton, onde suas componentes espaciais comutam entre si. Esse operador é hermitiano, portanto possui autovalores reais. A partir desse operador posição e pela regra de extração de Glauber [29] pode-se obter algumas funções de onda para o fóton.

Podemos obter a função de onda de Gross-Hawton que se baseia no potencial vetor \mathbf{A} . Podemos obter a função de onda de Landau-Pierls que não possui significado físico em termos das quantidades usuais do eletromagnetismo, embora gere uma densidade de fótons local e, finalmente, podemos obter a função de onda de Riemann-Silberstein, que se baseia nos campos elétrico e magnético e gera uma densidade de energia local, sendo assim a melhor descrição para a função de onda do fóton [26]. A função de onda de Riemann-Silberstein é a abordagem adotada por Bialynicki-Birula e Sipe, na qual se baseia o presente trabalho.

Como mencionado, Bialynicki-Birula [24] e Sipe [25] mostraram que é possível escrever uma equação de onda para o fóton, análoga à equação de Dirac para o elétron, que é equivalente às equações de Maxwell no vácuo. Posteriormente, Smith e Raymer [29] mostraram que, ao quantizar a função de onda proposta por Birula e Sipe, chega-se à teoria de campos correta para o eletromagnetismo. Saldanha e Monken, então, estenderam

o formalismo para a interação dos fótons com meios contínuos [18], utilizando conceitos de energia e momento de ondas eletromagnéticas em meios contínuos dielétricos, apresentando ainda uma aplicação para a conversão paramétrica descendente.

A seguir, faremos um breve resumo sobre a função de onda do fóton da maneira proposta e trabalhada por Saldanha e Monken.

3.1 Equação de onda para o Fóton no vácuo

A dedução da equação de onda para o fóton no vácuo a seguir foi baseada nas referências [18, 29]. Como dito anteriormente, a equação é análoga a equação de Dirac para elétrons, portanto segue os mesmos passos. A energia relativística para uma partícula livre é dada por:

$$E = \pm \sqrt{c^2 |\mathbf{p}|^2 + m^2 c^4}, \quad (3.1)$$

onde m , \mathbf{p} e c são a massa de repouso da partícula, o momento e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente. Para o fóton, que possui massa nula a equação (3.1) será escrita como

$$E = \pm \sqrt{|\mathbf{p}|^2 c^2}. \quad (3.2)$$

Para partículas de spin 1 sem massa seu spin e momento não são independentes, pois a projeção do seu spin sobre o seu momento linear, chamada de *helicidade*, é um invariante de Lorentz e pode adquirir dois valores, sendo eles $\pm \hbar S$ [30]. Assim, se representarmos os graus de liberdade internos de uma partícula sem massa de spin 1 pelo vetor Ψ , podemos separá-lo na soma de uma parte transversal e uma parte longitudinal $\Psi = \Psi_L + \Psi_T$, com as condições $\mathbf{p} \cdot \Psi_T = 0$ e $\mathbf{p} \times \Psi_L = 0$. Para o fóton, toma-se a parte transversal como fisicamente relevante, pois sabe-se que o campo eletromagnético é perpendicular ao vetor de onda \mathbf{k} , sendo assim deixa-se de lado a notação de partes transversal e longitudinal.

Podemos encontrar um operador \hat{A} tal que

$$\hat{A}^2 \Psi = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}) \Psi \quad (3.3)$$

e que seja possível escrever uma equação do tipo $E\Psi = \pm c\hat{A}\Psi$.

Considere a seguinte identidade vetorial:

$$\mathbf{p} \times (\mathbf{p} \times \Psi) = \mathbf{p} (\mathbf{p} \cdot \Psi) - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}) \Psi. \quad (3.4)$$

Observa-se que, como é tomado $\mathbf{p} \cdot \Psi = 0$, $\hat{A} = \pm i\mathbf{p} \times$ é uma escolha que satisfaz a condição (3.3). Assim, fazendo a substituição de E e \mathbf{p} pelos seus respectivos operadores, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ e $-i\hbar \nabla$, e introduzindo o operador helicidade $\hat{\sigma}$, que possui autovalores ± 1 , teremos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \hbar c \hat{\sigma} \nabla \times \Psi \\ \nabla \cdot \Psi &= 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Utilizando matrizes de spin 1, podemos reescrever a equação (3.5) de forma que lembre a equação de Dirac para o elétron, corroborando assim com a analogia feita anteriormente [24]. Considerando as matrizes

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

podemos escrever qualquer produto vetorial entre dois vetores de 3 dimensões como

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -i (\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{S}}) \mathbf{b}, \quad (3.7)$$

onde $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$. Logo, podemos escrever a equação (3.5) como

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = c \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{S}} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi. \quad (3.8)$$

Podemos escrever a função de onda Ψ em termos dos seus estados de polarização circular esquerda e direita. Como mencionado anteriormente, o spin e momento do fóton são dependentes, relacionando seu estado de helicidade com seu estado de polarização [31]. Dessa maneira, ao escrevermos a função de onda nos estados de polarização circular estamos, na realidade, escrevendo em termos da base de helicidade positiva e negativa.

Realizando a decomposição da função de onda do fóton Ψ em autoestados de helicidade positiva e negativa, Ψ_+ e Ψ_- , e utilizando a definição do vetor de Riemann-Silbetein proposta por Bialynicki-Birula [24], temos:

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_-, \quad (3.9)$$

onde

$$\Psi_{\pm} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} (\mathbf{E}_{\pm} \pm ic\mathbf{B}_{\pm}) \quad \text{com} \quad \hat{\sigma} \Psi_{\pm} = \pm \Psi_{\pm}. \quad (3.10)$$

Uma vantagem de escrever a função de onda em termos da base de helicidade é que, assim, garantimos que as quantidades \mathbf{E} e $c\mathbf{B}$ formam um par de transformadas de Hilbert, fazendo com que a função de onda seja um sinal analítico complexo [32, 16]. Dessa forma, poderemos usar somente a parte de frequências positivas da sua expansão em ondas planas para realizarmos os cálculos, visto que esta parte já contém toda a informação necessária da dinâmica dos campos. Podemos ver tal propriedade escrevendo os campos em ondas planas da seguinte forma

$$\mathbf{E}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\pm} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}\pm}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.11)$$

$$\mathbf{B}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{B}_{\mathbf{k}\pm} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} - \mathcal{B}_{\mathbf{k}\pm}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (3.12)$$

Os campos $\mathbf{E}_\pm(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}_\pm(\mathbf{r}, t)$ são campos reais, com divergência nula e transversos. Logo, para cada \mathbf{k} temos $c\mathcal{B}_{\mathbf{k}\pm} = \hat{\mathbf{k}} \times \mathcal{E}_{\mathbf{k}\pm}$. Como $\hat{\mathbf{k}} \times \mathcal{E}_{\mathbf{k}\pm} = \pm e^{-i\pi/2} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\pm}$, $\mathbf{E}_h(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{B}_h(\mathbf{r}, t)$ são pares de transformadas de Hilbert e Ψ é um auto estado do operador $\hat{\sigma}$. Como mostrado em (3.10), Ψ é um sinal analítico complexo [16, 32].

Substituindo (3.10) nas equações (3.5), separando suas partes reais e imaginárias e utilizando que $\hat{\sigma}^2 = 1$ teremos

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} &= \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Assim, se tomarmos \mathbf{E} , \mathbf{B} , μ_0 e ϵ_0 como os campos elétrico e magnético, a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica, respectivamente, vemos que as equações (3.5) são equivalentes às equações de Maxwell no vácuo. Como as equações (3.5) descrevem uma partícula, associamos essa partícula ao fóton.

Invertendo a equação (3.10) pode-se achar os campos em função das funções de onda com helicidade direita e esquerda

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} (\Psi + \Psi^*) \\ \mathbf{B} &= -i\sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \hat{\sigma} (\Psi - \Psi^*) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Como discutido anteriormente, diferentemente da função de onda de partículas massivas, onde o seu modulo ao quadrado tem densidade de probabilidade de detectar a partícula ao redor de uma posição, na função de onda do fóton o módulo ao quadrado possui unidade de densidade de energia, como mostrado pela equação

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \frac{\epsilon_0 |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2}{2} + \frac{|\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|^2}{2\mu_0}, \quad (3.15)$$

que concorda com a densidade de energia do eletromagnetismo clássico.

A partir das equações (3.5) é possível escrever uma equação de continuidade para a função de onda do fóton. Tomando a derivada temporal do módulo ao quadrado da função de onda do fóton teremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 &= \Psi^* \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \cdot \Psi \\ &= -ci [\Psi^* \cdot (\hat{\sigma} \nabla \times \Psi) - (\hat{\sigma} \nabla \times \Psi)^* \cdot \Psi]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Aplicando a identidade vetorial $\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$ e observando que $(\hat{\sigma} \nabla \times \Psi)^* = (\nabla \times \Psi^*) \cdot (\hat{\sigma} \Psi)$, obtemos a equação de continuidade para

a função de onda

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = -\nabla \cdot [-ci\Psi^* \times (\hat{\sigma}\Psi)] = -\nabla \cdot \mathbf{S}, \quad (3.17)$$

onde identifica-se o vetor \mathbf{S} como o fluxo de energia, dado que $|\Psi|^2$ representa a densidade de energia. A partir da equação (3.10) podemos calcular a média temporal $\langle \mathbf{S} \rangle$

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{\mu_0} \langle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \rangle. \quad (3.18)$$

Perce-se então que o a média temporal do fluxo de energia \mathbf{S} corresponde ao vetor de Poynting do eletromagnetismo clássico.

3.2 Interação com meios materiais

Para estender a relação para meios materiais, tomaremos a expressão para densidade de força de Lorentz e seguiremos os passos da referência [33]. A densidade de força de Lorentz é dada por

$$\mathbf{f} = \rho\mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad (3.19)$$

onde ρ é a densidade de cargas livres do meio, \mathbf{J} a densidade de corrente elétrica e \mathbf{E} e \mathbf{B} os campos elétrico e magnético do fóton.

A densidade de trabalho realizada pode ser escrita como

$$w = \int \mathbf{f} \cdot d\mathbf{l} = \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} dt, \quad (3.20)$$

onde vemos que a força magnética não realiza trabalho, pois é perpendicular à velocidade das cargas. Assim, a partir da equação (3.14), podemos escrever a variação da densidade de trabalho no tempo como

$$\frac{dw}{dt} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} (\Psi + \Psi^*) \cdot \mathbf{J}. \quad (3.21)$$

Dessa forma, devemos modificar a equação de continuidade levando em conta a conservação de energia, pois o campo do fóton realiza trabalho. Logo, devemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = -\nabla \cdot \mathbf{S} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = -\nabla \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} (\Psi + \Psi^*) \cdot \mathbf{J}. \quad (3.22)$$

Podemos escrever a equação anterior como

$$\left\{ \frac{\partial \Psi}{\partial t} + ci\hat{\sigma}\nabla \times \Psi + \frac{\mathbf{J}}{\sqrt{2\epsilon_0}} \right\} \cdot \Psi^* + \text{c.c.} = 0, \quad (3.23)$$

garantindo que a expressão entre chaves se anule sempre, chegamos a uma equação de onda para o campo em meios materiais [18]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar c \hat{\sigma} \nabla \times \Psi - i \frac{\mathbf{J}}{\sqrt{2\epsilon_0}}, \quad (3.24)$$

onde $\mathbf{J} = \mathbf{J}_f + \mathbf{J}_M + \mathbf{J}_P$, sendo $\mathbf{J}_b = \nabla \times \mathbf{M}$ e $\mathbf{J}_P = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$, onde \mathbf{J}_f é a densidade de corrente devida a presença de cargas livres, \mathbf{J}_M é a densidade de corrente devida a presença de magnetização do meio e \mathbf{J}_e é a densidade de corrente devida a presença de polarização elétrica.

Substituindo as equações (3.10) e \mathbf{J} na equação (3.24), chegamos às equações de Maxwell na matéria

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_f,\end{aligned}\tag{3.25}$$

onde ρ_f é a densidade de cargas livres,

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad \text{e} \quad \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}.\tag{3.26}$$

Partindo de (3.24) temos

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = c\sigma \nabla \times \Psi - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}.\tag{3.27}$$

Aplicando $c\sigma \nabla \times$ nos dois lados de (3.27),

$$i \frac{\partial}{\partial t} c\sigma \nabla \times \Psi = c^2 \nabla \times (\nabla \times \Psi) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} c\sigma \nabla \times \mathbf{J}.\tag{3.28}$$

Em seguida, aplicando (3.27) ao termo $c\sigma \nabla \times \Psi$ no lado esquerdo de (3.28) e lembrando que $\nabla \cdot \Psi = 0$, chegamos a

$$i \frac{\partial}{\partial t} \left(i \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J} \right) = c^2 \nabla \times (\nabla \times \Psi) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} c\sigma \nabla \times \mathbf{J},\tag{3.29}$$

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} - i\sigma \nabla \times \mathbf{J} \right).\tag{3.30}$$

No presente trabalho, consideraremos um meio isolante e não magnético, logo teremos apenas a componente \mathbf{J}_P . Assim, a equação(3.30) se transforma em

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - i\sigma \nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right).\tag{3.31}$$

Das equações de Maxwell, que também são consequências de (3.27), sabemos que para meios lineares

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} = \chi_e \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}\tag{3.32}$$

$$\nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \chi_e \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{E} = -\chi_e \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}.\tag{3.33}$$

Assim, o lado direito de (3.31) fica

$$\sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - i\sigma \nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) = \chi_e \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \mathbf{E} + i\sigma \sqrt{\frac{1}{2\mu_0}} \mathbf{B} \right) \quad (3.34)$$

$$= \frac{\chi_e}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}. \quad (3.35)$$

Levando este resultado em (3.31), temos

$$\nabla^2 \Psi - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0, \quad (3.36)$$

que é a equação de onda satisfeita pela função de onda do fóton em um meio dielétrico linear e não magnético, com $n_0^2 = 1 + \chi_e$.

Se o meio for não linear, a polarização elétrica será dividida como

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \\ \mathbf{P} &= \bar{\chi}_e \epsilon_0 \mathbf{E} + \tilde{\mathbf{P}}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde $\bar{\chi}_e$ é uma constante e $\tilde{\mathbf{P}}$ é devido a qualquer desvio de χ_e em relação a $\bar{\chi}_e$, que pode ser causado por não linearidades ou flutuações. Dessa maneira a equação(3.31) se transforma em

$$\nabla^2 \Psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \mathbf{f}, \quad (3.38)$$

onde $n^2 = 1 + \bar{\chi}_e$ e o termo de fonte é

$$\mathbf{f} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2} - i c \sigma \nabla \times \frac{\partial \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t} \right). \quad (3.39)$$

Assim, temos uma equação de onda para a função de onda do fóton em um meio material, não linear e não magnético. Para aplicarmos as ferramentas desenvolvidas, realizaremos os cálculos da geração de pares Stokes–anti-Stokes presentes no espalhamento Raman.

3.3 Segunda Quantização

A função de onda do fóton, até o momento, foi tratada com base em campos clássicos. Smith e Raymer [29] realizaram a segunda quantização da teoria e mostraram que podemos tratar problemas em mecânica quântica usando o formalismo. Para realizar a segunda quantização, devemos partir da expressão da função de onda em um meio material, escrita em termos de suas helicidades

$$\Psi_{\pm} = \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} (\mathbf{E}_{\pm} \pm iu\mathbf{B}_{\pm}), \quad (3.40)$$

onde u é a velocidade da luz no meio, e substituir os campos elétrico e magnético pelos seus operadores. No trabalho [18], mostrou-se que a partir da quantização da função de

onda do fóton, os operadores campo são iguais aos operadores obtidos pelo método de quantização tradicional. Assim, escrevendo os campos em termos de suas helicidades h e como uma combinação de operadores de criação e destruição temos

$$\hat{\mathbf{E}}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \text{h.c.} \quad (3.41)$$

$$\hat{\mathbf{B}}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega\mu}{2V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \text{h.c.}, \quad (3.42)$$

onde $\omega = u|\mathbf{k}| = \frac{c}{n}|\mathbf{k}|$, sendo u a velocidade da luz no meio, V_Q o volume de quantização e $\hat{a}_{\mathbf{k}h}$ os operadores de destruição do fóton no meio.

Escrevendo $\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t)$ em termos dos campos temos

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon V_Q}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}h}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \pm \right. \quad (3.43)$$

$$\left. iu \sqrt{\frac{\hbar\omega\mu}{2V_Q}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}h} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}h}^\dagger (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h})^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \right\}.$$

Da seção anterior, vimos que $\hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}\pm} = \pm e^{-i\pi/2} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}\pm}$, porém na segunda quantização teremos que $\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} = \pm e^{-i\pi/2} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} = \pm(-i)\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}$, logo

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon V_Q}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}h}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] + \right. \quad (3.44)$$

$$\left. u \sqrt{\frac{\hbar\omega\mu}{2V_Q}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}h}^\dagger \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right] \right\}.$$

Sabendo que $u = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$ temos

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (3.45)$$

Assim, temos o operador função de onda do fóton em termos do operador de destruição de campo, confirmando a afirmação feita na seção anterior, de que a função de onda do fóton possui somente termos de frequência positiva.

Para escrevermos a função de onda de um fóton a partir do operador devemos utilizar a regra de extração. Mostrada por Smith e Raymer [29] temos

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \langle 0 | \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) | \psi \rangle, \quad (3.46)$$

onde $\langle 0 |$ é o estado de vácuo e $|\psi\rangle$ é o estado inicial, que depende do sistema estudado.

Para a função de onda de dois ou mais fótons, basta que apliquemos a mesma regra para o produto de operadores de um fóton e realizar a simetrização da função. Para dois fótons teremos

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{S} \langle 0 | \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_2, t) | \psi \rangle, \quad (3.47)$$

onde \hat{S} é o operador de simetrização, ou seja, atua na função realizando a troca das variáveis \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 .

Uma questão a ser considerada é a prova de que a função de onda de dois fótons é dada pelo produto de dois operadores da função de onda e não uma soma ou outra combinação, tendo em vista que uma soma de operadores levariam a uma superposição de estados de um fóton. Tal questão se encontra provada no apêndice [A](#).

4 Geração de Pares SaS

Embora cálculos perturbativos análogos à teoria BCS tenham sido feitos para as amplitudes do processo SaS, ainda não se tem evidência de que existam realmente fenômenos análogos à supercondutividade nos pares de fótons. Assim, podemos realizar os cálculos com uma abordagem diferente, garantindo melhor entendimento intuitivo do fenômeno. Nesse capítulo, mostraremos brevemente o cálculo perturbativo para o processo SaS, em seguida realizaremos o cálculo da função de onda de dois fótons para o espalhamento SaS no domínio temporal e no domínio de frequência.

4.1 Cálculo Perturbativo para o Processo SaS

Os estados multimodais¹ terão sua população dos modos descrita por $\{N_{\mathbf{k}}\}$, representando $\{N_{\mathbf{k}_1}, N_{\mathbf{k}_2}, N_{\mathbf{k}_3}, \dots\}$. A aplicação de operadores de criação e destruição nos estados multimodais é:

$$\hat{a}(\mathbf{k}') |\{N_{\mathbf{k}}\}\rangle = \sqrt{N_{\mathbf{k}'}} |\{N_{\mathbf{k}'} - 1\}\rangle, \quad (4.1)$$

$$\hat{a}^\dagger(\mathbf{k}') |\{N_{\mathbf{k}}\}\rangle = \sqrt{N_{\mathbf{k}'} + 1} |\{N_{\mathbf{k}'} + 1\}\rangle, \quad (4.2)$$

indicando que apenas os números correspondentes a \mathbf{k}' são alterados e os demais ficam inalterados. O vácuo será representado por $|0\rangle$. Estados com apenas 1 excitação no modo \mathbf{k} e vácuo nos demais modos serão denotados por $|\mathbf{k}\rangle$

As frequências do laser, dos fótons espalhados com frequências menor e maior que os fótons do laser e fônons serão denotadas por ω_ℓ , ω_1 , ω_2 e $\tilde{\omega}$, respectivamente. O desvio de frequência no espalhamento SaS será $\omega = \omega_\ell - \omega_1 = \omega_2 - \omega_\ell$, de modo que

$$\omega_1 = \omega_\ell - \omega, \quad (4.3)$$

$$\omega_2 = \omega_\ell + \omega. \quad (4.4)$$

Os operadores de campo para fótons e fônons serão dados por \hat{a} e \hat{c} , respectivamente. A densidade de energia de interação é

$$\begin{aligned} \hat{H}_I(\mathbf{r}) = & \sum_{\mathbf{k}_\ell} \sum_{\mathbf{q}} A(\mathbf{k}_\ell) C(\mathbf{q}) \left[\hat{a}(\mathbf{k}_\ell) e^{i\mathbf{k}_\ell \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_\ell) e^{-i\mathbf{k}_\ell \cdot \mathbf{r}} \right] \left[\hat{c}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \hat{c}^\dagger(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right] \\ & \times \left\{ \sum_{\mathbf{k}_1} B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1) \left[\hat{a}(\mathbf{k}_1) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_1) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \right] + \sum_{\mathbf{k}_2} B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2) \left[\hat{a}(\mathbf{k}_2) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}_2) e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

¹ Serão considerados estados multimodais como forma de realizar os cálculos de forma mais geral.

onde $A(\mathbf{k}_\ell) = i\sqrt{\hbar\omega_\ell/(2\epsilon_0V_Q)}$, $C(\mathbf{q}) = \sqrt{\hbar/(2mNV_S\tilde{\omega})}$, $B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1) = \beta(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1)A(\mathbf{k}_1)$ e $B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2) = \beta(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2)A(\mathbf{k}_2)$, sendo V_Q o volume de quantização, V_S o volume de interação, N o número de moléculas por unidade de volume, m a massa de uma molécula, $\beta(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1)$ e $\beta(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2)$ os coeficientes de acoplamento de fótons com fônons.

4.1.1 A matriz de transição

Calcularemos a matriz de transição em segunda ordem, isto é,

$$T_{fi}^{(2)} = \sum_v \frac{\langle f | \hat{H}_I | v \rangle \langle v | \hat{H}_I | i \rangle}{E_i - E_v} = \langle f | \hat{H}_{\text{eff}} | i \rangle, \quad (4.6)$$

onde

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_v \frac{\hat{H}_I | v \rangle \langle v | \hat{H}_I}{E_i - E_v}, \quad (4.7)$$

$|v\rangle$ são os estados virtuais e E_j são as energias dos estados $|j\rangle$.

Consideraremos os estados inicial e final como

$$|i\rangle = \{|N_{\mathbf{k}_\ell}\rangle |0_s\rangle |0_a\rangle |0_v\rangle, \quad (4.8)$$

$$|f\rangle = \{|N_{\mathbf{k}_\ell'} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell'^I} - 1\rangle | \mathbf{k}_1 \rangle | \mathbf{k}_2 \rangle |0_v\rangle. \quad (4.9)$$

Pode-se calcular a atuação do Hamiltoniano no estado $|i\rangle$,

$$\begin{aligned} \hat{H}_I |i\rangle &= \sum_{\mathbf{k}'_\ell} \sum_{\mathbf{k}'_2} \sum_{\mathbf{q}'} A(\mathbf{k}'_\ell) B(\mathbf{q}', \mathbf{k}'_a) C(\mathbf{q}') \hat{a}(\mathbf{k}'_\ell) \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}'_2) \hat{c}^\dagger(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{k}'_\ell - \mathbf{k}'_2 - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} |i\rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}'_\ell} \sum_{\mathbf{k}'_1} \sum_{\mathbf{q}'} A(\mathbf{k}'_\ell) B(\mathbf{q}', \mathbf{k}'_1) C(\mathbf{q}') \hat{a}(\mathbf{k}'_\ell) \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}'_1) \hat{c}^\dagger(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{k}'_\ell - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} |i\rangle. \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\hat{H}_I |i\rangle = \sum_{\mathbf{k}'_\ell} \sum_{\mathbf{k}'_2} \sum_{\mathbf{q}'} F(\mathbf{k}'_\ell, \mathbf{k}'_2, \mathbf{q}', \mathbf{r}) \{|N_{\mathbf{k}'_\ell} - 1\rangle |0_1\rangle | \mathbf{k}'_2 \rangle | \mathbf{q}' \rangle \quad (4.11)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}'_\ell} \sum_{\mathbf{k}'_1} \sum_{\mathbf{q}'} F(\mathbf{k}'_\ell, \mathbf{k}'_1, \mathbf{q}', \mathbf{r}) \{|N_{\mathbf{k}'_\ell} - 1\rangle | \mathbf{k}'_1 \rangle |0_2\rangle | \mathbf{q}' \rangle, \quad (4.12)$$

onde

$$F(\mathbf{k}_\ell, \mathbf{k}_j, \mathbf{q}, \mathbf{r}) = A(\mathbf{k}_\ell) B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_j) C(\mathbf{q}) \sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell}} \exp[i(\mathbf{k}_\ell - \mathbf{k}_j - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (4.13)$$

No estado $|f\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{H}_I^\dagger |f\rangle &= \sum_{\mathbf{k}''_\ell} \sum_{\mathbf{k}''_2} \sum_{\mathbf{q}''} A^*(\mathbf{k}''_\ell) B^*(\mathbf{q}'', \mathbf{k}''_2) C^*(\mathbf{q}'') \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}''_\ell) \hat{a}(\mathbf{k}''_2) \hat{c}^\dagger(\mathbf{q}'') e^{-i(\mathbf{k}''_\ell - \mathbf{k}''_2 + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{r}} |f\rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}''_\ell} \sum_{\mathbf{k}''_1} \sum_{\mathbf{q}''} A^*(\mathbf{k}''_\ell) B^*(\mathbf{q}'', \mathbf{k}''_1) C^*(\mathbf{q}'') \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}''_\ell) \hat{a}(\mathbf{k}''_1) \hat{c}^\dagger(\mathbf{q}'') e^{-i(\mathbf{k}''_\ell - \mathbf{k}''_1 + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{r}} |f\rangle. \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_I^\dagger |f\rangle &= \sum_{\mathbf{k}_\ell''} \sum_{\mathbf{q}''} G^*(\mathbf{k}_\ell'', \mathbf{k}_2, \mathbf{q}'', \mathbf{r}) \left\{ \left\langle N_{\mathbf{k}_\ell^I} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell^{II}} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell''} + 1 \right\rangle \right\} |\mathbf{k}_1\rangle |0_2\rangle |\mathbf{q}''\rangle, \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_\ell''} \sum_{\mathbf{q}''} G^*(\mathbf{k}_\ell'', \mathbf{k}_1, \mathbf{q}'', \mathbf{r}) \left\{ \left\langle N_{\mathbf{k}_\ell^I} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell^{II}} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell''} + 1 \right\rangle \right\} |0_1\rangle |\mathbf{k}_2\rangle |\mathbf{q}''\rangle, \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde

$$G(\mathbf{k}_\ell, \mathbf{k}_j, \mathbf{q}, \mathbf{r}) = A(\mathbf{k}_\ell) B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_j) C(\mathbf{q}) \sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell} + 1} \exp[i(\mathbf{k}_\ell - \mathbf{k}_j + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (4.16)$$

Logo,

$$\langle f | \hat{H}_I = \sum_{\mathbf{k}_\ell''} \sum_{\mathbf{q}''} G(\mathbf{k}_\ell'', \mathbf{k}_2, \mathbf{q}'', \mathbf{r}) \left\{ \left\langle N_{\mathbf{k}_\ell^I} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell^{II}} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell''} + 1 \right\rangle \right\} \langle \mathbf{k}_1 | \langle 0_2 | \langle \mathbf{q}'' |, \quad (4.17)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}_\ell''} \sum_{\mathbf{q}''} G(\mathbf{k}_\ell'', \mathbf{k}_1, \mathbf{q}'', \mathbf{r}) \left\{ \left\langle N_{\mathbf{k}_\ell^I} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell^{II}} - 1, N_{\mathbf{k}_\ell''} + 1 \right\rangle \right\} \langle 0_1 | \langle \mathbf{k}_2 | \langle \mathbf{q}'' |. \quad (4.18)$$

É possível ver que somente existirão $|v\rangle$ conectando $\langle f | \hat{H}_I |v\rangle \langle v | \hat{H}_I |i\rangle$ nas seguintes situações:

$$|v_1(\mathbf{q})\rangle \langle v_1(\mathbf{q})| = |(4.12)\rangle \langle (4.17)| \text{ com } \mathbf{k}_\ell' = \mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_\ell'' = \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1' = \mathbf{k}_1, \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' = \mathbf{q}, \quad (4.19)$$

$$|v_1'(\mathbf{q})\rangle \langle v_1'(\mathbf{q})| = |(4.12)\rangle \langle (4.17)| \text{ com } \mathbf{k}_\ell' = \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_\ell'' = \mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_1' = \mathbf{k}_1, \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' = \mathbf{q}, \quad (4.20)$$

$$|v_2(\mathbf{q})\rangle \langle v_2(\mathbf{q})| = |(4.11)\rangle \langle (4.18)| \text{ com } \mathbf{k}_\ell' = \mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_\ell'' = \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_2' = \mathbf{k}_2, \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' = \mathbf{q}, \quad (4.21)$$

$$|v_2'(\mathbf{q})\rangle \langle v_2'(\mathbf{q})| = |(4.11)\rangle \langle (4.18)| \text{ com } \mathbf{k}_\ell' = \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_\ell'' = \mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_2' = \mathbf{k}_2, \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' = \mathbf{q}. \quad (4.22)$$

Dessa forma, teremos

$$E_i - E_1 = E_i - E_1' = \hbar(\omega_\ell - \omega_1 - \tilde{\omega}) = \hbar(\omega - \tilde{\omega}), \quad (4.23)$$

$$E_i - E_2 = E_i - E_2' = \hbar(\omega_\ell - \omega_2 - \tilde{\omega}) = -\hbar(\omega + \tilde{\omega}). \quad (4.24)$$

Assim, podemos calcular os termos de transição

$$\langle f | \hat{H}_I |v_1\rangle \langle v_1 | \hat{H}_I |i\rangle = F(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \mathbf{r}) G(\mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \mathbf{r}),$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_1'\rangle \langle v_1' | \hat{H}_I |i\rangle = F(\mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \mathbf{r}) G(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \mathbf{r}),$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_2\rangle \langle v_2 | \hat{H}_I |i\rangle = F(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \mathbf{r}) G(\mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \mathbf{r}),$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_2'\rangle \langle v_2' | \hat{H}_I |i\rangle = F(\mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \mathbf{r}) G(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_1, \mathbf{q}, \mathbf{r}).$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_1\rangle \langle v_1 | \hat{H}_I |i\rangle = \mathcal{A} \exp[i(\mathbf{k}_\ell^I + \mathbf{k}_\ell^{II} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}],$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_1'\rangle \langle v_1' | \hat{H}_I |i\rangle = \mathcal{A}' \exp[i(\mathbf{k}_\ell^{II} + \mathbf{k}_\ell^I - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}],$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_2\rangle \langle v_2 | \hat{H}_I |i\rangle = \mathcal{A} \exp[i(\mathbf{k}_\ell^I + \mathbf{k}_\ell^{II} - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}],$$

$$\langle f | \hat{H}_I |v_2'\rangle \langle v_2' | \hat{H}_I |i\rangle = \mathcal{A}' \exp[i(\mathbf{k}_\ell^{II} + \mathbf{k}_\ell^I - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}], \quad (4.25)$$

onde

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \mathcal{A}(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}) = A(\mathbf{k}_\ell^I)A(\mathbf{k}_\ell^{II})B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1)B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2)C^2(\mathbf{q})\sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell^I}}\sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell^{II}} + 1}, \\ \mathcal{A}' &= \mathcal{A}'(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}) = A(\mathbf{k}_\ell^I)A(\mathbf{k}_\ell^{II})B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_1)B(\mathbf{q}, \mathbf{k}_2)C^2(\mathbf{q})\sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell^{II}}}\sqrt{N_{\mathbf{k}_\ell^I} + 1}.\end{aligned}\quad (4.26)$$

Considerando que $N_{\mathbf{k}_\ell} \gg 1$ em todos os estados, de modo que $\mathcal{A} \simeq \mathcal{A}'$, e

$$\langle f | \hat{H}_I | v \rangle \langle v | \hat{H}_I | i \rangle \simeq \langle f | \hat{H}_I | v' \rangle \langle v' | \hat{H}_I | i \rangle$$

para todos os estados virtuais. Desta forma,

$$T_{fi}^{(2)} \simeq 2\mathcal{B} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{1}{E_i - E_1} + \frac{1}{E_i - E_2} \right) \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned}&\simeq \frac{2\mathcal{B}}{\hbar} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{1}{\omega - \tilde{\omega}} - \frac{1}{\omega + \tilde{\omega}} \right) \\ &\simeq \frac{4\mathcal{B}}{\hbar} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \frac{\tilde{\omega}}{\omega^2 - \tilde{\omega}^2},\end{aligned}\quad (4.28)$$

onde

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}_\ell^I + \mathbf{k}_\ell^{II} - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \quad (4.29)$$

$$\mathcal{B} = \sum_{\mathbf{q}} \mathcal{A}(\mathbf{k}_\ell^I, \mathbf{k}_\ell^{II}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}). \quad (4.30)$$

Nessa abordagem, pode-se perceber que no denominador da equação (4.28), o valor para ω não pode ser igual ao valor da frequência do fônon $\tilde{\omega}$, pois, nesse caso, o valor da matriz de transição irá divergir. Esse comportamento é devido ao fato de o método ser implementado para um sistema fechado, não sendo possível inserir o termo de amortecimento. Esse termo é responsável por levar em conta o tempo de vida do fônon no material.

Dessa forma, os valores de ω_1 e ω_2 não podem ser os valores, ω_s e ω_a , das frequências Stokes e anti-Stokes ressonantes, ou seja, os valores que correspondem a fótons espalhados por fônons reais do material.

4.2 Cálculo da Função de Onda para a Geração de Pares SaS

Para realizarmos os cálculos para a geração de pares SaS pelo método de função de onda do fóton, trataremos o processo por meio da teoria de espalhamento e em seguida efetuaremos o processo de segunda quantização.

Partindo da equação (3.38), devemos trabalhar o termo fonte. Para isso consideraremos um meio ativo de volume V_S , composto de moléculas tendo somente um modo de vibração com frequência de ressonância ω_0 . Além disso, consideraremos que o volume V_S está imerso em um outro meio linear de volume infinito de mesmo índice de refração

n , onde suas frequências de vibração estão longe da frequência ω_0 , isso para evitarmos reflexões internas.

Quando uma molécula está sujeita a um campo elétrico externo, sua nuvem eletrônica se desloca com relação aos núcleos, produzindo um dipolo elétrico induzido \mathbf{p} , que em primeira ordem é proporcional ao campo elétrico, isto é, $\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}$.² Porém, a polarizabilidade α depende da amplitude de vibração Q no modo considerado, isto é,

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{d\alpha}{dQ} \right|_0 Q + \dots, \quad (4.31)$$

onde a derivada é calculada na configuração de equilíbrio $Q = 0$. Portanto, oscilações dos núcleos em torno da configuração de equilíbrio produzirão oscilações na polarizabilidade da molécula. Assim, o termo de flutuação da polarização elétrica é dado por

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = N \epsilon_0 \alpha' Q(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_\ell(\mathbf{r}, t), \quad (4.32)$$

onde

$$\alpha' = \left. \frac{d\alpha}{dQ} \right|_0, \quad (4.33)$$

e N é o número de moléculas por unidade de volume. Logo, como α' não depende da frequência, a polarização elétrica responde diretamente ao campo elétrico $\mathbf{E}_\ell(\mathbf{r}, t)$.

De agora em diante, vamos considerar as moléculas como osciladores harmônicos quânticos amortecidos, com frequência de ressonância ω_0 e o meio como um campo molecular [34]. Para levarmos o amortecimento em conta, consideraremos que as moléculas interagem com um reservatório fictício de osciladores harmônicos, com um amplo espectro de frequências e uma alta densidade de modos de frequência ω_j . Assumimos que os osciladores do reservatório não interagem entre si e que a aproximação de Markov é válida; isso é, a energia perdida pela molécula para o reservatório nunca retorna e que a interação reservatório-molécula não possui memória. Existem modelos mais robustos para o tratamento, porém o modelo adotado, além de possuir solução exata e gerar resultados compatíveis com os experimentos realizados, descreve corretamente a perda de energia de um oscilador harmônico para outros graus de liberdade vibracionais do seu ambiente, assim como para campos eletromagnéticos [35, 36].

O hamiltoniano desse sistema composto é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{res}} + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (4.34)$$

onde

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \right) \quad (4.35)$$

² $[\alpha] = [\mathbf{p}]/([\epsilon_0][\mathbf{E}]) = \text{C} \cdot \text{m}/(\text{F}/\text{m} \cdot \text{V}/\text{m}) = \text{C} \cdot \text{m}^3/(\text{F} \cdot \text{V}) = \text{m}^3$.

é o hamiltoniano dos osciladores moleculares,

$$\hat{H}_{\text{res}} = \frac{1}{2} \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \left[\omega_j \left(\hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{j\mathbf{q}} + \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right) \right] \quad (4.36)$$

é o hamiltoniano dos osciladores do reservatório, e

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \sum_j \left(\zeta_{j\mathbf{q}\mathbf{q}'}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}'} + \zeta_{j\mathbf{q}\mathbf{q}'} \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}'}^\dagger \right) \quad (4.37)$$

é o hamiltoniano de interação na aproximação de onda girante, com constante de acoplamento $\zeta_{j\mathbf{q}\mathbf{q}'}$ entre o modo espacial \mathbf{q}' do campo molecular e dos modos espaciais \mathbf{q} com frequência ω_j do reservatório de osciladores. Podemos assumir, sem problemas, que a interação de cada molécula com o reservatório é local, ou seja, cada molécula interage somente com o oscilador mais próximo. Nesse caso, $\zeta_{j\mathbf{q}\mathbf{q}'} = \zeta_j \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$, e

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \sum_j \left(\zeta_j^* \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}'} + \zeta_j \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}'}^\dagger \right) \\ &= \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \left(\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \right). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Com o hamiltoniano em mãos devemos resolver a equação de Heisenberg para obtermos o operador $\hat{b}(t)$ na representação de Heisenberg e, assim, obtermos o operador de amplitude de vibração molecular $\hat{Q}(\mathbf{r}, t)$, que é escrito, em termos de operadores de criação e destruição, como

$$\hat{Q}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\tilde{\omega}}} \sum_{\mathbf{q}} \left[\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger(t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad (4.39)$$

onde M é a massa total de osciladores moleculares.

A solução para $\hat{b}(t)$ é obtida adotando a aproximação de Weisskopf-Wigner (veja apêndice B) e é dada por [35, 36]

$$\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) = \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} + \hat{L}_{\mathbf{q}}(t), \quad (4.40)$$

onde $\hat{b}_{\mathbf{q}} = \hat{b}_{\mathbf{q}}(0)$ é independente de t , ou seja, é o operador de Schrödinger, $\tilde{\omega}$ é a frequência de ressonância observada na presença de amortecimento, com um pequeno desvio de ω_0 , γ é a constante de decaimento e

$$\hat{L}_{\mathbf{q}}(t) = \sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}}^S \frac{e^{-i\omega_j t} - e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \quad (4.41)$$

é um operador de Langevin, com média zero, que garante que a relação de comutação dos operadores, $[\hat{b}_{\mathbf{q}}(t), \hat{b}_{\mathbf{q}'}^\dagger(t)] = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$, seja satisfeita para qualquer t . Agora, devemos substituir a solução para o operador $\hat{b}_{\mathbf{q}}(t)$ na equação de $\hat{Q}(\mathbf{r}, t)$ para termos a expressão dependente do tempo para o operador deslocamento.

$$\hat{Q}(\mathbf{r}, t) = q_0 \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left[\hat{L}_{\mathbf{q}}(t) + \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \left[\hat{L}_{\mathbf{q}}^\dagger(t) + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger e^{i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\} \quad (4.42)$$

A partir da equação (3.14), podemos escrever a equação para o campo elétrico no interior da matéria, em função da função de onda do "fóton vestido", $\bar{\Psi}$ [18],

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} (\bar{\Psi} + \bar{\Psi}^*), \quad (4.43)$$

onde

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + i\hat{\sigma} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (4.44)$$

Realizando agora o processo de segunda quantização, podemos escrever $\hat{\Psi} = \hat{\Psi}_- + \hat{\Psi}_+$ em termos da sua expansão em ondas planas e em termos de operadores de criação e destruição de fótons nos seus respectivos modos

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad (4.45)$$

onde $h = \pm$ representa o estado de helicidade, V_Q é o volume de quantização, $\omega = u|\mathbf{k}|$, $u = c/n$ é a velocidade da luz no meio e $\hat{a}_{\mathbf{k}h}$ é o operador de Schrödinger de destruição do modo de onda plana correspondente. Usando (4.44) podemos escrever o operador campo elétrico $\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}_+ + \hat{\mathbf{E}}_-$ como

$$\hat{\mathbf{E}}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \text{h.c.} \quad (4.46)$$

Para escrever o termo de fonte (3.39), precisamos escrever $\tilde{\mathbf{P}}$ utilizando as expressões do campo elétrico e do operador deslocamento. Assim, a partir da equação (4.32) e usando (4.46) e (4.39) teremos:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}_h(\mathbf{r}, t) &= A\sqrt{\omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \left\{ \left[\hat{L}_{\mathbf{q}}(t) + \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right. \\ &\quad \left. + \left[\hat{L}_{\mathbf{q}}^\dagger(t) + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger e^{i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\} + \text{h.c.} \\ &= A\sqrt{\omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \left\{ e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{e^{-i(\omega+\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{v}_{\mathbf{q}}) e^{-i(\omega+\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] \right. \\ &\quad \left. + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \frac{e^{-i(\omega-\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{q}}^\dagger) e^{-i(\omega-\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \right] \right\} + \text{c.h.}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

onde

$$\hat{v}_{\mathbf{q}} = \sum_j \frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \quad (4.48)$$

e

$$A = \frac{iN\epsilon_0\alpha'\hbar}{2\sqrt{\epsilon V_Q M \tilde{\omega}}}. \quad (4.49)$$

De (3.39) observa-se que temos que tomar as derivadas do termo $\tilde{\mathbf{P}}_h(\mathbf{r}, t)$, assim,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{P}}_h(\mathbf{r}, t) = & -iA\sqrt{\omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \left\{ e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{(\omega + \omega_j) e^{-i(\omega+\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \right. \right. \\ & + (\hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{v}_{\mathbf{q}})(\omega + \tilde{\omega} - i\gamma/2) e^{-i(\omega+\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \left. \right] \\ & + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \frac{(\omega - \omega_j) e^{-i(\omega-\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \right. \\ & + (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{q}}^\dagger)(\omega - \tilde{\omega} - i\gamma/2) e^{-i(\omega-\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \left. \right] \left. \right\} \\ & + \text{c.h.} \end{aligned} \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathbf{P}}_h(\mathbf{r}, t) = & A\sqrt{\omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \left\{ e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{(\omega + \omega_j)^2 e^{-i(\omega+\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \right. \right. \\ & + (\hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{v}_{\mathbf{q}})(\omega + \tilde{\omega} - i\gamma/2)^2 e^{-i(\omega+\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \left. \right] \\ & + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \frac{(\omega - \omega_j)^2 e^{-i(\omega-\omega_j)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \right. \\ & + (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{q}}^\dagger)(\omega - \tilde{\omega} - i\gamma/2)^2 e^{-i(\omega-\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} \left. \right] \left. \right\} \\ & + \text{c.h.} \end{aligned} \quad (4.51)$$

Com as derivadas em mãos, podemos agora escrever o termo de fonte (3.39). De acordo com o que foi falado na seção 3.1, podemos escrever nossa função de onda do fóton apenas com os termos de frequência positiva, pois ela é um sinal analítico complexo. Dessa forma, escreveremos o termo de fonte consistentemente com esse fato, assim teremos

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, t) = & C \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega} \left[\sum_j \frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \omega+\omega_j}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{v}_{\mathbf{q}}) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \Omega_a} \right. \\ & \left. + \sum_j \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \omega-\omega_j}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{q}}^\dagger) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \Omega_s} \right], \end{aligned} \quad (4.52)$$

onde $C = iN\alpha'\mu_0\epsilon_0\hbar/(2n\sqrt{2M\tilde{\omega}V_Q})$, $\Omega_a = \omega + \tilde{\omega} - i\gamma/2$, $\Omega_s = \omega - \tilde{\omega} - i\gamma/2$ e

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}, \Omega} = \Omega^2 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \Omega t)} \sum_h \hat{a}_{\mathbf{k}h} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + i \frac{C}{\Omega} \hat{\sigma} \mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right). \quad (4.53)$$

Para calcularmos a geração de pares SaS utilizaremos o recurso da teoria do espalhamento, onde usaremos a função de Green diádica, pois queremos levar todas as polarizações em consideração [37]. Assumindo que um fóton do laser interage com o meio temos

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) = \hat{\Psi}_\ell(\mathbf{r}, t) + \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t), \quad (4.54)$$

onde $\hat{\Psi}_\ell(\mathbf{r}, t)$ corresponde ao fóton do laser. O fóton espalhado é representado por

$$\hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t) = \int_{V_S} d\mathbf{r}' \int_0^t dt' \bar{\bar{G}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \cdot \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}', t'), \quad (4.55)$$

onde $\bar{\bar{G}}$ é a função de Green diádica retardada [38]. Como estamos usando a aproximação de dipolo elétrico e observando no campo distante, é natural usar também a função de Green correspondente [37, 38], tomando apenas o termo que decai com $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$

$$\begin{aligned} \bar{\bar{G}}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \frac{1}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(t - t' - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/u) (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \\ &\simeq \frac{1}{4\pi r} \delta(t - t' - r/u + \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'/u) (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \\ &\simeq \frac{1}{4\pi r} \delta[t' - (t - r/u + \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'/u)] (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \\ &\simeq \frac{1}{4\pi r} \delta[t' - (t_r + \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'/u)] (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (4.56)$$

onde $r = |\mathbf{r}|$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$, $r' \ll r$ e $t_r = t - r/u$.

Ao substituirmos a função de Green e o termo de fonte em (4.55), teremos os vetores de polarização de (4.53) multiplicados pela diáda $(\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}})$, onde $\bar{\bar{I}}$ é a identidade, assim

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} - (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.57a)$$

$$(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}) \cdot (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.57b)$$

onde $\mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp$ é a projeção de $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}$ no plano normal a $\hat{\mathbf{r}}$. Observe que $\mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp$ não é normalizado. Os vetores de polarização $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}$ podem sempre ser escritos em termos de vetores de uma base de polarização linear $\hat{\mathbf{e}}_p, \hat{\mathbf{e}}_t$, como mostra a figura 10.

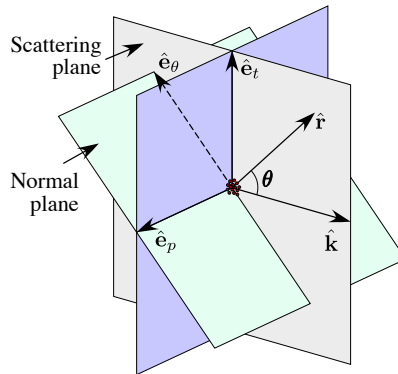


Figura 10 – Geometria do espalhamento. $\hat{\mathbf{k}}$ indica a direção de propagação do laser, $\hat{\mathbf{r}}$ indica a direção de observação e $\hat{\mathbf{e}}_p, \hat{\mathbf{e}}_t$ and $\hat{\mathbf{e}}_\theta$ são vetores de polarização linear.

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} = \alpha_h \hat{\mathbf{e}}_p + \beta_h \hat{\mathbf{e}}_t, \quad (4.58)$$

assim

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp = \alpha_h \hat{\mathbf{e}}_p + \beta_h \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta = A(\theta) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.59)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_p, \hat{\mathbf{e}}_\theta$ formam uma base no plano normal, θ é o angulo entre \mathbf{r} e \mathbf{k} e $A(\theta) = (|\alpha_h|^2 + |\beta_h|^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$. $A(\theta)$ é independente de h , pois $|\alpha_+| = |\alpha_-|$ e $|\beta_+| = |\beta_-|$. Dessa forma, $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp$ é um vetor de polarização unitário ortogonal a \mathbf{r} .

Substituindo (4.56) e (4.52) em (4.55) teremos integrais de um delta de Dirac na variável t' , logo os termos que serão afetados pela integração serão os termos exponenciais que estão contidos na expressão de $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega}$. Assim, teremos as seguintes substituições:

$$(\omega + \omega_j) t' \rightarrow (\omega + \omega_j) t_r + \frac{1}{u} (\omega + \omega_j) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}' \equiv \omega_j^+ t_r + \mathbf{k}_j^+ \cdot \mathbf{r}', \quad (4.60)$$

$$(\omega - \omega_j) t' \rightarrow (\omega - \omega_j) t_r + \frac{1}{u} (\omega - \omega_j) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}' \equiv \omega_j^- t_r + \mathbf{k}_j^- \cdot \mathbf{r}', \quad (4.61)$$

$$\Omega_a t' \rightarrow \Omega_a t_r + \frac{1}{u} \Omega_a \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}' \equiv \Omega_a t_r + \mathbf{q}_a \cdot \mathbf{r}', \quad (4.62)$$

$$\Omega_s t' \rightarrow \Omega_s t_r + \frac{1}{u} \Omega_s \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}' \equiv \Omega_s t_r + \mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}'. \quad (4.63)$$

onde $\omega_j^+ = \omega + \omega_j$, $\omega_j^- = \omega - \omega_j$, $\mathbf{k}_j^+ = (\omega + \omega_j) \hat{\mathbf{r}}/u$ e $\mathbf{k}_j^- = (\omega - \omega_j) \hat{\mathbf{r}}/u$.

Realizando as substituições, o termo $\hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t)$ será escrito como

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t) = \frac{C}{4\pi r} \int_{V_S} d\mathbf{r}' \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega} \left[\sum_j \frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_j^++\mathbf{q},\omega_j^+}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{v}_{\mathbf{q}}) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_a+\mathbf{q},\Omega_a} \right. \\ \left. + \sum_j \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_j^+-\mathbf{q},\omega_j^-}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{q}}^\dagger) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_s-\mathbf{q},\Omega_s} \right]. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Supondo que V_S é suficientemente grande para aproximarmos as integrais em r' por $\int_{V_S} e^{i[(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}']} d\mathbf{r}' = V_S \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ ficaremos com

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t) = D \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega} \left[\sum_j \frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{k}_j^+-\mathbf{k}} \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\omega_j^+}^\perp}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{k}_a-\mathbf{k}} - \hat{v}_{\mathbf{k}_a-\mathbf{k}}) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega_a}^\perp \right. \\ \left. + \sum_j \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{k}-\mathbf{k}_j^-}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\omega_j^-}^\perp}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} + (\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_s}^\dagger - \hat{v}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_s}^\dagger) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega_s}^\perp \right], \end{aligned} \quad (4.65)$$

onde $D = CV_S/(2\pi)$, $\mathbf{k}_a = (\omega + \tilde{\omega}) \hat{\mathbf{r}}/u$, $\mathbf{k}_s = (\omega - \tilde{\omega}) \hat{\mathbf{r}}/u$ e

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega}^\perp(\mathbf{r}, t) = A(\theta) \frac{\Omega^2}{r} e^{-i\Omega t_r} \sum_h \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.66)$$

onde usamos a identidade $i\hat{\sigma}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}^\perp) = \hat{\mathbf{e}}^\perp$.

Com o operador do estado de um fóton em mãos devemos agora utilizar a regra de extração descrita na referência [29]. Assim, é necessária a introdução de um estado inicial para o sistema. Considerando o estado inicial descrito pela matriz densidade $\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\text{em}} \otimes \hat{\rho}_{\text{m}}$,

onde a parte eletromagnética é dada por $\hat{\rho}_{\text{em}} = |\psi_{\text{em}}\rangle \langle \psi_{\text{em}}|$ com $|\psi_{\text{em}}\rangle = |1_{\mathbf{k}_{\ell\tau}}, 1_{\mathbf{k}'_{\ell\tau'}}\rangle$, ou seja, um estado com dois fótons do laser onde um está no modo $\mathbf{k}_{\ell\tau}$ e o outro no modo $\mathbf{k}'_{\ell\tau'}$, ambos com a mesma frequência ω_{ℓ} , não necessariamente no mesmo estado de helicidade e todos os outros modos são vácuo. O estado do meio é dado por $\hat{\rho}_{\text{med}} = \hat{\rho}_{\text{mol}} \otimes \hat{\rho}_{\text{res}}$, onde $\hat{\rho}_{\text{mol}}$ e $\hat{\rho}_{\text{res}}$ correspondem aos estados molecular e do reservatório, respectivamente. O processo é tido como paramétrico, isto é, o estado do meio não é alterado pelo processo de espalhamento. Assim, podemos escrever o operador função de onda de dois fótons utilizando a regra de extração

$$\Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{S} \langle 0 | \text{Tr} \hat{\rho}_{\text{m}} \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_2, t) | \psi_{\text{em}} \rangle, \quad (4.67)$$

onde $|0\rangle$ é o estado de vácuo eletromagnético e \hat{S} é o operador simetrização. Os estados referentes ao meio, este estando em equilíbrio térmico, são

$$\hat{\rho}_{\text{mol}} = (1 - e^{-\tilde{\eta}}) \sum_{\mathbf{q}} \sum_n e^{-\tilde{\eta} n_{\mathbf{q}}} |n_{\mathbf{q}}\rangle \langle n_{\mathbf{q}}|, \quad (4.68)$$

onde $\tilde{\eta} = \hbar\tilde{\omega}/(k_{\text{B}}T)$, k_{B} é a constante de Boltzmann, $n_{\mathbf{q}}$ é o número de fônons no modo \mathbf{q} e

$$\hat{\rho}_{\text{res}} = \sum_j (1 - e^{-\eta_j}) \sum_{\mathbf{q}} \sum_{n_j} e^{-\eta_j n_{j\mathbf{q}}} |n_{j\mathbf{q}}\rangle \langle n_{j\mathbf{q}}|, \quad (4.69)$$

onde $\eta_j = \hbar\omega_j/(k_{\text{B}}T)$.

Ao aplicarmos os operadores função de onda no estado inicial teremos termos eletromagnéticos do tipo $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega}^{\perp}(\mathbf{r}_1, t) \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega'}^{\perp}(\mathbf{r}_2, t)$. Assim, teremos as seguintes relações com os operadores de destruição presentes nos operadores $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k},\Omega}^{\perp}(\mathbf{r}, t)$

$$\langle 0 | \sum_{h_1, h_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 h_1} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_1 h_1}^{\perp} \hat{a}_{\mathbf{k}_2 h_2} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_2 h_2}^{\perp} | \psi_{\text{em}} \rangle = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_{\ell}} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_{\ell}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_{\ell\tau}}^{\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_{\ell\tau'}}^{\perp} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_{\ell}} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_{\ell}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_{\ell\tau'}}^{\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_{\ell\tau}}^{\perp}. \quad (4.70)$$

Para tratarmos os termos do meio consideraremos que, em temperatura ambiente, a quantidade de fônons presentes, dada por $\mathcal{N} = (e^{\tilde{\eta}} - 1)^{-1}$, é bem pequena. Dessa maneira podemos aproximar o estado do meio por $\hat{\rho}_{\text{mol}} = |0_{\text{v}}\rangle \langle 0_{\text{v}}|$, onde $|0_{\text{v}}\rangle$ é o estado de vácuo vibracional. Considerando que o meio está em equilíbrio térmico com o reservatório, podemos também aproximar seu estado como o estado de vácuo. Teremos então termos onde há o produto dos operadores de criação e destruição para cada parte do sistema. Como o processo é paramétrico, ou seja, o estado do meio não se altera, somente os termos do tipo $\hat{b}\hat{b}^{\dagger}$ serão capazes de acoplar os estados. Assim, teremos

$$\langle 0_{\text{v}} | \hat{c}_{j_1 \mathbf{q}_1} \hat{c}_{j_2 \mathbf{q}_2}^{\dagger} | 0_{\text{v}} \rangle = \delta_{j_1, j_2} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}, \quad (4.71)$$

$$\langle 0_{\text{v}} | \hat{b}_{\mathbf{q}_1} \hat{b}_{\mathbf{q}_2}^{\dagger} | 0_{\text{v}} \rangle = \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}, \quad (4.72)$$

$$\langle 0_{\text{v}} | \hat{v}_{\mathbf{q}_1} \hat{v}_{\mathbf{q}_2}^{\dagger} | 0_{\text{v}} \rangle = \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}. \quad (4.73)$$

Escrevendo a equação (4.67) com os termos relevantes, temos

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{S} \langle 0 | D^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \omega \left[\sum_{j_1, j_2} \frac{\zeta_{j_1} \zeta_{j_2}^* \hat{c}_{j_1 \mathbf{k}_1^+ - \mathbf{k}_1} \hat{c}_{j_2 \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_j}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_1, \omega_j^+}^\perp \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_2, \omega_{j_2}^-}^\perp}{(\omega_{j_1} - \tilde{\omega} + i\gamma/2)(\omega_{j_2} - \tilde{\omega} + i\gamma/2)} \right. \\ \left. + \hat{b}_{\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_1} \hat{b}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_s}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_1, \Omega^a}^\perp \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_2, \Omega^s}^\perp + \hat{v}_{\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_1} \hat{v}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_s}^\dagger \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_1, \Omega^a}^\perp \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}_2, \Omega^s}^\perp \right] |\psi_i\rangle. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Utilizando as relações (4.70)-(4.73) e escrevendo a equação somente com os δ 's, deixando momentaneamente de lado os termos contidos em $\hat{\mathbf{F}}^\perp$, teremos

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = D^2 \omega \hat{S} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left[\sum_{j_1, j_2} \frac{\zeta_{j_1} \zeta_{j_2}^* \delta_{\mathbf{k}_1^+ - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_j} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_\ell} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_\ell}}{(\omega_{j_1} - \tilde{\omega} + i\gamma/2)(\omega_{j_2} - \tilde{\omega} + i\gamma/2)} \right. \\ \left. + 2\delta_{\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_s} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_\ell} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_\ell} \right]. \end{aligned} \quad (4.75)$$

Somando em \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 e j_2 teremos

$$\begin{aligned} \Psi_{sc}^{(2)} = D^2 \omega_\ell \hat{S}' \left[\sum_j \frac{|\zeta_j|^2 \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_j^+}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_j^-}^\perp}{(\omega_j - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} \delta_{\mathbf{k}_j^+ + \mathbf{k}_j^-, \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell} \right. \\ \left. + 2 e^{-\gamma t} \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_a}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_s}^\perp \delta_{\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell} \right], \end{aligned} \quad (4.76)$$

onde o operador \hat{S}' simetriza Ψ_{sc} com respeito a $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ e $\mathbf{k}_\ell \mathcal{T}, \mathbf{k}'_\ell \mathcal{T}'$, $\omega_j^+ = \omega_\ell + \omega_j$, $\omega_j^- = \omega_\ell - \omega_j$, $\omega_a = \omega_\ell + \tilde{\omega}$, $\omega_s = \omega_\ell - \tilde{\omega}$,

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \Omega}^\perp(\mathbf{r}, t) = A(\theta) \frac{\Omega^2}{r} e^{-i\Omega t r} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \mathcal{T}}, \quad (4.77)$$

e θ é o ângulo entre \mathbf{r} e \mathbf{k}_ℓ .

O primeiro termo da equação (4.76) é uma lorentziana com pico em $\omega_j = \tilde{\omega}$ e largura $\gamma/2$. Isso nos mostra que o valor da integral é dominado pelo valor $\tilde{\omega}$, assim, podemos realizar a aproximação $\omega_j \approx \tilde{\omega}$ e no geral, $\gamma \ll \tilde{\omega} \ll \omega_\ell$. Dessa maneira podemos substituir ω_j^+ por ω_a e ω_j^- por ω_s . O delta presente fixa $\hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{\mathbf{r}}_2 + (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)\omega_j/\omega_\ell = \hat{\mathbf{k}}_\ell + \hat{\mathbf{k}}'_\ell$, então podemos substituí-lo por $\delta_{\hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{k}}_\ell + \hat{\mathbf{k}}'_\ell}$. Podemos ainda trocar a somatória por uma integral da quantidade de modos $\nu(\omega)$ do reservatório entre ω e $\omega + d\omega$, assim, teremos

$$\sum_j \frac{|\zeta_j|^2 \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_j^+}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_j^-}^\perp}{(\omega_j - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} \rightarrow \int_0^\infty \frac{|\zeta(\omega)|^2 \nu(\omega) \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega^+}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega^-}^\perp}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} d\omega, \quad (4.78)$$

onde $\omega^+ = \omega_\ell + \omega$ e $\omega^- = \omega_\ell - \omega$.

Na integral acima, o termo $|\zeta(\omega)|^2 \nu(\omega)$ varia lentamente com ω . Como o termo na integral possui um pico em $\tilde{\omega}$, o produto será significativo somente em $\omega = \tilde{\omega}$. Escrevendo

a integral explicitamente, fazendo a aproximação descrita e estendendo o limite inferior para $-\infty$ teremos

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{|\zeta(\omega)|^2 \nu(\omega) \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega^+}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega^-}^\perp}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} d\omega \\ & \rightarrow A(\theta_1) A(\theta_2) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell \tau'}^\perp e^{i\omega_\ell t_{12}} |\zeta(\tilde{\omega})|^2 \nu(\tilde{\omega}) \frac{\omega_a^2 \omega_s^2}{r_1 r_2} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega e^{i\omega(r_1 - r_2)/u}}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

A integral acima pode ser resolvida analiticamente e resulta em

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega e^{i\omega(r_1 - r_2)/u}}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} = \frac{\gamma}{2\pi} e^{-\frac{\gamma}{2}|\delta t|} e^{i\tilde{\omega}\delta t}, \quad (4.80)$$

onde $\delta t = r_1 - r_2/u$. Por definição o termo $|\zeta(\tilde{\omega})|^2 \nu(\tilde{\omega}) = 2\pi/\gamma$, logo

$$\begin{aligned} & A(\theta_1) A(\theta_2) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell \tau'}^\perp e^{i\omega_\ell t_{12}} |\zeta(\tilde{\omega})|^2 \nu(\tilde{\omega}) \frac{\omega_a^2 \omega_s^2}{r_1 r_2} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega e^{i\omega(r_1 - r_2)/u}}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} \\ & = A(\theta_1) A(\theta_2) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell \tau'}^\perp \frac{\omega_a^2 \omega_s^2}{r_1 r_2} e^{-\frac{\gamma}{2}\delta t} e^{i\omega_\ell(r_1 + r_2)/u} e^{i\tilde{\omega}(r_1 - r_2)/u} \\ & = A(\theta_1) A(\theta_2) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell \tau'}^\perp \frac{\omega_a^2 \omega_s^2}{r_1 r_2} e^{-\frac{\gamma}{2}\delta t} e^{i(\omega_\ell + \tilde{\omega})r_1/u} e^{i(\omega_\ell - \tilde{\omega})r_2/u} \\ & = A(\theta_1) A(\theta_2) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell \tau'}^\perp \frac{\omega_a^2 \omega_s^2}{r_1 r_2} e^{-\frac{\gamma}{2}\delta t} e^{i\omega_a r_1/u} e^{i\omega_s r_2/u} \\ & = e^{-\frac{\gamma}{2}\delta t} \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_a}^\perp(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_s}^\perp(\mathbf{r}_2, t). \end{aligned} \quad (4.81)$$

Voltando à equação (4.76), podemos escrever a função de onda para o campo espalhado

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{sc}}^{(2)} & = D^2 \omega_\ell \hat{S}' \left[e^{-\frac{\gamma}{2}\delta t} \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_a}^\perp(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_s}^\perp(\mathbf{r}_2, t) \delta_{\hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{k}}_\ell + \hat{\mathbf{k}}'_\ell} \right. \\ & \quad \left. + 2 e^{-\gamma t} \mathbf{F}_{\mathbf{k}_\ell, \omega_a}^\perp \mathbf{F}_{\mathbf{k}'_\ell, \omega_s}^\perp \delta_{\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell} \right]. \end{aligned} \quad (4.82)$$

Estamos interessados no regime estacionário, isto é, no regime onde $t \gg 1/\gamma$ logo desprezaremos o segundo termo da equação (4.82) logo teremos a função de onda dos dois fótons espalhados

$$\Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = e^{-\gamma \delta t/2} \hat{S}' \left[\Psi_{\omega_a}(\mathbf{r}_1, t) \Psi_{\omega_s}(\mathbf{r}_2, t) \right] \delta_{\hat{\mathbf{k}}_\ell + \hat{\mathbf{k}}'_\ell, \hat{\mathbf{r}}_1 + \hat{\mathbf{r}}_2}, \quad (4.83)$$

onde $\Psi_{\omega_a}(\mathbf{r}_1, t)$ e $\Psi_{\omega_s}(\mathbf{r}_2, t)$ possuem expressões semelhantes a funções de onda de um fóton emitidos por dipolos elétricos localizados na origem, oscilando com frequências ω_a e ω_s , respectivamente [39],

$$\Psi_{\omega}^{(d)}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{2\epsilon_0} \left[\frac{\mu_0}{4\pi} p A(\theta) \frac{\omega^2}{r} e^{-i\omega t_r} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell \tau}^\perp \right], \quad (4.84)$$

com os momentos de dipolo p dados por

$$p = \frac{4\pi D\sqrt{\omega_\ell}}{\mu_0\sqrt{2\epsilon_0}} = \frac{\hbar NV_s\alpha'}{2n} \sqrt{\frac{\epsilon_0\omega_\ell}{M\tilde{\omega}V_Q}}. \quad (4.85)$$

Vale lembrar que o resultado acima é válido somente na aproximação de campo distante. No regime de campo próximo a abordagem é muito mais complexa como mostrado em [40]. Embora a função de onda de dois fótons espalhada esteja escrita como um produto de duas funções, o delta de Kronecker presente impõe uma relação direta com o perfil do laser. Assim, o perfil de detecção de coincidência dos pares SaS segue o perfil do laser incidido, como foi observado no trabalho [10].

Os vetores de polarização presentes em Ψ_a e Ψ_s são projeções dos vetores de polarização do laser nos planos normais a \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , logo se os fótons do laser possuem polarização aproximadamente iguais, assim também serão os fótons espalhados, como verificado em [17].

O termo $e^{-\gamma\delta t}$, presente em $\Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, leva ao decaimento da probabilidade de detecção dos pares SaS quando um atraso é colocado em um dos braços de detecção. Isso se dá, pois é um termo que depende do tempo de vida do fônon presente no material, que é $1/\gamma$ e foi medido em vários experimentos. O decaimento exponencial é consequência do espectro Lorentziano dos pares SaS e valida a aproximação de Weisskopf-Wigner utilizada.

4.3 Função de Onda de Pares SaS no Domínio de Frequência

Na seção anterior calculamos a função de onda de dois fótons para os pares SaS no domínio temporal, onde foi possível observar a sua dependência angular com o laser e sua dependência com a polarização. Nessa seção realizaremos os cálculos no espaço de frequências, onde consideraremos os fótons como pulsos que podem ser atrasados um em relação ao outro. Isso nos permitirá fazer um análise de experimentos de contagem de coincidência.

Partindo da equação (3.31) temos

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - i\sigma \nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right).$$

Escrevendo as funções Ψ e a polarização \mathbf{P} em termos da sua transformada de Fourier, teremos suas expressões no domínio de frequência dadas por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (4.86)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (4.87)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}, \omega)$ e $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ são nulas para $\omega < 0$.

Combinando as equações (3.31), (4.86) e (4.87) teremos

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \Psi(\mathbf{r}, \omega) = -\sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left[\frac{\omega^2}{c} \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) + \omega \hat{\sigma} \nabla \times \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \right]. \quad (4.88)$$

Podemos escrever a polarização $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ como $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \chi(\omega) \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega)$, onde $\chi \epsilon_0 \mathbf{E}$ é a resposta do meio na mesma frequência do campo incidente e $\tilde{\mathbf{P}}$ representa qualquer contribuição residual de \mathbf{P} . Assim, utilizando as equações de Maxwell teremos

$$\nabla \times \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = i\chi(\omega) \epsilon_0 \omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) + \nabla \times \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.89)$$

Logo, utilizando as equações anteriores teremos

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} n^2(\omega) \Psi(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{f}(\mathbf{r}, \omega), \quad (4.90)$$

onde $n(\omega) = \sqrt{1 + \chi(\omega)}$ é o índice de refração e

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \omega^2 \left[\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{c}{\omega} \hat{\sigma} \nabla \times \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) \right] \quad (4.91)$$

é o termo de fonte escrito no domínio de frequência.

Para realizarmos os cálculos seguiremos as mesmas condições colocadas no início da seção 4.2, porém, no caso presente, o índice de refração dependerá da frequência, $n(\omega)$, pois assim poderemos levar em conta a relação de dispersão do meio. Escreveremos também o dipolo elétrico induzido pelo campo como $\mathbf{p}(t) = \epsilon_0 \alpha(t) \mathbf{E}_\omega(t)$, onde $\alpha(t)$ é a polarizabilidade da molécula. Em primeira ordem, $\alpha(t)$ depende do deslocamento $Q_{\tilde{\omega}}(t)$ do núcleo da posição de equilíbrio e é escrito como

$$\alpha(t) = \alpha_\omega + \alpha' Q_{\tilde{\omega}}(t), \quad (4.92)$$

onde $\alpha' = d\alpha/dQ$ é calculado na posição de equilíbrio ($Q = 0$).

Assumiremos que α' é independente de ω na extensão de frequências eletromagnéticas consideradas no processo. Logo, para um campo elétrico composto de um valor de frequência, teremos $\mathbf{p}(t) = \alpha_\omega \mathbf{E}_\omega(t) + \alpha' Q_{\tilde{\omega}}(t) \mathbf{E}_\omega(t)$. Na realidade tanto $Q(t)$ quanto $\mathbf{E}(t)$ possuem larguras de linha diferente de zero, então, levando em conta as aproximações, podemos escrever

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) = N \epsilon_0 \alpha' \int_0^\infty d\omega' Q(\mathbf{r}, \omega') \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega - \omega'), \quad (4.93)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume.

Seguindo os mesmos passos da seção 4.2 trataremos as moléculas como osciladores harmônicos quânticos amortecidos e, assim, poderemos encontrar a expressão para o operador $Q(\mathbf{r}, \omega)$ e escrever $\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega)$, ou seja, no domínio de frequência.

Pela solução da equação de Heisenberg feita na seção anterior temos a solução para o operador $\hat{b}(t)$ que é dada por

$$\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) = \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t} + \hat{L}_{\mathbf{q}}(t), \quad (4.94)$$

com

$$\hat{L}_{\mathbf{q}}(t) = \sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{e^{-i\omega_j t} - e^{-i(\tilde{\omega}-i\gamma/2)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2}. \quad (4.95)$$

Nesse ponto do trabalho estamos interessados nos termos de regime estacionário, portanto os termos transientes, ou seja, os termos que dependem de $e^{-\gamma t/2}$, serão desconsiderados. Isso pode ser feito por uma substituição de variáveis temporais $t' = t - t_0$, com $t_0 \gg 1/\gamma$. Assim o operador no regime estacionário será dado por

$$\hat{b}_{\mathbf{q}}(t') = \sum_j \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{e^{-i\omega_j(t'+t_0)}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2}. \quad (4.96)$$

Substituindo a equação (4.96) na equação para o operador Q

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} \sum_{\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right), \quad (4.97)$$

teremos

$$\begin{aligned} \hat{Q}(\mathbf{r}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \hat{Q}(\mathbf{r}, t') e^{i\omega t'} \\ &= C_Q \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_j) e^{-i\omega_j t_0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger \delta(\omega + \omega_j) e^{i\omega_j t_0} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \right], \end{aligned} \quad (4.98)$$

onde $C_Q = 2\pi\sqrt{\hbar/(2M\omega_0)}$.

Podemos escrever, no domínio de frequência, o campo elétrico do fóton no meio em termos da função de onda do "fóton vestido" $\bar{\Psi}$ como [18]

$$\mathbf{E} = \frac{(\bar{\Psi} + \bar{\Psi}^*)}{\sqrt{2\epsilon}}$$

onde

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}, \omega) = \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + i\hat{\sigma} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.99)$$

Assim, como fizemos na seção 4.2 podemos expandir $\bar{\Psi}(\mathbf{r}, t)$ em termos de autofunções de energia e convertê-lo em um operador de campo escrito nas suas componentes de helicidade positiva e negativa $\hat{\Psi} = \hat{\Psi}_+ + \hat{\Psi}_-$, onde

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)}. \quad (4.100)$$

e $h = +, -$ é a componente a helicidade. No domínio de frequência teremos

$$\hat{\Psi}_h(\mathbf{r}, \omega) = 2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}). \quad (4.101)$$

Utilizando as equações (4.99) e (4.101) podemos escrever o operador campo elétrico em suas componente de helicidade positiva e negativa $\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}_+ + \hat{\mathbf{E}}_-$, onde

$$\hat{\mathbf{E}}_h(\mathbf{r}, \omega) = 2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_{\mathbf{k}}V_Q}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) + \text{c.h.} \quad (4.102)$$

Com as expressões do campo elétrico e do operador \hat{Q} em mãos podemos calcular o operador $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega)$. Assim teremos

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) &= C_P \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \int_0^{\infty} d\omega' \delta(\omega - \omega' - \omega_{\mathbf{k}}) \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \delta(\omega' - \omega_j) + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \delta(\omega' + \omega_j) \right] \\ &= C_P \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right] \end{aligned} \quad (4.103)$$

Assim, podemos escrever o termo de fonte a partir da expressão (4.91) com

$$\begin{aligned} \nabla \times \tilde{\mathbf{P}} &= iC_P \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) (\mathbf{k} + \mathbf{q}) \right. \\ &\left. + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) (\mathbf{k} - \mathbf{q}) \right] \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \end{aligned} \quad (4.104)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega) &= C_f \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \omega^2 \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k} + \mathbf{q}}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right. \\ &\left. + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k} - \mathbf{q}}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned} \quad (4.105)$$

Dessa forma, como na seção anterior, realizaremos o cálculo da função de onda espalhada utilizando o formalismo de funções de Green diádicas. Com o termo de fonte já calculado poderemos resolver a equação (4.90). Escrevendo a função de onda teremos

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\Psi}_{\text{in}}(\mathbf{r}, \omega) + \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (4.106)$$

onde $\hat{\Psi}_{\text{in}}(\mathbf{r}, \omega)$ corresponde à função de onda do fóton incidente. O operador função de onda do fóton espalhado é dado por

$$\hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{V_S} d\mathbf{r}' \bar{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \cdot \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (4.107)$$

onde [38]

$$\bar{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^{i\omega|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/u(\omega)}}{4\pi r} (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \quad (4.108)$$

é a função de Green retardada apropriada, referente à equação (4.90) na aproximação de campo distante, $u(\omega)$ é a velocidade da luz no meio em função da frequência, $r = |\mathbf{r}|$ e $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$. Realizando a aproximação feita na seção anterior teremos $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'$, assim,

$$\bar{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^{i\omega r/u(\omega)}}{4\pi r} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}'} (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.109)$$

onde

$$\mathbf{k}_1 = \frac{\omega}{u(\omega)} \hat{\mathbf{r}} = n(\omega) \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{r}}. \quad (4.110)$$

Escrevendo o campo espalhado (4.107) temos

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega) = & C_f \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \int_{V_S} d\mathbf{r}' \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \frac{e^{i\omega r/u(\omega)}}{4\pi r} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \omega^2 \\ & \times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}'}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k} + \mathbf{q}}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right. \\ & \left. + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_j t_0} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}'}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k} - \mathbf{q}}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned} \quad (4.111)$$

Supondo que V_S é grande o suficiente, podemos aproximar as integrais em \mathbf{r}' por deltas da seguinte maneira

$$\int_{V_S} d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}'} = V_S \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1, -\mathbf{q}}, \quad (4.112)$$

$$\int_{V_S} d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}'} = V_S \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1, \mathbf{q}}. \quad (4.113)$$

Dessa maneira, somando em \mathbf{q} teremos

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega) = & C_f \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \frac{e^{i\omega r/u(\omega)}}{4\pi r} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \omega^2 \\ & \times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} e^{-i\omega_j t_0}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k}_1}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right. \\ & \left. + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{k}-\mathbf{k}_1}^\dagger e^{i\omega_j t_0}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + ic\hat{\sigma} \frac{\mathbf{k}_1}{\omega} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{I} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned} \quad (4.114)$$

Da definição (4.110) obtemos

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega) &= C_f \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_j \int_{V_S} d\mathbf{r}' \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \frac{e^{i\omega r/u(\omega)}}{4\pi r} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \omega^2 \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} e^{-i\omega_j t_0}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + i\hat{\sigma}n(\omega)\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega - \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right. \\ &\left. + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{k}-\mathbf{k}_1}^\dagger e^{i\omega_j t_0}}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \left(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} + i\hat{\sigma}n(\omega)\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \right) (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \delta(\omega + \omega_j - \omega_{\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned} \quad (4.115)$$

Para resolvermos as operações dos vetores de polarização pela díada proveniente da função de Green, faremos o mesmo procedimento da seção anterior, onde teremos

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} - (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp = A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.116a)$$

$$(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}) \cdot (\bar{\bar{I}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}h}^\perp = \hat{\mathbf{r}} \times A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp, \quad (4.116b)$$

com

$$A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sqrt{|\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot \hat{\mathbf{e}}_p|^2 + |\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h} \cdot \hat{\mathbf{e}}_t|^2 (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2}. \quad (4.117)$$

Substituindo na equação (4.115) e utilizando a propriedade $i\hat{\sigma}\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp = \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp$ chegaremos à expressão final do operador função de onda de um fóton para o campo espalhado

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}, \omega) &= C_\psi \sum_{\mathbf{k}} \sum_h \sum_j \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}h} \\ &\times \left[\frac{\zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} e^{-i\omega_j t_0} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} + \omega_j)}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2} + \frac{\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{k}-\mathbf{k}_1}^\dagger e^{i\omega_j t_0} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_j)}{\omega_j - \tilde{\omega} - i\gamma/2} \right] \\ &\times [1 + n(\omega)] A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{r} e^{i\omega r/u(\omega)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp. \end{aligned} \quad (4.118)$$

Para obtermos a função de onda de dois fótons, usaremos a regra de extração [29]

$$\Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) = \langle 0 | \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}_1, \omega_1) \hat{\Psi}_{\text{sc}}(\mathbf{r}_2, \omega_2) | \psi \rangle, \quad (4.119)$$

onde $|\psi\rangle$ é o estado de dois fótons incidentes e $|0\rangle$ é o estado de vácuo eletromagnético. Na Eq. (4.119), para que tenhamos a função correta, $\Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ deve ser simetrizado com relação a $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ e ω_1, ω_2 . O estado de dois fótons incidente é um par de fótons propagando ao longo das direções especificadas por $\hat{\mathbf{k}}_\ell$ e $\hat{\mathbf{k}}'_\ell$ com polarizações lineares $\hat{\mathbf{e}}_s$ e $\hat{\mathbf{e}}_{s'}$, e pode ser escrito como

$$\iint_{-\infty}^{\infty} d\omega_\ell d\omega'_\ell e^{i(\omega_\ell - \omega'_\ell)\tau/2} g(\omega_\ell) g(\omega'_\ell) |\mathbf{k}_{\ell s}, \mathbf{k}'_{\ell s'}\rangle, \quad (4.120)$$

onde $\mathbf{k}_\ell = n(\omega_\ell)\omega_\ell \hat{\mathbf{k}}_\ell / c$ e $g(\omega)$ é o espectro dos pulsos incidentes. O fator $\exp[i(\omega_\ell - \omega'_\ell)\tau/2]$ leva em consideração um atraso temporal τ inserido entre os dois pulsos.

Como vimos anteriormente o processo SaS é um processo paramétrico, logo os estados vibracionais inicial e final do material são iguais. Levando em conta o estado inicial como o estado de vácuo de fônons $|0_v\rangle$, o que é razoável quando as energias do primeiro estado excitado estão bem abaixo de $k_B T$, podemos escrever a função de onda de dois fótons como

$$\begin{aligned} \Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= D \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{h, h'} \sum_{j, j'} \int_0^\infty d\omega_\ell d\omega'_\ell \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}'}}} e^{-i(\omega_j - \omega_{j'})t_0} \\ &\times \langle 0 | \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{a}_{\mathbf{k}'h'} | \psi \rangle \langle 0_v | \hat{c}_{j, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}} \hat{c}_{j', \mathbf{k}' - \mathbf{k}_2}^\dagger | 0_v \rangle e^{i(\omega_\ell - \omega'_\ell)\tau/2} g(\omega_\ell) g(\omega'_\ell) \\ &\times [1 + n(\omega_1)][1 + n(\omega_2)] A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_2) \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{r_1 r_2} e^{i\omega_1 r_1 / u(\omega_1)} e^{i\omega_2 r_2 / u(\omega_2)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'h'}^\perp \\ &\times \frac{\zeta_j \zeta_{j'}^* \delta(\omega_1 - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_j) \delta(\omega_2 - \omega_{\mathbf{k}'} + \omega_{j'})}{(\omega_j - \tilde{\omega} + i\gamma/2)(\omega_{j'} - \tilde{\omega} - i\gamma/2)}, \end{aligned} \quad (4.121)$$

onde $D = |C_\Psi|^2$, $n_1 = n(\omega_1)$, $n_2 = n(\omega_2)$, $k_1 = |\mathbf{k}_1| = n_1 \omega_1 / c$, e $k_2 = |\mathbf{k}_2| = n_2 \omega_2 / c$.

Ao realizarmos a atuação dos dois operadores nos estados iniciais, várias combinações de termos de operadores \hat{a} , \hat{a}^\dagger , \hat{c} e \hat{c}^\dagger são geradas. Entretanto, como o processo é paramétrico e estamos acoplando o estado inicial de dois fótons com o estado de vácuo, somente os termos do tipo $\hat{c}\hat{c}^\dagger$ e $\hat{a}\hat{a}$ gerarão termos não nulos.

Pelas relações de comutação

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}h}, \hat{a}_{\mathbf{k}'h'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{h, h'} \quad (4.122)$$

$$[\hat{c}_{j\mathbf{q}}, \hat{c}_{j'\mathbf{q}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{j, j'} \quad (4.123)$$

teremos as relações para os brakets na expressão (4.121)

$$\langle 0_v | \hat{c}_{j_1 \mathbf{q}_1} \hat{c}_{j_2 \mathbf{q}_2}^\dagger | 0_v \rangle = \delta_{j_1, j_2} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}, \quad (4.124)$$

$$\sum_{h, h'} \langle 0 | \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp \hat{a}_{\mathbf{k}'h'} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'h'}^\perp | \psi_{em} \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}_\ell, \mathbf{k}'_\ell} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell s}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell s'}^\perp + \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_\ell} \delta_{\mathbf{k}'_\ell, \mathbf{k}_\ell} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell s'}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell s}^\perp. \quad (4.125)$$

Somando em j e j' e realizando o mesmo procedimento em (4.121) adotado nas equações (4.78-4.79) teremos

$$\begin{aligned} \Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= D \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{h, h'} |\zeta(\tilde{\omega})|^2 \nu(\tilde{\omega}) \int_0^\infty d\omega d\omega_\ell d\omega'_\ell \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}'}}} \\ &\times \langle 0 | \hat{a}_{\mathbf{k}h} \hat{a}_{\mathbf{k}'h'} | \psi \rangle e^{i(\omega_\ell - \omega'_\ell)\tau/2} g(\omega_\ell) g(\omega'_\ell) \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{k}_2} \\ &\times [1 + n(\omega_1)][1 + n(\omega_2)] A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) A_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_2) \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{r_1 r_2} e^{i\omega_1 r_1 / u(\omega_1)} e^{i\omega_2 r_2 / u(\omega_2)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}h}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'h'}^\perp \\ &\times \frac{\delta(\omega_1 - \omega_{\mathbf{k}} - \omega) \delta(\omega_2 - \omega_{\mathbf{k}'} + \omega)}{|\omega - \tilde{\omega} + i\gamma/2|^2}. \end{aligned} \quad (4.126)$$

Agora, substituindo a relação (4.125), somando em \mathbf{k}, \mathbf{k}' , e h' e levando em conta que $\nu(\tilde{\omega})|\zeta(\tilde{\omega})|^2 = \gamma/2\pi$ teremos

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= D \iiint_0^\infty d\omega d\omega_\ell d\omega'_\ell \sqrt{\frac{\omega_\ell \omega'_\ell}{\epsilon(\omega_\ell)\epsilon(\omega'_\ell)}} e^{i(\omega_\ell - \omega'_\ell)\tau/2} g(\omega_\ell) g(\omega'_\ell) \\ &\times [1 + n(\omega_1)][1 + n(\omega_2)] A_{\mathbf{k}_\ell}(\mathbf{r}_1) A_{\mathbf{k}'_\ell}(\mathbf{r}_2) \frac{\omega_1^2}{r_1} \frac{\omega_2^2}{r_2} e^{i\omega_1 r_1/u(\omega_1)} e^{i\omega_2 r_2/u(\omega_2)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell s}^\perp \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell s'}^\perp \\ &\times \frac{\gamma \delta(\omega_1 - \omega_{\mathbf{k}} - \omega) \delta(\omega_2 - \omega_{\mathbf{k}'} + \omega)}{2\pi|\omega - \tilde{\omega} + i\gamma/2|^2} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_\ell - \mathbf{k}'_\ell}, \end{aligned} \quad (4.127)$$

onde os deltas de Dirac e de Kronecker garantem a conservação de energia e momento, respectivamente.

Para realizarmos a integral devemos especificar o espectro $g(\omega)$ do pulsos incidentes. Consideraremos pulsos com perfil Gaussiano dado por

$$g(\omega_\ell) = (\pi W^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-(\omega_\ell - \omega_c)^2/2W^2}, \quad (4.128)$$

onde a largura de banda W do pulso é estreita o suficiente para realizar a aproximação $\sqrt{\omega_\ell \omega'_\ell}/\sqrt{\epsilon(\omega_\ell)\epsilon(\omega'_\ell)} \simeq \omega_c/n^2(\omega_c)$. Assim, realizando as integrais em ω_ℓ e ω'_ℓ , podemos escrever a expressão final para a função de onda de dois fótons

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= D \frac{\omega_c}{n_c^2} I(\omega_1, \omega_2, \tau) \\ &\times [1 + n(\omega_1)] A_{\mathbf{k}_\ell}(\mathbf{r}_1) \frac{\omega_1^2}{r_1} e^{in(\omega_1)\omega_1 r_1/c} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell}^\perp \\ &\times [1 + n(\omega_2)] A_{\mathbf{k}'_\ell}(\mathbf{r}_2) \frac{\omega_2^2}{r_2} e^{in(\omega_2)\omega_2 r_2/c} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell}^\perp \\ &\times \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell}, \end{aligned} \quad (4.129)$$

com

$$I(\omega_1, \omega_2, \tau) = \frac{\gamma}{2\pi} e^{i(\omega_1 - \omega_2)\tau/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega_1 - \omega) g(\omega_2 + \omega)}{(\omega - \tilde{\omega})^2 + \gamma^2/4} e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (4.130)$$

Percebe-se que a integral acima é uma transformada de Fourier. Assim, pelo teorema da convolução podemos dizer que a transformada de Fourier de um produto de funções é igual à convolução das transformadas de Fourier das funções. Dessa forma

$$I(\omega_1, \omega_2, \tau) = e^{i(\omega_1 - \omega_2)\tau/2} [\Gamma_v(\tau) * \Gamma_\ell(\tau)], \quad (4.131)$$

onde

$$\Gamma_v(\tau) = e^{-i\tilde{\omega}\tau} e^{-\gamma|\tau|/2}, \quad (4.132)$$

é a função correlação de amplitude para o fônon, e

$$\Gamma_\ell(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_1 - \omega) g(\omega_2 + \omega) e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (4.133)$$

A função de correlação Γ_v na equação 4.132 é simétrica em τ como consequência da aproximação de caso estacionário feita na equação 4.96. Entretanto, como o estado inicial de fônon é vácuo, a simetria em τ é não física, pois o fônon não pode decair antes de ter sido criado. Isso pode ser resolvido modificando Γ_v como

$$\Gamma_v(\tau) \rightarrow e^{-i\tilde{\omega}\tau} e^{-\gamma\tau/2} \Theta(\tau), \quad (4.134)$$

onde $\Theta(\tau)$ é a função degrau. Dessa forma, utilizando a equação (4.134) na equação (4.131), chegamos a uma expressão fisicamente correta dada por

$$I(\omega_1, \omega_2, \tau) = \frac{e^{-\bar{\omega}^2/W^2}}{2W\sqrt{\pi}} F(\delta\omega, \tau), \quad (4.135)$$

onde $\delta\omega = \tilde{\omega} - (\omega_1 - \omega_2)/2$, $\bar{\omega} = \omega_c - (\omega_1 + \omega_2)/2$,

$$F(\delta\omega, \tau) = e^{-(W\tau)^2/4} e^{(\gamma/2W - W\tau/2 + i\delta\omega/W)^2} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\gamma}{2W} - \frac{W\tau}{2} + i\frac{\delta\omega}{W}\right), \quad (4.136)$$

e erfc é a função erro complementar dada por $1 - \operatorname{erf}(x)$.

Assim temos a expressão para a função de onda de dois fótons no domínio de frequência. No próximo capítulo abordaremos discussões das situações de espalhamento e suas implicações.

5 Resultados e Discussões

5.1 Casamento de Fase

Podemos fazer a análise do casamento de fase dado pela conservação do momento para acharmos os ângulos de propagação dos fótons espalhados. Note que $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell$, isto é, $n(\omega_1)\omega_1\hat{\mathbf{r}}_1 + n(\omega_2)\omega_2\hat{\mathbf{r}}_2 = n(\omega_\ell)\omega_\ell\hat{\mathbf{k}}_\ell + n(\omega'_\ell)\omega'_\ell\hat{\mathbf{k}}'_\ell$. Considerando o caso mais simples $\hat{\mathbf{k}}_\ell = \hat{\mathbf{k}}'_\ell$ e pulsos com banda estreita ($\omega_\ell \approx \omega'_\ell \approx \omega_c$), podemos ver que as expressões devem ser simultaneamente

$$n(\omega_1)\omega_1 \cos \theta_1 + n(\omega_2)\omega_2 \cos \theta_2 - 2n(\omega_c)\omega_c = 0, \quad (5.1)$$

$$n(\omega_1)\omega_1 \sin \theta_1 - n(\omega_2)\omega_2 \sin \theta_2 = 0. \quad (5.2)$$

Logo, os fótons propagam com ângulos θ_1 e θ_2 , em direções transversais opostas, definindo cones ao redor da direção de propagação do laser incidente. Pôde-se observar que à medida que a largura de banda do laser se torna maior o padrão de propagação em cones é destruído. Na figura 11 pode-se ver a solução numérica das equações para 1000 eventos de coincidência onde os pares são representados por pontos azuis e vermelhos.

O cálculo foi feito para o caso particular do diamante onde se incidem pulsos de laser centrados em 633 nm. A figura superior corresponde a pulsos de largura de banda desprezível, ou seja, laser monocromático, sendo evidente a presença do padrão de propagação em cones. Na figura inferior, por outro lado, vê-se que o padrão de cones foi destruído, apresentando um apanhado de propagação dos pares aparentemente aleatórios. Isso se deu pois, nesse caso, foi modelada uma situação experimental típica onde a largura de banda do laser é finita, com valores de 105cm^{-1} FWHM (0.14ps FWHM), focado por uma objetiva de microscópio com abertura numérica de 0.2.

Os cálculos numéricos foram realizados no software MathematicaTM, onde foi criada uma simulação da incidência de um laser com os parâmetros descritos acima em uma amostra de diamante e os pares de fótons detectados por um par de detectores após espalhados pelo material.

5.2 Experimentos de Pump-and-Probe

Ao obtermos a função de onda de dois fótons para os pares SaS argumentamos que deveria ainda ser realizada a simetria da função de onda com respeito às posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e às frequências ω_1 e ω_2 . Entretanto, para experimentos de detecção de coincidência, geralmente são posicionados filtros de polarização e frequência em frente aos detectores

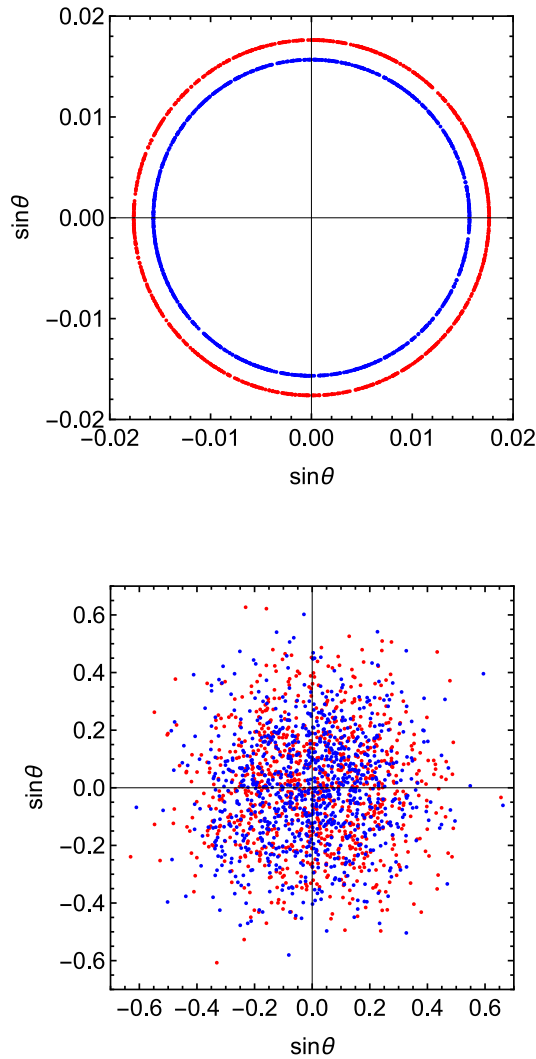


Figura 11 – Solução numérica das equações (5.1) e (5.2) para 1000 eventos de coincidência (pares azuis e vermelhos), referentes a uma amostra de diamante bombeada por pulsos de laser centrados em 633nm. O gráfico superior, onde o padrão de cone é claramente visto, corresponde a pulsos de laser colimados de largura de banda desprezível. O gráfico inferior corresponde a pulsos de laser com largura de banda de 105cm^{-1} FWHM (0.14ps FWHM), focado por uma objetiva de microscópio com abertura numérica de 0.2, mostrando a destruição do padrão de cones.

localizados nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Com isso as probabilidades de detecção não possuem a mesma simetria da função de onda.

Consideremos um experimento onde os pulsos do laser possuem polarizações ortogonais e os campos espalhados somente podem ser detectados nas posições \mathbf{r}_1 com frequência ω_1 e em \mathbf{r}_2 com frequência ω_2 , respectivamente. Portanto somente um dos dois termos do lado direito de (4.135) será detectado enquanto o outro será absorvido pelos filtros. Dessa forma a probabilidade de detecção de um par de fótons com frequências ω_1 e ω_2 em função do atraso entre os dois pulsos de laser δt é proporcional a $|F(\delta\omega, \delta t)|^2$.

Pode-se analisar a função $|F(\delta\omega, \delta t)|^2$ gerando gráficos normalizados de seus valores para larguras de pulso $W = 10\gamma$ em função de $W\delta t$ para diferentes valores do parâmetro de detuning $\Delta = \delta\omega/W$, como mostrado na figura 12.

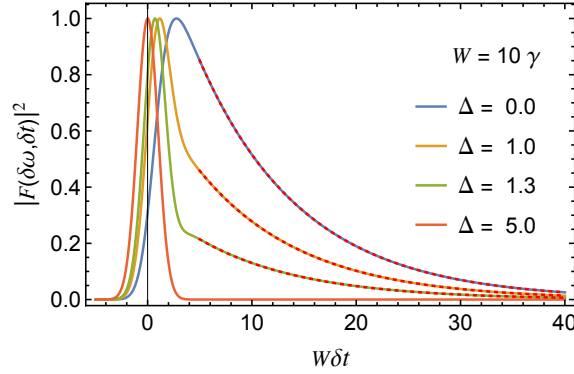


Figura 12 – Gráfico da densidade de energia do par SaS normalizada em função do atraso relativo entre os dois pulsos de laser $W\delta t$, para $W = 10\gamma$ e diferentes valores de $\Delta = \delta\omega/\delta t$. As linhas pontilhadas correspondem ao decaimento exponencial do fônon $\exp(-\gamma\delta t)$.

Observa-se que após a sobreposição dos pulsos de laser se tornar considerável (em $W\delta t \approx 5$), as curvas verde, amarela e azul podem ser ajustadas por um decaimento exponencial $\exp(-\gamma\delta t)$, representado pelas linhas vermelhas pontilhadas. As probabilidades relativas iniciais são dadas por $|F(W\Delta, 5/W)|^2 = 0.850, 0.458, 0.214$ para $\Delta = 0, 1.0, 1.3$, respectivamente.

Em $\Delta = 0$ o primeiro pulso de laser excita a rede do material e é espalhado um fóton Stokes, com frequência menor que a do laser, criando um fônon no material com probabilidade máxima. Em seguida esse mesmo fônon pode ser destruído pelo segundo pulso de laser, com atraso relativo ao primeiro pulso de δt , espalhando assim um fóton anti-Stokes, com frequência maior que a do laser. Esse segundo evento ocorre com uma probabilidade proporcional a uma exponencial decrescente, devido ao processo de decaimento interno do fônon. Tal decaimento é causado por interações na rede do material como, por exemplo, colisões com outros tipos de excitação do meio.

No outro extremo, ou seja, quando temos um detuning alto ($\Delta = 5$), o processo de espalhamento do par de fótons acontece somente quando os pulsos de laser incidentes estão sobrepostos, ou seja, com $\delta t = 0$. Nesse caso não se pode afirmar que um fônon foi de fato criado no material. Nesse trabalho nos referimos a tal processo como espalhamento SaS Virtual, ao contrário do caso descrito anteriormente onde chamamos de espalhamento SaS real. Ambos os casos foram confirmados experimentalmente [17], como mostrado na figura 8 e teoricamente [8] com abordagens completamente distintas. No primeiro caso, como discutido anteriormente, o ajuste da curva foi realizado por meio de cálculos fenomenológicos, enquanto que no segundo caso foram utilizados cálculos de sistemas

quânticos abertos, por meio da técnica de equação mestra.

Esse tipo de experimento nos permite avaliar o tempo de vida do fônon sendo de grande valia para análise de estados vibracionais em matéria condensada e, ainda, se torna uma possível ferramenta para a criação de memória quântica em estado sólido [11, 12, 13, 14, 15].

5.3 Espectro conjunto da função de onda de dois fótons

Com a função de onda de dois fótons $\Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ em mãos podemos realizar uma análise do espectro conjunto, no caso em que $\delta t = 0$, ou seja, os pulsos de laser incidentes estão completamente sobrepostos. Nesse caso a investigação será em cima do efeito SaS virtual. Para tal assumiremos um regime de dispersão fraco onde o espectro da função de onda em 4.135 será dominada pelo termo $I(\omega_1, \omega_2, 0)$.

Nessa situação observa-se que dois casos limites são possíveis. No primeiro caso temos $W/\gamma \rightarrow \infty$, que é relativo à situação onde a amostra é bombeada por um pulso ultra curto com baixa taxa de decaimento do fônon, onde teremos a expressão

$$I(\omega_1, \omega_2, 0) \propto e^{-(\omega_{aS}-\omega_1)^2/2W^2} e^{-(\omega_2-\omega_S)^2/2W^2}. \quad (5.3)$$

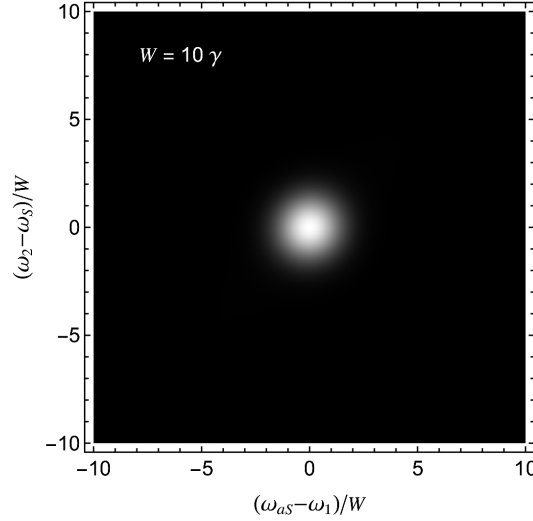
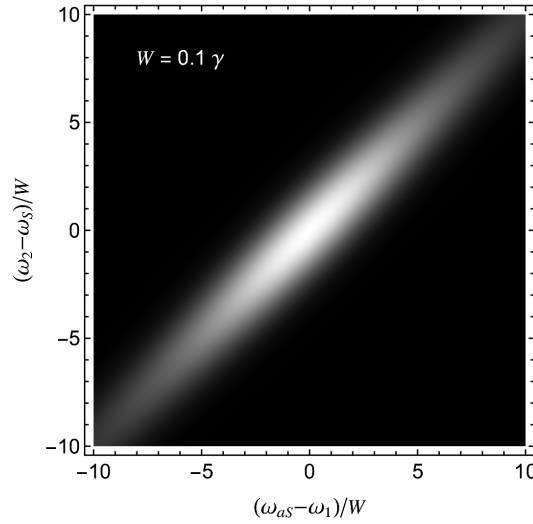
O segundo caso pode ser obtido na situação onde $W/\gamma \rightarrow 0$, que corresponde a amostra bombeada por um laser monocromático, onde obtemos a expressão

$$I(\omega_1, \omega_2, 0) \propto \frac{\delta(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_c)}{(\omega_1 - \omega_{aS} - \omega_2 + \omega_S)^2 + \gamma^2}. \quad (5.4)$$

Em ambos os casos foram gerados gráficos do espectro conjunto da função $\Psi_{\text{sc}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ com valores de $W = 10\gamma$ e $W = 0.1\gamma$ simulando, assim, os dois casos extremos descritos. As figuras 13 e 14 abaixo representam os dois casos descritos.

As figuras são gaussianas onde os eixos x e y correspondem às frequências dos fótons espalhados com frequências maior que o pico Raman Stokes (indicado por ω_S) e menor que o pico Raman anti-Stokes (indicado por ω_{aS}), respectivamente. Temos ainda que levar em consideração que, como os valores dos eixos estão divididos pelo valor de W , temos uma diferença de escala entre os gráficos. A gaussiana da figura 14 possui tamanho real muito menor que o da figura 13.

Na figura 13 observamos o caso limite $W/\gamma \rightarrow \infty$. Nesse caso vemos pela expressão (5.3) que o espectro é formado por um produto de funções. Assim, ao selecionarmos um valor para o fóton Stokes espalhado não conseguimos obter um único valor para o fóton anti-Stokes correspondente, pois a gaussiana possui uma simetria de rotação ao redor do valor central.


 Figura 13 – Espectro conjunto de $\Psi_{sc}^{(2)}$ para $W = 10\gamma$

 Figura 14 – Espectro conjunto de $\Psi_{sc}^{(2)}$ para $W = 0.1\gamma$

Na figura 14 é mostrado o outro caso limite $W/\gamma \rightarrow 0$. Nesse caso a expressão (5.4) nos mostra que o espectro é uma função não separável, ou seja, não é o produto de duas funções independentes. Dessa forma vemos pela figura que, ao selecionarmos uma frequência para o fóton Stokes espalhado, podemos afirmar com relativa certeza qual a frequência do fóton anti-Stokes correspondente ao par. Na figura vemos o caso onde $W = 0.1\gamma$, porém ao extrapolarmos para $W = 0$ a gaussiana que ainda possui uma largura deverá ser uma reta. Assim, como a função de onda de dois fótons $\Psi_{sc}^{(2)}$ descreve um estado puro de dois fótons podemos afirmar que existe emaranhamento em frequências.

Tais características são esperadas, pois no caso do laser pulsado o pulso possui todo espectro de frequências fazendo com que a frequência do fóton gerador do par não possa ser completamente determinada. Assim não é possível que haja emaranhamento

significativo. No outro caso como o laser é monocromático a frequência é completamente determinada, logo podemos saber com exatidão qual o par gerado.

Embora observemos emaranhamento no caso extremo $W/\gamma \rightarrow 0$, a sua avaliação experimental é de difícil execução, pois para produzirmos pares de fótons com um laser monocromático é necessária uma fonte de grande potência, não sendo de fácil aquisição para os laboratórios. Nos casos analisados experimentalmente utiliza-se um laser pulsado da ordem de 0.14ps gerando uma potência média suficiente para a geração efetiva dos pares.

5.4 Função de onda de dois fótons no domínio temporal

Neste trabalho realizamos os cálculos para a função de onda de dois fótons nos domínios temporal e de frequência. Sabendo que um domínio corresponde à transformada de Fourier do outro devemos encontrar a função de onda de dois fótons no domínio temporal a partir da expressão no domínio de frequência. Para isso devemos realizar algumas aproximações na equação (4.129).

Nas equações (5.3) e (5.4) podemos observar que temos picos nas frequências $\omega_1 = \omega_{aS}$ e $\omega_2 = \omega_S$. Dessa forma podemos aproximar os índices de refração $n_1 \approx n_{aS} = n(\omega_{aS})$ e $n_2 \approx n_S = n(\omega_S)$ em (4.129).

No geral, podemos escrever $\Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t_1, t_2)$ como a transformada de Fourier dupla de $\Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)$. Entretanto, como mostrado na referência [29], a função de onda de dois tempos é equivalente a uma função de onda de um tempo com a diferença de tempo $t_1 - t_2$ compensada pela diferença no tempos de propagação da amostra para as posições de detecção \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Assim,

$$\begin{aligned} \Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &= \frac{1}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) \\ &\times e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Realizando a aproximação discutida temos

$$\begin{aligned} \Psi_{sc}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &= F e^{-\gamma|n_{aS}r_1 - n_S r_2|/2c} \\ &\times \Psi_{aS}^{(\text{dip})}(\mathbf{r}_1, t) \Psi_S^{(\text{dip})}(\mathbf{r}_2, t) \\ &\times \delta_{\mathbf{k}_{aS} + \mathbf{k}_S, \mathbf{k}_\ell + \mathbf{k}'_\ell}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde $F = D\omega_c \omega_S^2 \omega_{aS}^2 (1 + n_S)(1 + n_{aS})/n_c^2$, $\mathbf{k}_{aS} = n_{aS}\omega_{aS}\hat{\mathbf{r}}_1/c$, $\mathbf{k}_S = n_S\omega_S\hat{\mathbf{r}}_2/c$,

$$\Psi_{aS}^{(\text{dip})}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{A(\mathbf{r}_1)}{r_1} e^{-(t-\tau_1)^2 W^2/2} e^{-i\omega_{aS}(t-\tau_1)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_\ell}^{\perp 1}, \quad (5.7)$$

$$\Psi_S^{(\text{dip})}(\mathbf{r}_2, t) = \frac{A(\mathbf{r}_2)}{r_2} e^{-(t-\tau_2)^2 W^2/2} e^{-i\omega_S(t-\tau_2)} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'_\ell}^{\perp 2}, \quad (5.8)$$

$\tau_1 = n_{aS}r_1/c$, e $\tau_2 = n_Sr_2/c$.

Pode-se identificar as funções $\Psi_{aS}^{(\text{dip})}$ e $\Psi_S^{(\text{dip})}$ como funções de onda de um fóton correspondentes a fontes de dipolos pulsados com frequências centradas ω_{aS} and ω_S , respectivamente. Assim podemos relacionar com as expressões obtidas na seção 4.2.

6 Conclusão e Perspectivas

O espalhamento SaS proposto por Klyshko, presente no espalhamento Raman, tem sido observado e medido em experimentos. Uma descrição teórica baseada em mecânica quântica perturbativa foi proposta e observou-se a sua analogia à supercondutividade e a teoria BCS. Entretanto, tal tratamento não elucidou com grande clareza todos os fenômenos e características de tal espalhamento.

Analisando os resultados obtidos experimentalmente, este trabalho teve como objetivo a descrição do processo SaS a partir de um formalismo paralelo, formalismo esse denominado função de onda do fóton. Esse formalismo é baseado na ideia de se escrever uma função de onda para o fóton que descreva completamente suas características e propriedades, contrariando a grande máxima de que não se pode escrever uma função de onda para o fóton no domínio de posição.

A partir do tratamento pudemos obter teoricamente grande parte das características observadas nos experimentos realizados, assim como desenvolvemos uma base teórica para a análise e cálculo de outras propriedades dos pares.

Primeiramente calculamos, a partir da técnica proposta por Saldanha e Monken, a função de onda de dois fótons para o espalhamento SaS no domínio temporal. O resultado nos mostra que a luz espalhada possui um perfil de emissão igual a de um dipolo oscilante. Nesse ponto do trabalho, foi possível observar que o tratamento realmente gera a função de onda de um par com frequências semelhantes aos fótons Stokes e anti-Stokes, como observados no fenômeno.

Em seguida calculamos a função de onda de dois fótons no domínio de frequência que nos permitiu analisar algumas características da emissão dos pares. Observou-se que a análise do casamento de fase no processo de espalhamento gerou, a partir de simulação computacional, o resultado observado nos experimentos realizados. Foi mostrado que, para o laser de incidência monocromático, um padrão de cones é obtido. Em contrapartida, um perfil de espalhamento de cones foi destruído, a medida que tornamos o laser incidente pulsado com uma largura de banda finita de 105cm^{-1} .

Realizando a aplicação para experimentos de pump-probe foi observado que o tratamento utilizado assim como o resultado replica as curvas características de decaimento da população de fônons gerada na amostra. Isso permite utilizar o tratamento para análise do tempo de vida de fônons em toda a gama de materiais.

Ao se analisar o espectro conjunto dos pares de fótons espalhados pode-se obter informações sobre emaranhamento em frequência nos pares. Observou-se que para lasers

de excitação monocromáticos é possível observar algum grau de emaranhamento em frequência. Por outro lado a incidência de luz pulsada destrói o emaranhamento. Esse resultado mostra que a teoria obtida condiz com o previsto pois para termos uma luz incidente pulsada todo o espectros de frequências deve ser considerado fazendo com que não seja possível saber com certeza qual frequência foi a geradora de pares, ao contrário do laser monocromático que possui somente uma frequência bem definida.

Por fim tendo em vista que a função de onda no domínio temporal é a transformada de Fourier da função de onda no domínio de frequência, deve ser possível obter uma a partir da outra. Mostramos que junto com algumas aproximações é possível aplicar a transformada de Fourier na função de onda obtida no domínio de frequências e obter-se a função de onda no domínio temporal.

Para trabalhos posteriores alguns elementos ainda precisam ser obtidos. Inicialmente um estudo sobre o emaranhamento em polarização deve ser feito, tendo em vista que os experimentos realizados observaram correlações entre a polarização do laser de excitação e a polarização dos pares emitidos, porém não foi possível concluir se, se trata de uma mistura estatística ou uma superposição de estados de polarização.

Outro ponto a ser levado em conta é que, na medida da intensidade dos pares, observa-se um gráfico simétrico onde as contagens estão presentes somente entre os picos Raman característicos do material. Para valores maiores que o pico, o processo SaS virtual não é observado. Esse fenômeno não pode ser obtido pelo tratamento atual e requer estudos futuros.

Finalmente conclui-se que o tratamento do espalhamento SaS pelo formalismo de função de onda do fóton, reproduz grande parte das características observadas experimentalmente e fornece uma robusta ferramenta para obtenção de futuras propriedades do fenômeno em questão.

Referências

- [1] Raman, Chandrasekhara Venkata: *A new radiation*. Indian Journal of physics, 2:387–398, 1928.
- [2] Boyd, Robert W: *Nonlinear optics*. Elsevier, 3rd edição, 2008.
- [3] Long, Derek Albert e DA Long: *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, volume 8. Wiley Chichester, 2002.
- [4] Patterson, James Deane e Bernard C Bailey: *Solid-state physics: introduction to the theory*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [5] Eisberg, Robert e Robert Resnick: *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 1979.
- [6] Jorio, Ado, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito e Gene Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] Klyshko, D N: *Correlation between the Stokes and anti-Stokes components in inelastic scattering of light*. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(6):755–760, jun 1977. <https://doi.org/10.1070%2Fqe1977v007n06abeh012890>.
- [8] Saraiva, André, Filomeno S de Aguiar Júnior, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Carlos H Monken, Marcelo F Santos, Belita Koiller e Ado Jorio: *Photonic counterparts of Cooper pairs*. Physical review letters, 119(19):193603, 2017.
- [9] Kasperczyk, Mark, Ado Jorio, Elke Neu, Patrick Maletinsky e Lukas Novotny: *Stokes–anti-Stokes correlations in diamond*. Opt. Lett., 40(10):2393–2396, May 2015. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-40-10-2393>.
- [10] Júnior, Filomeno S. de Aguiar, André Saraiva, Marcelo F. Santos, Belita Koiller, Reinaldo de Melo e Souza, Arthur Patrocínio Pena, Raigna A. Silva, Carlos H. Monken e Ado Jorio: *Stokes–anti-Stokes correlated photon properties akin to photonic Cooper pairs*. Phys. Rev. B, 99:100503, Mar 2019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.100503>.
- [11] Reim, KF, J Nunn, VO Lorenz, BJ Sussman, KC Lee, NK Langford, D Jaksch e IA Walmsley: *Towards high-speed optical quantum memories*. Nature Photonics, 4(4):218–221, 2010.
- [12] Reim, KF, P Michelberger, KC Lee, J Nunn, NK Langford e IA Walmsley: *Single-photon-level quantum memory at room temperature*. Physical Review Letters, 107(5):053603, 2011.

- [13] Lee, KC, BJ Sussman, MR Sprague, P Michelberger, KF Reim, J Nunn, NK Langford, PJ Bustard, D Jaksch e IA Walmsley: *Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond*. Nature Photonics, 6(1):41–44, 2012.
- [14] England, DG, PJ Bustard, J Nunn, R Lausten e BJ Sussman: *From photons to phonons and back: A THz optical memory in diamond*. Physical review letters, 111(24):243601, 2013.
- [15] England, Duncan G., Kent A. G. Fisher, Jean Philippe W. MacLean, Philip J. Bustard, Rune Lausten, Kevin J. Resch e Benjamin J. Sussman: *Storage and Retrieval of THz-Bandwidth Single Photons Using a Room-Temperature Diamond Quantum Memory*. Phys. Rev. Lett., 114:053602, Feb 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.053602>.
- [16] Mandel, Leonard e Emil Wolf: *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995.
- [17] Aguiar Júnior, Filomeno S de, Marcelo F Santos, Carlos H Monken e Ado Jorio: *Lifetime and polarization for real and virtual correlated Stokes-anti-Stokes Raman scattering in diamond*. Physical Review Research, 2(1):013084, 2020.
- [18] Saldanha, Pablo L e CH Monken: *Interaction between light and matter: a photon wave function approach*. New Journal of Physics, 13(7):073015, 2011.
- [19] Guimarães, A. V. A., Marcelo F. Santos, A. Jorio e C. H. Monken: *Stokes-anti-Stokes light-scattering process: A photon-wave-function approach*. Phys. Rev. A, 102:033719, Sep 2020. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.102.033719>.
- [20] Kasperczyk, Mark, Filomeno S. de Aguiar Júnior, Cassiano Rabelo, Andre Saraiva, Marcelo F. Santos, Lukas Novotny e Ado Jorio: *Temporal Quantum Correlations in Inelastic Light Scattering from Water*. Phys. Rev. Lett., 117:243603, Dec 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.243603>.
- [21] Aguiar Araújo, Filomeno Soares de: *Correlações Quânticas no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes: O equivalente fotônico dos pares de Cooper*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Geraes, 2020.
- [22] Aguiar Araujo, Filomeno Soares de: *Estudo de Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água*. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2016.
- [23] Newton, Theodore Duddell e Eugene P Wigner: *Localized states for elementary systems*. Reviews of Modern Physics, 21(3):400, 1949.

- [24] Białynicki-Birula, Iwo: *On the wave function of the photon*. Acta Physica Polonica A, 1(86):97–116, 1994.
- [25] Sipe, JE: *Photon wave functions*. Physical Review A, 52(3):1875, 1995.
- [26] Debierre, Vincent: *The Photon Wave Function in Principle and in Practice*. Tese de Doutorado, Ecole Centrale Marseille, 2015.
- [27] Pryce, Maurice Henry Lecerney: *The mass-centre in the restricted theory of relativity and its connexion with the quantum theory of elementary particles*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 195(1040):62–81, 1948.
- [28] Hawton, Margaret e William E Baylis: *Photon position operators and localized bases*. Physical Review A, 64(1):012101, 2001.
- [29] Smith, Brian J e MG Raymer: *Photon wave functions, wave-packet quantization of light, and coherence theory*. New Journal of Physics, 9(11):414, 2007.
- [30] Białynicki-Birula, Iwo: *The photon wave function*. Em *Coherence and quantum optics VII*, páginas 313–322. Springer, 1996.
- [31] Keller, Ole: *Light-The physics of the photon*. CRC press, 2014.
- [32] Vakman, DE e LA Vaĩnshteĩn: *Amplitude, phase, frequency—fundamental concepts of oscillation theory*. Soviet Physics Uspekhi, 20(12):1002, 1977.
- [33] Saldanha, Pablo Lima: *Interação da Luz com Meios Contínuos: Abordagens Clássica e Quântica*. Tese de Doutorado, UFMG, 2010.
- [34] Klyshko, David N: *Photons and nonlinear optics*. Gordon and Breach, New York, 1988.
- [35] Louisell, William Henry: *Quantum statistical properties of radiation*, volume 7. Wiley New York, 1973.
- [36] Van Kampen, Nicolaas Godfried: *Stochastic processes in physics and chemistry*, volume 1. Elsevier, 1992.
- [37] Santo, J. A. De: *Scalar Wave Theory: Green’s Functions and Applications*. 1992.
- [38] Marx, Egon: *Integral equations for transient electromagnetic fields*. Final Report National Bureau of Standards, Washington, DC., 1982.
- [39] Novotny, Lukas e Bert Hecht: *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.

- [40] Keller, Ole: *Quantum theory of near-field electrodynamics*. Springer Science & Business Media, 2012.

Apêndices

APÊNDICE A – Função de Onda de Dois Fótons

A.1 Equação de onda para 1 fóton em meios materiais

Em meios contínuos, a equação para a função de onda do fóton é [18]

$$i\frac{\partial\Psi^{(1)}}{\partial t} = c\sigma\nabla\times\Psi^{(1)} - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}}\mathbf{J}, \quad (\text{A.1})$$

ou

$$-i\sigma\nabla\times\Psi = \frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \sqrt{\frac{\mu_0}{2}}\mathbf{J}, \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_-, \quad (\text{A.3})$$

$$\Psi_{\pm} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}(\mathbf{E}_{\pm} \pm ic\mathbf{B}_{\pm}), \quad (\text{A.4})$$

$$\sigma\Psi_{\pm} = \pm\Psi_{\pm} \quad (\sigma \text{ é o operador helicidade}). \quad (\text{A.5})$$

De forma compacta,

$$\Psi = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}(\mathbf{E} + ic\sigma\mathbf{B}). \quad (\text{A.6})$$

Aplicando $c\sigma\nabla\times$ nos dois lados de (A.1),

$$i\frac{\partial}{\partial t}c\sigma\nabla\times\Psi = c^2\nabla\times(\nabla\times\Psi) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}}c\sigma\nabla\times\mathbf{J}. \quad (\text{A.7})$$

Aplicando (A.1) ao termo $c\sigma\nabla\times\Psi$ no lado esquerdo de (A.7) e lembrando que $\nabla\cdot\Psi^{(1)} = 0$, chegamos a

$$i\frac{\partial}{\partial t}\left(i\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}}\mathbf{J}\right) = c^2\nabla\times(\nabla\times\Psi) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}}c\sigma\nabla\times\mathbf{J} \quad (\text{A.8})$$

e

$$\nabla^2\Psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{2}}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{J}}{\partial t} - i\sigma\nabla\times\mathbf{J}\right). \quad (\text{A.9})$$

O vetor \mathbf{J} é dividido em $\mathbf{J} = \mathbf{J}_f + \mathbf{J}_M + \mathbf{J}_P$, onde \mathbf{J}_f é devido ao movimento de cargas livres, $\mathbf{J}_M = \nabla\times\mathbf{M}$ é devido à magnetização e $\mathbf{J}_P = \partial\mathbf{P}/\partial t$ é devido à polarização elétrica. No meio isolante e não magnético considerado aqui, apenas a componente \mathbf{J}_P sobrevive. Logo, a equação(A.9) se transforma em

$$\nabla^2\Psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{2}}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial^2\mathbf{P}}{\partial t^2} - i\sigma\nabla\times\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t}\right). \quad (\text{A.10})$$

Das equações de Maxwell, que também são consequências de (A.1), sabemos que para meios lineares e homogêneos,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} = \chi \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (\text{A.11})$$

$$\nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \chi \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{E} = -\chi \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.12})$$

Assim, o lado direito de (A.10) fica

$$\sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - i\sigma \nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) = \chi \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \mathbf{E} + i\sigma \sqrt{\frac{1}{2\mu_0}} \mathbf{B} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{\chi}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}. \quad (\text{A.14})$$

Levando este resultado em (A.10), temos

$$\nabla^2 \Psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0, \quad (\text{A.15})$$

que é a equação de onda satisfeita pela função de onda do fóton em um meio dielétrico linear e não magnético, com $n^2 = 1 + \chi$.

Se o meio for não linear, a polarização elétrica será

$$= \bar{\chi} \epsilon_0 \mathbf{E} + \tilde{\mathbf{P}} \quad (\text{A.16})$$

e a equação (A.10) se transforma em

$$\nabla^2 \Psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \mathbf{f}, \quad (\text{A.17})$$

com o termo de fonte

$$\mathbf{f} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2} - i\sigma \nabla \times \frac{\partial \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t} \right). \quad (\text{A.18})$$

A.2 Equação de onda para 2 fótons em meios materiais

De acordo com Smith e Raymer [29], a função de onda para dois fótons é

$$\Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{l,m} C_{lm} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t), \quad (\text{A.19})$$

onde $l, m = \pm$ e os coeficientes C_{lm} devem simetrizar a função de onda. Note que $\Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \neq \Psi(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi(\mathbf{r}_2, t)$, pois é possível haver uma função do tipo $\Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi_+(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_-(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_-(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_+(\mathbf{r}_2, t)$, que representa um estado emaranhado e não é da forma $\Psi(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi(\mathbf{r}_2, t)$.

Aplicando $i\partial/\partial t$ aos dois lados de (A.19),

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}. \quad (\text{A.20})$$

Substituindo os termos entre colchetes por (A.1),

$$\begin{aligned}
 i\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}. \tag{A.21}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{(2)} = c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi^{(2)} + c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi^{(2)} \\
 - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \sum_{l,m} C_{lm} \left[\mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right]. \tag{A.22}
 \end{aligned}$$

Aplicando $-i\partial/\partial t$ nos dois lados de (A.22),

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi^{(2)} = -i \sum_{l,m} C_{lm} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \\
 = -i \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 + \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 + \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \tag{A.23}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi^{(2)} = - \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 + c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 + \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \left[i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] + \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right\}. \tag{A.24}
 \end{aligned}$$

Substituindo os termos entre colchetes por (A.1),

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = & - \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 & + \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & + \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \left[c\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \left[c\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{i}{\sqrt{2\epsilon_0}} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & \left. + \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_m(\mathbf{r}_2, t) \right\}. \tag{A.25}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = & - \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \sigma_1 \mathbf{rot}_1 \left[\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - i \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 & + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - i \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - i \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - i \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & + \left[\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - i \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - i \left[\sigma_1 \mathbf{rot}_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - i \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \sigma_2 \mathbf{rot}_2 \left[\sigma_2 \mathbf{rot}_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - i \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right\}, \tag{A.26}
 \end{aligned}$$

onde $\mathbf{J}' = \sqrt{\mu_0/2} \mathbf{J}$.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \{ & \mathbf{rot}'_1 \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & + \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & \left. - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right\}, \tag{A.27}
 \end{aligned}$$

onde $\mathbf{rot}'_j = -i\sigma_j \mathbf{rot}_j$.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \{ & \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & \left. - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right\}, \tag{A.28}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \Big\{ & \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + 2 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \Big\},
 \end{aligned}
 \tag{A.29}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \Big\{ & \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & + \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & + \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 & - \left[\mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 & - \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \Big\},
 \end{aligned}
 \tag{A.30}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^{(2)} = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 + 2 \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 \left. - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}, \tag{A.31}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \\
 = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \\
 \left. - \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}. \tag{A.32}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l,m} C_{lm} \left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \sum_{l,m} C_{lm} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\
 = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \mathbf{rot}'_1 \mathbf{rot}'_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \right\} \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \tag{A.33} \\
 + \sum_{l,m} C_{lm} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left\{ \mathbf{rot}'_2 \mathbf{rot}'_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Mas $\mathbf{rot}'_j \mathbf{rot}'_j = -\mathbf{rot}_j \mathbf{rot}_j = \nabla_j^2$, já que as funções de onda têm divergência nula. Logo,

$$\begin{aligned}
 \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\nabla_1^2 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\nabla_2^2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \\
 = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{rot}'_1 \mathbf{J}'_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\
 \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{rot}'_2 \mathbf{J}'_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\}. \tag{A.34}
 \end{aligned}$$

De forma mais compacta,

$$\sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\square_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{F}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\square_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{F}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} = 0, \tag{A.35}$$

onde

$$\mathbf{F}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu_0}{2}} \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_{\pm}(\mathbf{r}, t) - i\sigma \operatorname{rot} \mathbf{J}_{\pm}(\mathbf{r}, t) \right], \quad (\text{A.36})$$

ou

$$\begin{aligned} & \sum_{l,m} C_{lm} \left[\square_1 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\square_2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\ & = - \sum_{l,m} C_{lm} \left[\mathbf{F}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{F}_m(\mathbf{r}_2, t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Se o meio for não-magnético, sem cargas livres, homogêneo, isotrópico e não dispersivo, isto é, se possui um índice de refração n que não depende nem da frequência, nem da posição e nem da direção de propagação, podemos usar (A.17) e (A.18) e escrever

$$\begin{aligned} & \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \nabla_1^2 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{f}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right. \\ & \left. + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \left[\frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \nabla_2^2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{f}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

com \mathbf{f} dado por (A.18).

Suponhamos que os termos entre colchetes não sejam identicamente nulos, isto é,

$$\left[\frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) - \nabla_1^2 \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{f}_l(\mathbf{r}_1, t) \right] = \mathbf{A}_l(\mathbf{r}_1, t), \quad (\text{A.39})$$

$$\left[\frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) - \nabla_2^2 \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \mathbf{f}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] = \mathbf{A}_m(\mathbf{r}_2, t). \quad (\text{A.40})$$

Então,

$$\sum_{l,m} C_{lm} \left[\mathbf{A}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{A}_m(\mathbf{r}_2, t) \right] = 0. \quad (\text{A.41})$$

Como os produtos $\hat{\mathbf{e}}_l \otimes \hat{\mathbf{e}}_m$ são linearmente independentes, cada termo da somatória deve se anular, bem como o seu conjugado complexo, isto é,

$$\mathbf{A}_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{A}_m(\mathbf{r}_2, t) = 0, \quad (\text{A.42})$$

$$\mathbf{A}_l^*(\mathbf{r}_1, t) \otimes \Psi_m^*(\mathbf{r}_2, t) + \Psi_l^*(\mathbf{r}_1, t) \otimes \mathbf{A}_m^*(\mathbf{r}_2, t) = 0. \quad (\text{A.43})$$

Multiplicando as duas equações,

$$\begin{aligned} & |A_l(\mathbf{r}_1, t)|^2 |\Psi_m(\mathbf{r}_2, t)|^2 + \left[A_l(\mathbf{r}_1, t) \Psi_l^*(\mathbf{r}_1, t) \right] \left[A_m^*(\mathbf{r}_2, t) \Psi_m(\mathbf{r}_2, t) \right] \\ & + |\Psi_l(\mathbf{r}_1, t)|^2 |A_m(\mathbf{r}_2, t)|^2 + \left[A_l^*(\mathbf{r}_1, t) \Psi_l(\mathbf{r}_1, t) \right] \left[A_m(\mathbf{r}_2, t) \Psi_m^*(\mathbf{r}_2, t) \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Para $l = m$ e $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, devemos ter $|A_l(\mathbf{r}, t)|^2 |\Psi_l(\mathbf{r}, t)|^2 = 0$ para qualquer \mathbf{r} e qualquer l . Como sabemos que $|\Psi_l(\mathbf{r}, t)|^2$ não é identicamente nulo, a única possibilidade é $A_l(\mathbf{r}, t) \equiv 0$.

Assim, a solução para (A.38) ocorre quando os dois termos entre colchetes são identicamente nulos, isto é, Ψ_l e Ψ_m são soluções das respectivas equações diferenciais

com fonte. Logo,

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{l,m} C_{lm} \left\{ \left[\Psi_l^{(\text{in})}(\mathbf{r}_1, t) + \int_{V_S} d\mathbf{r}' \int_0^t dt' \bar{\bar{G}}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}', t') \cdot \mathbf{f}_l(\mathbf{r}', t') \right] \right. \\ \left. \otimes \left[\Psi_m^{(\text{in})}(\mathbf{r}_2, t) + \int_{V_S} d\mathbf{r}'' \int_0^t dt'' \bar{\bar{G}}(\mathbf{r}_2, t; \mathbf{r}'', t'') \cdot \mathbf{f}_m(\mathbf{r}'', t'') \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

APÊNDICE B – Oscilador Harmônico Quântico Amortecido

O hamiltoniano do sistema composto é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{res}} + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (\text{B.1})$$

onde

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \quad (\text{B.2})$$

é o hamiltoniano dos osciladores moleculares,

$$\hat{H}_{\text{res}} = \frac{1}{2} \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \left[\omega_j \left(\hat{c}_{j\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{j\mathbf{q}} + \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{c}_{j\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \right] \quad (\text{B.3})$$

é o hamiltoniano dos osciladores do reservatório,

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \left(\zeta_j^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{q}} + \zeta_j \hat{c}_{j\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \right), \quad (\text{B.4})$$

$$\zeta_{j\mathbf{q}} = -\frac{\bar{D}_{j\mathbf{q}}}{2\sqrt{MM^j\omega_0\omega_j}} \quad (\text{B.5})$$

e $\bar{D}_{j\mathbf{q}}$ é a constante de acoplamento entre o modo \mathbf{q} de vibração do reservatório com frequência ω_j e o modo \mathbf{q} de vibração do campo molecular.

Na descrição de Heisenberg, $\hat{b}_{\mathbf{q}}$ e $\hat{c}_{j\mathbf{q}}$ dependem do tempo e suas equações de movimento são

$$\frac{d\hat{b}_{\mathbf{q}}(t)}{dt} = -i\omega_0\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) - i \sum_j \zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}(t), \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{d\hat{c}_{j\mathbf{q}}(t)}{dt} = -i\omega_j\hat{c}_{j\mathbf{q}}(t) - i\zeta_{j\mathbf{q}}\hat{b}_{\mathbf{q}}(t). \quad (\text{B.7})$$

Supondo que a interação tem início em $t = 0$, a solução de (B.7) é

$$\hat{c}_{j\mathbf{q}}(t) = \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t} - i\zeta_{j\mathbf{q}} \int_0^t \hat{b}_{\mathbf{q}}(t') e^{-i\omega_j(t-t')} dt', \quad (\text{B.8})$$

onde $\hat{c}_{j\mathbf{q}} = \hat{c}_{j\mathbf{q}}(0)$. Levando (B.8) em (B.6),

$$\frac{d\hat{b}_{\mathbf{q}}(t)}{dt} = -i\omega_0\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) - i \sum_j \zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i\omega_j t} - \sum_j |\zeta_{j\mathbf{q}}|^2 \int_0^t \hat{b}_{\mathbf{q}}(t') e^{-i\omega_j(t-t')} dt'. \quad (\text{B.9})$$

Para resolver (B.9), vamos eliminar a dependência temporal rápida de $\hat{b}_{\mathbf{q}}(t)$, fazendo [35] $\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) = \hat{B}_{\mathbf{q}}(t)e^{-i\omega_0 t}$, que leva a

$$\frac{d\hat{b}_{\mathbf{q}}(t)}{dt} = e^{-i\omega_0 t} \frac{d\hat{B}_{\mathbf{q}}(t)}{dt} - i\omega_0 \hat{b}_{\mathbf{q}}(t). \quad (\text{B.10})$$

Desta forma,

$$\frac{d\hat{B}_{\mathbf{q}}(t)}{dt} = -i \sum_j \zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}} e^{-i(\omega_j - \omega_0)t} - \sum_j |\zeta_{j\mathbf{q}}|^2 \int_0^t \hat{B}_{\mathbf{q}}(t') e^{-i(\omega_j - \omega_0)(t-t')} dt'. \quad (\text{B.11})$$

Tirando a transformada de Laplace dos dois lados de (B.9), temos

$$s \check{\check{B}}_{\mathbf{q}}(s) - \hat{b}_{\mathbf{q}} = -i \sum_j \frac{\zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}}{s + i(\omega_j - \omega_0)} - \sum_j \frac{|\zeta_{j\mathbf{q}}|^2}{s + i(\omega_j - \omega_0)} \check{\check{B}}_{\mathbf{q}}(s), \quad (\text{B.12})$$

onde $\hat{b}_{\mathbf{q}} = \hat{B}_{\mathbf{q}}(0) = \hat{b}_{\mathbf{q}}(0)$.

Suponhamos que as frequências ω_j dos osciladores do reservatório sejam muito próximas, sendo $\nu(\omega)$ a densidade espectral de modos. Assim, podemos aproximar a somatória do último termo de (B.12) por

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{|\zeta_{j\mathbf{q}}|^2}{s + i(\omega_j - \omega_0)} &= \int_0^\infty \frac{\nu(\omega) |\zeta_{\mathbf{q}}(\omega)|^2}{s + i(\omega - \omega_0)} d\omega \\ &= u_{\mathbf{q}}(s). \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Então,

$$\check{\check{B}}_{\mathbf{q}}(s) = \frac{\hat{b}_{\mathbf{q}} + \check{\check{R}}_{\mathbf{q}}(s)}{s + u_{\mathbf{q}}(s)}, \quad (\text{B.14})$$

com

$$\check{\check{R}}_{\mathbf{q}}(s) = -i \sum_j \frac{\zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}}}{s + i(\omega_j - \omega_0)}. \quad (\text{B.15})$$

Para tomar a transformada inversa de (B.14), vamos fazer uso da aproximação de Weisskopf-Wigner, que implica em tomar $u_{\mathbf{q}}(s) = u_{\mathbf{q}}(0)$, isto é,

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{q}}(0) &= -i \int_0^\infty \frac{\nu(\omega) |\zeta_{\mathbf{q}}(\omega)|^2}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \pi \nu(\omega_0) |\zeta_{\mathbf{q}}(\omega_0)|^2 - i\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\nu(\omega) |\zeta_{\mathbf{q}}(\omega)|^2}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \frac{\gamma}{2} + i\Delta\omega, \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

onde \mathcal{P} denota o valor principal da integral.

Dessa forma teremos

$$\check{\check{B}}_{\mathbf{q}}(s) = \frac{\hat{b}_{\mathbf{q}} + \check{\check{R}}_{\mathbf{q}}(s)}{s + \frac{1}{2}\gamma + i\Delta\omega} \quad (\text{B.17})$$

e podemos tomar a transformada inversa de Laplace para chegar a

$$\hat{b}_{\mathbf{q}}(t) = \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{-(\frac{1}{2}\gamma + i\tilde{\omega})t} + \hat{L}_{\mathbf{q}}(t), \quad (\text{B.18})$$

onde $\tilde{\omega} = \omega_0 + \Delta\omega$ é a frequência observada quando há amortecimento e

$$\begin{aligned} \hat{L}_{\mathbf{q}}(t) &= -i \sum_j \zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}} \int_0^t e^{-i\omega_j t'} e^{-(\frac{1}{2}\gamma + i\tilde{\omega})(t-t')} dt' \\ &= \sum_j \zeta_{j\mathbf{q}}^* \hat{c}_{j\mathbf{q}} \frac{e^{-i\omega_j t} - e^{-i(\tilde{\omega} - i\frac{1}{2}\gamma)t}}{\omega_j - \tilde{\omega} + i\frac{1}{2}\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$