



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

APROXIMACIÓN MARKOVIANA Y SALTOS
CUÁNTICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

LUIS EDUARDO LÓPEZ GALLEGOS

TUTORA

DRA. ROCÍO JÁUREGUI RENAUD



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A los que se fueron y a los que están...
Esto es para Ustedes*

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo, la asesoría, la amabilidad, la paciencia y la imaginación de la Dra. Rocío Jáuregui Renaud, con quien siempre estaré agradecido por haberme introducido a este maravilloso tema.

A los sinodales de este trabajo, el Dr. Alejandro Kunold Bello, el Dr. Jorge Amin Seman Harutinian, la Dra. Vicenta Sánchez Morales y el Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán, les agradezco por su atención y disponibilidad, sus correcciones y su retroalimentación de este trabajo.

A Yanh Vissuet, David Poza y su familia, Ricardo Montoya, David Romo, Cédric Cordero, Bernardo Andrade, Jesús Flores, Erick Rubio, la familia Villajuana Bonequi y Alfredo Celis , les agradezco por acompañarme en este proceso y formar parte de mi motivación para seguir creciendo como persona.

A Monserrat Gómez, mi pareja, por escucharme, apoyarme y darme consuelo cuando más lo he necesitado.

A Ignacio Gallegos, mi tío, por estar siempre a mi lado.

A Ana López, mi hermana, por ayudarme a crear mi propio camino.

A Hilda Gallegos y Eduardo López, mis padres, por educarme en mis errores y apoyarme en mis aciertos.

Y a todos aquéllos que se fueron antes de tiempo.

Esto es para ustedes.

Resumen

En el trabajo presente se aplica la aproximación markoviana en la dinámica de un átomo de tres niveles que emite radiación espontáneamente en un efecto cascada $|3\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |1\rangle$ ($|3\rangle$ el estado más energético y $|1\rangle$ el estado base) con el objetivo de calcular la correlación temporal entre el fotón señal γ_{23} (asociado a la transición $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$) detectado al tiempo t y el fotón acompañante γ_{12} (asociado a la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$) detectado al tiempo $t + \tau$ con $\tau > 0$ y demostrar que la duración temporal de la supuesta existencia del salto cuántico asociado a la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ es nula. El desarrollo se divide en tres capítulos.

Primero se introduce la noción de markovianidad que se utiliza en el tratamiento clásico del movimiento browniano para definir la aproximación markoviana que se aplica en el desarrollo de este trabajo. Esta noción se aplica igualmente en el tratamiento cuántico del problema para mostrar las similitudes y diferencias entre ambos formalismos.

En el segundo capítulo se introducen las herramientas básicas con las que se trata el tercer capítulo. Se presentan el campo de radiación cuantizado, el átomo de N niveles discretos y las aproximaciones de dipolo eléctrico y de onda rotante que se emplean para modelar la interacción entre el átomo y el campo de radiación en el efecto cascada.

Se concluye en el tercer capítulo utilizando el fenómeno de la emisión espontánea en la visualización de los saltos cuánticos. Aplicando la aproximación markoviana en la emisión espontánea de un átomo de dos niveles, se demuestra que las ecuaciones de los operadores atómicos satisfacen propiedades análogas a las de la partícula browniana clásica en el formalismo de Langevin suponiendo la existencia del tiempo de correlación del vacío, así como los mismos resultados de la teoría de Wigner-Weisskopf si se agrega la suposición de que el átomo evoluciona lentamente o está débilmente acoplado en la escala temporal del tiempo de correlación del vacío. En particular se demuestra que los operadores atómicos satisfacen el teorema de la regresión bajo la aproximación markoviana, el cual se utiliza para calcular la evolución de la función de correlación temporal de segundo orden de los fotones emitidos en el efecto cascada, la cual está en términos de las funciones de correlación temporal de los operadores atómicos. Presentando una definición operacional de los saltos cuánticos basada en la literatura especializada se interpretan los resultados obtenidos y se concluye que el salto cuántico $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ se realiza de forma instantánea bajo la aproximación markoviana.

Índice general

Agradecimientos	II
1 Movimiento browniano	1
1.1 La Aproximación markoviana en el Movimiento browniano clásico	1
1.1.1 Introducción histórica	1
1.1.2 Formalismo de Langevin	5
1.1.3 El Baño térmico de Osciladores armónicos	13
1.2 La Aproximación markoviana en el Movimiento browniano cuántico	20
1.2.1 Formalismo de la Mecánica cuántica	20
1.2.2 Formalismo de Heisenberg-Langevin	26
2 Interacción entre Radiación y Materia	37
2.1 Cuantización del Campo de Radiación	37
2.1.1 Ecuaciones de Maxwell	38
2.1.2 Cuantización del Campo de Radiación	42
2.2 Estructura atómica	46
2.2.1 Átomos multielectrónicos	46
2.2.2 Átomo de N Niveles	47
2.3 Interacción entre Radiación y Materia	49
2.3.1 Aproximación de Dipolo eléctrico	49
2.3.2 Aproximación de Onda rotante	51
3 Saltos cuánticos	54
3.1 Introducción	54
3.2 Teoría de Wigner-Weisskopf sobre la Emisión espontánea	55
3.2.1 Aproximación de Wigner-Weisskopf	57
3.3 La Aproximación markoviana en la Emisión espontánea	64
3.3.1 Motivación	64
3.3.2 Formalismo de Heisenberg-Langevin	65
3.3.3 Propiedades de los Operadores $\hat{L}_{ij}(t)$	68

3.3.4	El Campo de Radiación	78
3.4	Los Saltos cuánticos de Bohr	86
3.4.1	Definición de los Saltos cuánticos	86
3.4.2	Dependencia temporal en la Correlación de Fotones emitidos en una Cascada atómica de tres Niveles	89
3.4.3	La Interpretación de la Cascada atómica en Términos de Saltos cuánticos	94
4	Conclusiones y Perspectivas	98

Apéndices **105**

A Movimiento browniano **107**

A.1	El Espacio Fase del Baño de Osciladores armónicos	107
A.2	Propiedades de la Función $\xi(t)$	109
A.2.1	Promedio $\langle \xi(t) \rangle$	109
A.2.2	Función de Autocorrelación temporal $\langle \xi(t)\xi(s) \rangle$	109
A.3	Propiedades del Operador $\hat{\xi}(t)$	111
A.3.1	Promedio $\langle \langle \hat{\xi}(t) \rangle \rangle$	111
A.3.2	Función de Autocorrelación temporal $\langle \langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle \rangle$	111
A.3.3	Correspondencia con el Caso clásico	113

B Interacción entre Radiación y Materia **124**

B.1	Cuantización del Campo de Radiación	124
B.1.1	Densidad de Modos del Campo de Radiación en el Vacío	124
B.1.2	Modos transversales circulares	125
B.2	Estructura atómica	127
B.2.1	Aproximación de Campo central	127
B.2.2	El Principio de Exclusión de Pauli	131
B.2.3	Configuración electrónica	132
B.2.4	Correcciones a la Aproximación de Campo central	134
B.2.5	Reglas de Selección	140

C Saltos cuánticos **144**

C.1	Átomo de dos Niveles	144
C.1.1	El Conmutador $[\hat{A}^\pm(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)]$	144
C.1.2	Operadores $\hat{\mathbf{A}}_S^{(\pm)}(\mathbf{r}, t)$	145

C.1.3	Función de Correlación temporal de segundo Orden $G^{(2)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau)$	149
C.2	Átomo de tres Niveles	150
C.2.1	Ecuaciones de Movimiento del Efecto Cascada	150
C.2.2	Función de Correlación temporal de segundo Orden $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau)$	154
C.2.3	El Conmutador $[\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)]$	157
C.2.4	El Teorema de la Regresión	158

Bibliografía

Capítulo 1

Movimiento browniano

En el capítulo presente se desarrolla brevemente la teoría sobre el movimiento browniano en el tratamiento clásico y cuántico con el objetivo de introducir la noción de la aproximación markoviana con la cual se trabajará en el capítulo 3.

1.1. La Aproximación markoviana en el Movimiento browniano clásico

1.1.1. Introducción histórica

La introducción de la markovianidad en la física se remonta a inicios del siglo XX cuando Einstein presentó en 1905 una nueva teoría sobre el movimiento de partículas suspendidas en un fluido en reposo que posteriormente sería relacionado con el movimiento Browniano [1]. El resultado emblemático del artículo es el cálculo del número de Avogadro en función del desplazamiento cuadrático medio de las partículas suspendidas en el fluido, lo cual fue corroborado experimentalmente por Perrin [2]. Esto le otorgó el reconocimiento y la aceptación a la teoría de Einstein por parte de la comunidad científica, motivando una nueva línea de investigación encabezada por los trabajos consecuentes de Smoluchowski [3], Langevin [4], Fokker [5] y Planck [6].

El desarrollo histórico exitoso, junto con la presentación clara de las suposiciones en el artículo, volvieron a la teoría de Einstein sobre el movimiento browniano en un ejemplo básico de la aplicación de la markovianidad en la dinámica de los sistemas abiertos. El concepto de sistema abierto en física se interpreta como aquel sistema de interés S que requiere de un sistema complementario A para que la descripción del sistema S esté completa y la unión de los dos sistemas, el sistema completo $S + A$, sea considerado como un sistema cerrado. Con el objetivo de introducir la noción de markovianidad en el trabajo presente, en particular la aplicación de la aproximación markoviana en la dinámica de los sistemas abiertos, se desarrolla brevemente la teoría sobre el movimiento browniano.

Considérese un conjunto de partículas masivas (definidas en el trabajo presente como partículas brownianas, supuestas como esféricas y de un radio del orden $0,1 - 5\mu m$) suspendidas en agua, las cuales se mueven erráticamente debido a las colisiones incesantes que experimentan con las moléculas del líquido. En su trabajo original Einstein presentó una serie de suposiciones sobre el movimiento de las partículas brownianas, las cuales se resumen en los siguientes puntos [1, 7]:

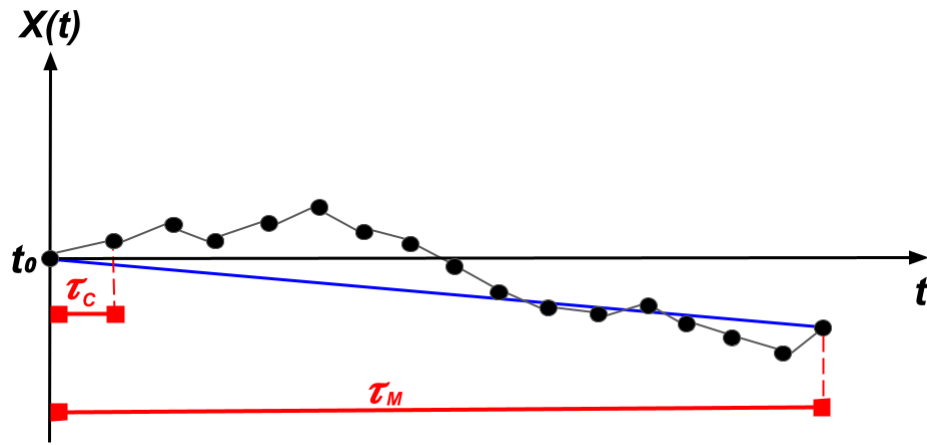
1. El movimiento de cada partícula suspendida es independiente del movimiento de las demás partículas suspendidas. Su desplazamiento respecto al tiempo resulta de las múltiples colisiones con las partículas más ligeras que componen al fluido.
2. Se introduce un intervalo temporal τ_M , el cual es corto respecto a los intervalos de tiempo medibles, pero lo suficientemente largo para suponer que los movimientos de una misma partícula en dos intervalos τ_M sucesivos son eventos independientes entre sí.
3. Durante el intervalo temporal τ_M , la componente X de la posición de las partículas suspendidas aumenta o disminuye una magnitud muy pequeña Δ , la cual puede o no repetirse entre las partículas. El número de partículas que al tiempo $t + \tau_M$ se encuentran en un intervalo de longitud dx y entre dos planos perpendiculares al eje X depende únicamente de todas las partículas que estaban desplazadas la magnitud Δ al tiempo previo t , contando todos los posibles valores Δ .

La suposición de interés en el trabajo presente se introduce en la hipótesis 2, en donde se presenta formalmente la escala temporal τ_M en la cual se observa la evolución de las partículas brownianas. Si se estudiara el movimiento de las partículas a una escala temporal menor, llámese τ_C , no sería posible plantear la hipótesis 2 porque el valor de la posición o el momento a cualquier tiempo arbitrario t podría estar condicionado por su respectivo valor a los tiempos previos $t - \tau_C$, $t - 2\tau_C$, $t - 3\tau_C$ y así sucesivamente. La hipótesis 2 implica suponer que la posición y el momento de cada partícula browniana a un tiempo t arbitrario está condicionada únicamente por su valor al tiempo previo $t - \tau_M$, o en otras palabras, que la posición y momento de cada partícula al siguiente tiempo $t + \tau_M$ depende únicamente de su valor al tiempo presente t . Para satisfacer esta condición, se requiere que τ_M satisfaga la condición

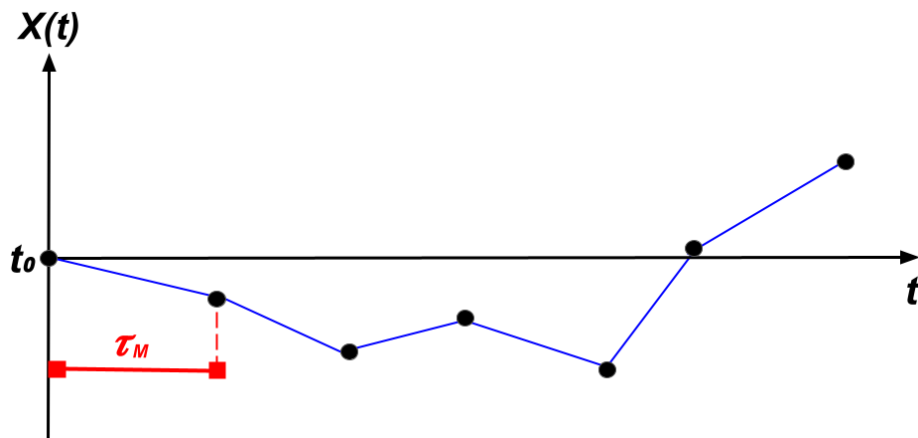
$$\tau_C \ll \tau_M, \tag{1.1}$$

en donde τ_C se define como el tiempo de correlación del fluido y representa físicamente la duración temporal promedio de las colisiones de las partículas del fluido con la partícula browniana (véase la figura 1.1).

Con el planteamiento de las suposiciones 1-3, Einstein derivó la ecuación de movimiento de la distribución de probabilidad condicional $f(x, t; x_0, t_0)$ de que la componente en X se encuentre al



(a)



(b)

Figura 1.1: Diferencia en las escalas temporales en la posición $X(t)$ de la partícula browniana. Figura a): Evolución de la posición en la escala τ_C . En esta escala es más probable que la posición a un tiempo arbitrario dependa de la posición a intervalos previos debido a que menos colisiones ocurren. Figura b): Evolución de la posición en la escala τ_M . La posición de la partícula a un tiempo arbitrario depende únicamente de su valor al tiempo previo. Nótese que en la escala τ_M es necesario ampliar el dominio temporal inicial para observar el movimiento de la partícula por más tiempo.

tiempo t en el valor x dadas las condiciones iniciales (x_0, t_0) [1]. La ecuación que modela el cambio Δf en la escala temporal $\Delta t = \tau_M$ se define en la literatura como una ecuación de Fokker-Planck, la cual describe el cambio de la distribución de probabilidad condicional de la componente X bajo la influencia del fluido [5, 6].

La noción de la aproximación markoviana ¹ que se aplica en el trabajo presente consiste en estudiar la dinámica de los sistemas abiertos en la escala temporal τ_M que satisface (1.1) (suponiendo la existencia de τ_C) en el formalismo de Langevin, en donde se estudia la evolución de las variables dinámicas de interés del sistema abierto en vez de su distribución de probabilidad. Para mostrar lo mencionado anteriormente, se revisa brevemente la teoría de Langevin sobre el movimiento browniano y se aplica la aproximación markoviana en la evolución temporal de las propiedades estadísticas de las variables; este es el objetivo de la siguiente sección.

¹El epíteto *markoviana* es en honor al matemático ruso Andrei Andreievich Markov quien introdujo los procesos estocásticos con una distribución de probabilidad condicional en la cual el valor al tiempo t_{n+1} solo depende del valor previo t_n tras una sucesión de n eventos previos $t_1 < t_2 < \dots < t_{n-1} < t_n$.

1.1.2. Formalismo de Langevin

Considérese una partícula browniana de masa m y momento $p(t)$ que satisface la ecuación de movimiento

$$\frac{d}{dt}p(t) = -\gamma p(t) + \zeta(t), \quad (1.2)$$

en donde la fuerza neta que experimenta la partícula por parte del fluido está constituida por dos partes. La primera, $-\gamma p(t)$, es la fuerza de fricción (con γ el coeficiente de fricción) que describe el efecto acumulado de las colisiones con las partículas que componen al fluido. La segunda fuerza $\zeta(t)$, llamada fuerza de Langevin, representa la fuerza que resulta de una sola colisión con las partículas del fluido y provoca el movimiento errático e incesante de la partícula browniana. $\zeta(t)$ está definida como un proceso estocástico estacionario que satisface las siguientes propiedades [8]

1. El valor promedio de $\zeta(t)$ es nulo:

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad (1.3)$$

en donde $\langle - \rangle$ representa el promedio respecto a la distribución de probabilidad de las realizaciones de $\zeta(t)$. En este trabajo no se muestra explícitamente la distribución asociada a la fuerza de Langevin con el fin de definir al fluido (y de forma más general al sistema complementario de la partícula browniana) mediante las propiedades estadísticas que satisface $\zeta(t)$.

2. La función de autocorrelación temporal

$$\langle \zeta(t)\zeta(s) \rangle = f(t-s), \quad (1.4)$$

describe la dinámica de las fluctuaciones de la fuerza de Langevin $\zeta(t)$, en donde $f(t-s)$ es una función real y par (centrada intensamente en $t=s$) cuya integral sobre todo el dominio de $\tau = t-s$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau) = 2D_p, \quad (1.5)$$

es igual a una constante que se define como el coeficiente de difusión de momento.

3. Al estar el fluido compuesto por un número arbitrariamente grande de partículas, se espera que la duración promedio de una colisión con las partículas del fluido tenga una duración temporal muy corta. Esta suposición define el tiempo de correlación τ_C del fluido como el tiempo de autocorrelación de la fuerza de Langevin (el ancho de la función $f(t-s)$), en donde se satisface

$$\langle \zeta(t)\zeta(s) \rangle = \begin{cases} f(t-s), & |t-s| \lesssim \tau_C, \\ 0, & |t-s| \gg \tau_C. \end{cases} \quad (1.6)$$

Como la fuerza de fricción representa el efecto acumulado de un gran número de colisiones con las partículas que componen al fluido, se presume que el tiempo que tarda la partícula browniana en experimentar la fricción es de un orden mucho mayor que el tiempo que tarda en colisionar con las partículas del fluido; esta observación se interpreta como la diferencia en las escalas temporales

$$\tau_C \ll \gamma^{-1}. \quad (1.7)$$

De esta observación se sigue que la ecuación (1.2) es válida en la escala temporal τ_M que satisface

$$\tau_C \ll \tau_M \ll \gamma^{-1}. \quad (1.8)$$

La ecuación (1.2) se nombra en la literatura como la ecuación de Langevin y está definida por las propiedades 1, 2 y 3 que satisface la fuerza de Langevin [8]. La descripción de la partícula browniana está completa cuando se introduce la ecuación de movimiento de la posición de la partícula

$$\frac{d}{dt}x(t) = \frac{1}{m}p(t). \quad (1.9)$$

Interpretación del Formalismo

El formalismo de Langevin supone que la partícula browniana evoluciona temporalmente en un intervalo arbitrario $[t_0, t]$ según las soluciones de las ecuaciones (1.2) y (1.9) [9]

$$p(t) = p(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)} + \int_{t_0}^t ds e^{-\gamma(t-s)}\zeta(s), \quad (1.10a)$$

$$x(t) = x(t_0) + \frac{p(t_0)}{\gamma m}[1 - e^{-\gamma(t-t_0)}] + \frac{1}{\gamma m} \int_{t_0}^t ds [1 - e^{-\gamma(t-s)}]\zeta(s). \quad (1.10b)$$

Estas soluciones se deben interpretar como la realización al tiempo t del momento y de la posición como consecuencia de la serie o acumulación de realizaciones de la fuerza de Langevin durante todo el intervalo de observación $[t_0, t]$.

Si se realiza un número N de mediciones del momento y de la posición al tiempo t con las mismas condiciones iniciales $x(t_0)$ y $p(t_0)$, resultan los conjuntos de valores $\{p_i(t)\}_{i=1}^N$ y $\{x_i(t)\}_{i=1}^N$ con los elementos mayormente distintos entre sí como consecuencia de las distintas series de realizaciones

de la fuerza de Langevin en cada medición; cada uno de estos valores $p_i(t)$ y $x_i(t)$ corresponde a las soluciones (1.10)

$$p_i(t) = p(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)} + \int_{t_0}^t ds e^{-\gamma(t-s)} \zeta_i(s),$$

$$x_i(t) = x(t_0) + \frac{p(t_0)}{\gamma m} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}] + \frac{1}{\gamma m} \int_{t_0}^t ds [1 - e^{-\gamma(t-s)}] \zeta_i(s),$$

en donde $\{\zeta_i(s)\}_{i=1}^N$ representa el conjunto de realizaciones de la fuerza de Langevin al tiempo $s \in [t_0, t]$. A cada tiempo s está definido a posteriori el promedio $\overline{\zeta(s)}$ como

$$\overline{\zeta(s)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \zeta_i(s), \quad (1.11)$$

y la autocorrelación temporal entre los tiempos t y s en la misma medición del momento y/o posición como

$$\overline{\zeta(t)\zeta(s)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \zeta_i(t)\zeta_i(s). \quad (1.12)$$

Conforme el número de mediciones incrementa ($N \rightarrow \infty$), las propiedades $\overline{\zeta(t)}$ y $\overline{\zeta(t)\zeta(s)}$ tienden a las propiedades a priori de la fuerza de Langevin y, de esta forma, la dependencia explícita respecto a $\zeta(t)$ significa que las propiedades estadísticas del momento y de la posición están caracterizadas igualmente por las propiedades de la fuerza de Langevin.

Teorema de la Regresión

Para estudiar cómo se aplica la aproximación markoviana en la dinámica de la partícula browniana utilizando las propiedades de la fuerza de Langevin se presenta el teorema de la regresión, el cual se utiliza como un criterio para definir a los sistemas markovianos [10] y sirve como motivación para desarrollar los resultados que se muestran en el capítulo 3. El desarrollo mostrado en esta sección y en las siguientes está principalmente basado en el trabajo de Uhlenbeck y Ornstein [9], así como el tratamiento de Cohen-Tannoudji, Dupont-Roc y Grynberg [11] sobre el movimiento browniano.

Utilizando la solución (1.10a) y la propiedad (1.3) se obtienen las ecuaciones de movimiento de los promedios del momento y de la posición de la partícula browniana

$$\frac{d}{dt} \langle p(t) \rangle = -\gamma \langle p(t) \rangle, \quad (1.13a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle = \frac{1}{m} \langle p(t) \rangle = \frac{p(t_0)}{m} e^{-\gamma(t-t_0)}. \quad (1.13b)$$

El teorema de la regresión enuncia que, como el momento y la posición satisfacen las ecuaciones (1.13), las siguientes funciones de correlación satisfacen las ecuaciones

$$\frac{d}{dt} \langle y(t')p(t) \rangle = -\gamma \langle y(t')p(t) \rangle, \quad (1.14a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y(t')x(t) \rangle = \frac{1}{m} \langle y(t')p(t) \rangle = \frac{1}{m} e^{-\gamma(t-t')} \langle y(t')p(t') \rangle, \quad (1.14b)$$

para $y(t') = p(t'), x(t')$, con $t \geq t'$. Este teorema es únicamente válido bajo la aproximación markoviana, en donde los incrementos de t respecto a t' deben satisfacer $\tau_C \ll t - t'$. Para demostrar este teorema se construyen las ecuaciones de las funciones de correlación temporal multiplicando $y(t')$ por la izquierda en las ecuaciones (1.2) y (1.9) y aplicando el valor promedio

$$\frac{d}{dt} \langle y(t')p(t) \rangle = -\gamma \langle y(t')p(t) \rangle + \langle y(t')\zeta(t) \rangle, \quad (1.15a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle y(t')x(t) \rangle = \frac{1}{m} \langle y(t')p(t) \rangle = \frac{1}{m} e^{-\gamma(t-t')} \langle y(t')p(t') \rangle + \frac{1}{m} \int_{t'}^t ds e^{-\gamma(t-s)} \langle y(t')\zeta(s) \rangle, \quad (1.15b)$$

en donde se utilizó la solución del momento (1.10a) con el tiempo inicial $t_0 = t'$ en (1.15b). Ambas ecuaciones dependen de la función de correlación $\langle y(t')\zeta(t) \rangle$ y el teorema se obtiene si $\langle y(t')\zeta(t) \rangle = 0$; esto se demuestra cuando $\tau_C \ll t - t'$, como se muestra a continuación [9, 11]

- Resolviendo el momento (1.10a) para el tiempo t' , multiplicando por la derecha la fuerza de Langevin $\zeta(t)$ y aplicando el valor promedio se obtiene la solución

$$\langle p(t')\zeta(t) \rangle = \langle p(t_0)\zeta(t) \rangle e^{-\gamma(t'-t_0)} + \int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle.$$

$p(t_0)$ es una constante que sale del promedio y el primer término se reduce a cero por la propiedad (1.3); con esta observación, $\langle \zeta(t)p(t') \rangle$ es igual a la integral

$$\langle p(t')\zeta(t) \rangle = \int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle. \quad (1.16)$$

Utilizando la propiedad (1.6) se resuelve $\langle \zeta(t)p(t') \rangle$ para dos casos. En el primer caso cuando $\tau_C \ll t' - t$ y $\tau_C \ll t - t_0$, $\langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle$ es prácticamente nula en todo el intervalo de integración salvo en $|t - s| \lesssim \tau_C$. Como se está observando a la partícula en la escala $\tau_M \gg \tau_C$ en la aproximación markoviana, $\langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle$ es prácticamente cero salvo en el valor $s = t$, por lo que se aproxima la integral anterior por

$$\int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle \approx e^{-\gamma(t'-t)} \int_{t_0}^{t'} ds f(s-t).$$

Realizando el cambio de variable $\tau = s - t$ se obtiene

$$\int_{t_0}^{t'} ds f(s-t) = \int_{-(t-t_0)}^{(t'-t)} d\tau f(\tau) \approx \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau) = 2D_p,$$

aplicando la suposición (1.5) en donde los límites de integración se extienden para corregir el error que daría si se estudia el movimiento de la partícula en la escala τ_M con los límites de integración fijos (véase la figura 1.1).

En el segundo caso cuando $\tau_C \ll t - t'$, $\langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle$ está centrada afuera del intervalo de integración $[t_0, t']$ en donde es igual a cero, por lo que la función de correlación se vuelve cero. Estos resultados se resumen en la siguiente llave [9, 11]

$$\langle p(t')\zeta(t) \rangle = \begin{cases} 0, & \tau_C \ll t - t', \\ 2D_p e^{-\gamma(t'-t)}, & \tau_C \ll t' - t. \end{cases} \quad (1.17)$$

Como función de t , la correlación temporal entre la fuerza de Langevin y el momento incrementa conforme $t \rightarrow t'$ en un intervalo temporal de longitud γ^{-1} y decae rápidamente a cero para $t' < t$ en un intervalo de longitud τ_C . Esto significa que el momento de la partícula browniana a un tiempo t' fijo está correlacionado con la fuerza de Langevin a tiempos previos $t < t'$ pero no a tiempos posteriores $t' < t$ bajo la aproximación markoviana.

- Resolviendo la posición (1.10b) para el tiempo t' , multiplicando por la derecha $\zeta(t)$ y aplicando el valor promedio se obtiene la solución

$$\langle x(t')\zeta(t) \rangle = \langle x(t_0)\zeta(t) \rangle + \frac{1}{\gamma m} \langle p(t_0)\zeta(t) \rangle [1 - e^{-\gamma(t'-t_0)}] + \frac{1}{\gamma m} \int_{t_0}^{t'} ds [1 - e^{-\gamma(t'-s)}] \langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle.$$

$x(t_0)$ y $p(t_0)$ son constantes que salen del promedio y sus respectivas funciones de correlación se vuelven cero por la propiedad (1.3); esto reduce $\langle \zeta(t)x(t') \rangle$ a la integral

$$\langle x(t')\zeta(t) \rangle = \frac{1}{\gamma m} \int_{t_0}^{t'} ds [1 - e^{-\gamma(t'-s)}] \langle \zeta(s)\zeta(t) \rangle. \quad (1.18)$$

Utilizando los mismos argumentos presentados en el cálculo de $\langle p(t')\zeta(t) \rangle$ se obtiene la función de correlación temporal en los dos límites de interés [9, 11]

$$\langle x(t')\zeta(t) \rangle = \begin{cases} 0, & \tau_C \ll t - t', \\ \frac{2D_p}{\gamma m} [1 - e^{-\gamma(t'-t)}], & \tau_C \ll t' - t. \end{cases} \quad (1.19)$$

Varianza del Momento y de la Posición

Uno de los resultados característicos de la teoría de Einstein sobre el movimiento browniano es el cálculo de la varianza de la posición de la partícula en una dimensión [1]. En esta sección se presenta brevemente el cálculo de la varianza del momento y de la posición con las propiedades de la fuerza de Langevin y con el procedimiento presentado en la sección anterior sobre el teorema de la regresión.

La varianza del momento está definida por

$$\sigma_p^2(t) = \langle (p(t) - \langle p(t) \rangle)^2 \rangle, \quad (1.20)$$

en donde el promedio del momento resulta de resolver la ecuación (1.13a)

$$\langle p(t) \rangle = p(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)}. \quad (1.21)$$

Sustituyendo las soluciones (1.10a) y (1.21) en $\sigma_p^2(t)$ se obtiene la expresión general

$$\sigma_p^2(t) = e^{-2\gamma t} \int_{t_0}^t ds e^{\gamma s} \int_{t_0}^t ds' e^{\gamma s'} \langle \zeta(s)\zeta(s') \rangle. \quad (1.22)$$

Fijando la variable s , se aplica la aproximación markoviana bajo la suposición de que $\tau_C \ll t - s$ y $\tau_C \ll s - t_0$. Como se observa la partícula en la escala τ_M , $\langle \zeta(s)\zeta(s') \rangle$ es prácticamente cero en todo el intervalo de integración de s' salvo en el valor $s = s'$. Esto implica que la integral respecto a s' se aproxima por

$$e^{-2\gamma t} \int_{t_0}^t ds e^{\gamma s} \int_{t_0}^t ds' e^{\gamma s'} \langle \zeta(s)\zeta(s') \rangle \approx \int_{t_0}^t ds e^{-2\gamma(t-s)} \int_{t_0}^t ds' f(s - s').$$

La integral respecto a s' se resuelve con el cambio de variable $\tau = s - s'$, en donde $\tau = -(t - s)$ cuando $s' = t$ y $\tau = s - t_0$ cuando $s' = t_0$

$$\int_{t_0}^t ds' f(s - s') = - \int_{s-t_0}^{-(t-s)} d\tau f(\tau) = \int_{-(t-s)}^{(s-t_0)} d\tau f(\tau) \approx \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau).$$

De esta forma se reduce $\sigma_p^2(t)$ bajo la aproximación markoviana a la expresión [9, 11]

$$\sigma_p^2(t) \approx 2D_p \int_{t_0}^t ds e^{-2\gamma(t-s)} = \frac{D_p}{\gamma} [1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}]. \quad (1.23)$$

De la aproximación anterior se obtienen los resultados de la varianza del momento. A tiempos menores que γ^{-1} el momento de la partícula se dispersa linealmente respecto al tiempo a la razón

del coeficiente D_p , lo que motiva a definirse como el coeficiente de difusión del momento. A tiempos mucho mayores que γ^{-1} el momento alcanza su máxima difusión

$$\sigma_p^2(t) = \begin{cases} 2D_p(t - t_0), & (t - t_0) \ll \gamma^{-1}, \\ D_p/\gamma, & (t - t_0) \gg \gamma^{-1}. \end{cases} \quad (1.24)$$

Los argumentos desarrollados en el cálculo de la varianza del momento se aplican igualmente en el cálculo de la varianza de la posición definido por

$$\sigma_x^2(t) = \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle, \quad (1.25)$$

en donde el promedio de la posición resulta de resolver la ecuación (1.13b)

$$\langle x(t) \rangle = x(t_0) + \frac{p(t_0)}{\gamma m} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}]. \quad (1.26)$$

Sustituyendo los resultados (1.10b) y (1.26) en $\sigma_x^2(t)$ se obtiene la expresión general

$$\sigma_x^2(t) = \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{(\gamma m)^2} \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' [1 - e^{-\gamma(t-s)}][1 - e^{-\gamma(t-s')}] \langle \zeta(s)\zeta(s') \rangle. \quad (1.27)$$

Aplicando la aproximación markoviana y utilizando el mismo procedimiento presentado en el cálculo de $\sigma_p^2(t)$ fijando primero la variable s se obtiene el resultado

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D_p}{(\gamma m)^2} \left\{ (t - t_0) - \frac{2}{\gamma} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}] + \frac{1}{2\gamma} [1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}] \right\}, \quad (1.28)$$

del cual resultan los casos [9, 11]

$$\sigma_x^2(t) = \begin{cases} 0, & (t - t_0) \ll \gamma^{-1}, \\ \frac{2D_p}{(\gamma m)^2} (t - t_0), & (t - t_0) \gg \gamma^{-1}. \end{cases} \quad (1.29)$$

A tiempos menores que el tiempo de relajación el desplazamiento de la partícula es prácticamente nulo respecto a su posición inicial; a tiempos mucho mayores $\sigma_x^2(t)$ crece linealmente respecto al desplazamiento del tiempo $(t - t_0)$. Este es el resultado emblemático calculado por Einstein en su trabajo sobre el movimiento browniano en donde el coeficiente de difusión de la posición se define en términos del coeficiente de momento como

$$D_x = \frac{D_p}{(\gamma m)^2}. \quad (1.30)$$

En la sección presente se aplicó la aproximación markoviana en la demostración del teorema de la

regresión y en el cálculo de la varianza del momento y de la posición en una dimensión de la partícula browniana utilizando la ecuación de Langevin y las propiedades de la fuerza de Langevin [9]. El siguiente paso consiste en construir una ecuación de Langevin que reproduzca los mismos resultados de la sección presente sin tener que partir de la ecuación fenomenológica (1.2). Este es el contenido de la siguiente sección.

1.1.3. El Baño térmico de Osciladores armónicos

Uno de los modelos empleados para estudiar el movimiento browniano con una descripción más detallada del fluido es el modelo de Caldeira-Leggett² [14, 15], el cual consiste en suponer que la partícula browniana está representada por una partícula libre de masa m descrita por las coordenadas (x, p) de posición y momento conjugado, y que el fluido está constituido por un número N arbitrariamente grande ($N \gg 1$) de osciladores armónicos unidimensionales etiquetados por el sufijo α y descritos por las coordenadas (q_α, p_α) de posición y momento conjugado. Nombrando a la partícula browniana como la partícula S y al conjunto de osciladores armónicos como el sistema complementario A (el baño de S o los alrededores de S), la dinámica de cada sistema está descrita por los respectivos Hamiltonianos H_S y H_A ; el Hamiltoniano de la partícula está definido por

$$H_S = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.31)$$

y el Hamiltoniano de los alrededores A como la suma de los N Hamiltonianos $H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha)$ de los osciladores armónicos unidimensionales de masa m_α y frecuencia angular ω_α

$$H_A = \sum_{\alpha=1}^N H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha), \quad H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha) = \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2. \quad (1.32)$$

La interacción entre ambos sistemas que se estudia en este modelo está dividido en dos partes

$$W = - \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha q_\alpha x + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) x^2. \quad (1.33)$$

La primera corresponde al acoplamiento bilineal entre las posiciones q_α y x y representa la influencia mutua entre la partícula y cada oscilador del baño; la segunda es un potencial armónico que experimenta únicamente la partícula S al estar acoplada con todos los osciladores³. La suma de H_S , H_A y W resulta en el Hamiltoniano del sistema cerrado $S + A$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} \left(q_\alpha - \frac{c_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} x \right)^2 \right]. \quad (1.34)$$

Utilizando las ecuaciones de Hamilton, se calculan las ecuaciones de movimiento de la partícula S y de los osciladores armónicos

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad (1.35a)$$

²Los resultados que se presentan en esta sección están basados en el desarrollo del modelo de Caldeira-Leggett que se encuentra en las referencias de Peter Hänggi [12] y Noëlle Pottier [13].

³Naturalmente se puede agregar este término al Hamiltoniano H_S para definir un Hamiltoniano efectivo H'_S , mas la dependencia explícita de todos los osciladores motiva a mantenerlo como parte de la interacción.

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha} q_{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} \right) x, \quad (1.35b)$$

$$\dot{q}_{\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} = \frac{p_{\alpha}}{m_{\alpha}}, \quad (1.35c)$$

$$\dot{p}_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} = c_{\alpha} x - m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}. \quad (1.35d)$$

$$\ddot{q}_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha}} x - \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}, \quad \ddot{p}_{\alpha} = c_{\alpha} \dot{x} - \omega_{\alpha}^2 p_{\alpha}, \quad (1.35e)$$

La influencia de los osciladores armónicos en el momento de la partícula S se muestra resolviendo $q_{\alpha}(t)$ y $p_{\alpha}(t)$ en un intervalo de observación fijo $[t_0, t]$ y sustituyendo en (1.35b). Integrando directamente la ecuación de segundo orden de q_{α} en (1.35e) y utilizando la función de Green

$$G_{\alpha}(t, s) = \theta(t - s) \frac{\sin[\omega_{\alpha}(t - s)]}{\omega_{\alpha}}, \quad (1.36)$$

con $\theta(x)$ la función escalón de Heaviside

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ 1, & x > 0, \end{cases} \quad (1.37)$$

se obtienen las soluciones de los osciladores armónicos

$$q_{\alpha}(t) = q_{\alpha}(t_0) \cos[\omega_{\alpha}(t - t_0)] + \frac{p_{\alpha}(t_0)}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}} \sin[\omega_{\alpha}(t - t_0)] + \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}} \int_{t_0}^t ds x(s) \sin[\omega_{\alpha}(t - s)], \quad (1.38a)$$

$$p_{\alpha}(t) = p_{\alpha}(t_0) \cos[\omega_{\alpha}(t - t_0)] - m_{\alpha} \omega_{\alpha} q_{\alpha}(t_0) \sin[\omega_{\alpha}(t - t_0)] + c_{\alpha} \int_{t_0}^t ds x(s) \cos[\omega_{\alpha}(t - s)]. \quad (1.38b)$$

Las soluciones $q_{\alpha}(t)$ y $p_{\alpha}(t)$ se dividen en dos partes; los primeros dos términos de ambas variables corresponden a la evolución libre y el tercer término representa la evolución debido a la interacción con la partícula S en el intervalo $[t_0, t]$. Integrando parcialmente el tercer término de $q_{\alpha}(t)$

$$\left(\frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}} \right) \int_{t_0}^t ds x(s) \sin[\omega_{\alpha}(t - s)] = \left(\frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} \right) \left\{ x(t) - \cos[\omega_{\alpha}(t - t_0)] x(t_0) - \int_{t_0}^t ds \dot{x}(s) \cos[\omega_{\alpha}(t - s)] \right\},$$

y sustituyendo $q_{\alpha}(t)$ en (1.35b), se obtiene la ecuación integro-diferencial [12, 13]

$$\dot{p}(t) = -\frac{1}{m} \int_{t_0}^t ds \gamma(t-s)p(s) + \xi(t) - \gamma(t-t_0)x(t_0), \quad (1.39)$$

en donde se definen las funciones

$$\gamma(\tau) = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} \right) \cos(\omega_{\alpha}\tau), \quad (1.40a)$$

$$\xi(t) = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha} \left\{ q_{\alpha}(t_0) \cos[\omega_{\alpha}(t-t_0)] + \frac{p_{\alpha}(t_0)}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}} \sin[\omega_{\alpha}(t-t_0)] \right\}. \quad (1.40b)$$

$\gamma(\tau)$ es una función real y par respecto a τ que se define como la función de memoria de la partícula S . $\xi(t)$ es la función que se busca definir como fuerza de Langevin si satisface las mismas propiedades de $\zeta(t)$ en la sección 1.1.2. El ensamble sobre el cual se estudian las propiedades mencionadas es el ensamble de equilibrio térmico del baño de osciladores, en donde las propiedades estadísticas de $\xi(t)$ se estudian según la distribución del estado inicial $(\mathbf{q}(t_0), \mathbf{p}(t_0))$ en el espacio fase Γ del baño de osciladores (véase el apéndice A.1). Respecto al ensamble en equilibrio térmico (A.8) se obtienen los siguientes resultados [12, 13] (véase el apéndice A.2 para su desarrollo)

$$\langle\langle \xi(t) \rangle\rangle = 0, \quad (1.41a)$$

$$\langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle = \frac{1}{\beta} \gamma(t-s), \quad \beta^{-1} = k_B T, \quad (1.41b)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle = 2D_p, \quad D_p = \frac{m\gamma}{\beta} \quad (1.41c)$$

en donde $\gamma(t-s)$ es la función de memoria definida en (1.40a), k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura del baño, D_p es el coeficiente de difusión del momento y γ corresponde al coeficiente de fricción de la partícula browniana. Para demostrar la existencia de los coeficientes y poder definir a la función $\xi(t)$ como una fuerza de Langevin es necesario suponer la existencia del tiempo de correlación τ_C del baño de osciladores cuando se encuentran en equilibrio térmico, lo cual es equivalente a suponer que la función de memoria $\gamma(\tau)$ tiene un ancho temporal τ_{γ} por el resultado (1.41b). Esta es la principal aplicación de la aproximación markoviana en este modelo sobre el movimiento browniano, la cual se muestra a continuación.

La Aproximación markoviana

Realizando el cambio de variable $\tau = t - s$ en la ecuación del momento (1.39) resulta en

$$\dot{p}(t) = -\frac{1}{m} \int_0^{(t-t_0)} d\tau \gamma(\tau) p(t-\tau) + \xi(t) - \gamma(t-t_0)x(t_0). \quad (1.42)$$

La aproximación markoviana consiste en suponer que la función de memoria $\gamma(\tau)$ está centrada en $\tau = 0$ con un ancho temporal τ_γ y que se observa a la partícula en la escala τ_M que satisface

$$\tau_\gamma \ll \tau_M, \quad (1.43)$$

por lo que $\gamma(\tau)$ es prácticamente nula dentro del intervalo de integración salvo en el valor $\tau \approx 0$ [12, 13, 16]. Aplicando la suposición (1.43) se aproxima la integral como

$$-\frac{1}{m} \int_0^{(t-t_0)} d\tau \gamma(\tau) p(t-\tau) \approx -\frac{\gamma}{m} p(t), \quad (1.44)$$

y se define al coeficiente de fricción de la partícula

$$\gamma = \frac{1}{m} \int_0^{(t-t_0)} d\tau \gamma(\tau) \approx \frac{1}{m} \int_0^\infty d\tau \gamma(\tau), \quad (1.45)$$

en donde la extensión $(t-t_0) \rightarrow \infty$ es consecuencia de estudiar a la partícula en la escala τ_M que satisface (1.43). Con esta suposición se aproxima la ecuación integro-diferencial (1.39) por la ecuación diferencial [12, 13]

$$\dot{p}(t) = -\gamma p(t) + \xi(t), \quad (1.46)$$

en donde el término $-\gamma(t-t_0)x(t_0)$ se vuelve cero por la propiedad $\gamma(t-t_0) \approx 0$ cuando se satisface (1.43). En el dominio de la aproximación markoviana es válido definir a la ecuación (1.46) como la ecuación de Langevin que describe el movimiento browniano de la partícula S en el baño térmico de osciladores armónicos. Las propiedades características de la partícula browniana como el teorema de la regresión (1.14), la varianza del momento (1.24) y de la posición (1.29) se satisfacen igualmente para la partícula S debido a la misma estructura entre las ecuaciones (1.2) y (1.46), así como las mismas propiedades estadísticas entre $\xi(t)$ y $\zeta(t)$.

La validez de la aproximación markoviana como se presenta en la sección presente depende de la existencia del ancho temporal τ_γ de la función de memoria, la cual depende de la naturaleza del acoplamiento entre la partícula y los osciladores como aparece en (1.40a) en términos de los coeficientes c_α . Para continuar con este análisis resulta conveniente considerar el límite continuo de los osciladores del baño térmico, cuando estos son demasiado densos y la diferencia entre las frecuencias se vuelve infinitesimal; en este límite se reescribe la función de memoria como

$$\gamma(\tau) = \int_0^\infty d\omega \left(\frac{c^2(\omega)}{\omega^2} g(\omega) \right) \cos(\omega\tau), \quad (1.47)$$

con $c(\omega)$ la intensidad del acoplamiento como función de las frecuencias y $g(\omega)$ se define como la densidad de modos en el baño de osciladores (el número de osciladores con la misma frecuencia ω). Conociendo estas funciones se espera obtener una función de memoria con el ancho temporal τ_γ deseado respecto al cual se puede aplicar la aproximación markoviana bajo la suposición (1.43). Considérense los siguientes dos casos.

1. Si (1.47) converge, el teorema de Wiener-Khinchin [7] es aplicable y la autocorrelación de la fuerza de Langevin $\xi(t)$ es igual a la transformada de Fourier

$$\langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_\xi(\omega) e^{i\omega\tau}, \quad (1.48)$$

en donde $S_\xi(\omega)$ es el espectro de la autocorrelación, con la transformada inversa definida por

$$S_\xi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle e^{-i\omega\tau}. \quad (1.49)$$

La transformada de Fourier (1.48) se construye de la definición (1.47) utilizando el resultado (1.41b) y la propiedad de la conservación de paridad en la transformada de Fourier. De esta forma, nótese que

$$\begin{aligned} \gamma(\tau) &= \beta \langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{c^2(\omega)g(\omega)}{\omega^2} \right) e^{i\omega\tau}, \\ &= \beta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_\xi(\omega) e^{i\omega\tau} \\ &\iff S_\xi(\omega) = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{c^2(\omega)g(\omega)}{\omega^2} \right), \end{aligned} \quad (1.50)$$

por lo que la existencia de τ_γ depende del perfil $S_\xi(\omega)$. Ejemplos de las funciones de autocorrelación $\langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle$ según $S_\xi(\omega)$ son las siguientes

$$S_\xi(\omega) = \frac{1}{2\beta} \frac{2m\gamma/\pi}{1 + \omega^2\tau_\gamma^2} \iff \langle\langle \xi(t+\tau)\xi(t) \rangle\rangle = \left(\frac{m\gamma}{\beta\tau_\gamma} \right) e^{-|\tau|/\tau_\gamma}, \quad (1.51a)$$

$$S_\xi(\omega) = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{2m\gamma}{\pi} \right) e^{-\omega^2\tau_\gamma^2} \iff \left(\frac{m\gamma}{\beta\sqrt{2}\tau_\gamma} \right) e^{-(\tau/2\tau_\gamma)^2}, \quad (1.51b)$$

$$S_\xi(\omega) = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{2m\gamma}{\pi} \right) \iff \langle\langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle\rangle = \left(\frac{2m\gamma}{\beta} \right) \delta(\tau), \quad (1.51c)$$

(1.51c) es el caso idealizado de ruido blanco, en donde la intensidad de acoplamiento $c(\omega)$ es constante para todas las frecuencias del baño de osciladores [15] hasta cierta frecuencia de

corte Ω (véase por ejemplo (1.126)). Este caso se puede visualizar como el límite de (1.51a) y (1.51b) cuando $\tau_\gamma \rightarrow 0$. Es

2. Si no se conocen las funciones $c(\omega)$ y $g(\omega)$ o si la integral sobre las frecuencias no converge, la suposición de la existencia del tiempo τ_γ forma parte del marco de la aproximación markoviana. Si la evolución de las variables del sistema es muy lenta en comparación con las variables de los alrededores, es posible integrar primero temporalmente en (1.45) para observar cambios en la dinámica de la partícula. En este caso resulta la expresión

$$\int_0^\infty d\tau \cos(\omega\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} = \pi\delta(\omega), \quad (1.52)$$

con $\delta(x)$ la delta de Dirac definida bajo la integración como

$$\int_a^b dx f(x)\delta(x-c) = \begin{cases} f(c), & a < c < b, \\ f(c)/2, & a = c \text{ ó } c = b, \\ 0, & c > b \text{ ó } c < a. \end{cases} \quad (1.53)$$

Usando las propiedades (1.53) de la delta de Dirac, se reescribe el coeficiente γ en este caso como

$$\gamma = \left(\frac{\pi}{2m}\right) \left(\frac{c^2(\omega)}{\omega^2}\right) g(\omega) \Big|_{\omega=0}, \quad (1.54)$$

en donde $\omega = 0$ se debe interpretar como una frecuencia característica de la partícula S ⁴. (1.54) se interpreta como el resultado de interactuar principalmente con la frecuencia característica $\omega = 0$ durante la observación markoviana del fenómeno.

En la sección presente se demostró que se puede construir una ecuación de Langevin que describa el movimiento browniano clásico de una partícula libre embebida en un conjunto arbitrariamente grande de osciladores armónicos unidimensionales en equilibrio térmico cuando se aplica la aproximación markoviana a la ecuación integro-diferencial del momento, reduciéndose a una ecuación diferencial. La aproximación markoviana que se presenta consiste en suponer que la función de memoria del momento posee un ancho temporal finito τ_γ y que la escala temporal τ_M en la cual se observa el fenómeno satisface $\tau_C \ll \tau_M$. Bajo esta suposición se obtienen los mismos resultados del formalismo clásico de Langevin sobre el movimiento browniano con el coeficiente de difusión de momento $D_p = m\gamma/\beta$.

⁴Véase por ejemplo la emisión espontánea en un átomo de dos niveles en la sección 3.3.2, en donde la frecuencia característica del sistema S (el átomo de dos niveles) es la frecuencia de Bohr de la transición ω_{21} entre los estados $|2\rangle$ y $|1\rangle$.

Existen naturalmente más fenómenos que se pueden describir clásicamente con la aproximación markoviana [7,8], mas no es el objetivo del trabajo presente exponer éstos. Para los objetivos de este trabajo es suficiente con presentar este breve desarrollo del formalismo de Langevin para introducir las ideas clave (el tiempo de correlación de los alrededores y la función de memoria) a estudiar en el tratamiento cuántico de la aproximación markoviana.

1.2. La Aproximación markoviana en el Movimiento browniano cuántico

Después de introducir el formalismo de Langevin para mostrar cómo se aplica la aproximación markoviana en el cálculo de las propiedades estadísticas de las variables físicas, y cómo se obtiene una ecuación diferencial (en específico una ecuación de Langevin) de una ecuación integro-diferencial, utilizando en ambos casos la aproximación markoviana, se procede a estudiar el mismo modelo de Caldeira-Leggett con el tratamiento de la mecánica cuántica para estudiar las similitudes y diferencias entre ambos tratamientos, así como mostrar si es posible o no aplicar la misma noción de la aproximación markoviana en el tratamiento cuántico análogamente a su aplicación en el tratamiento clásico.

1.2.1. Formalismo de la Mecánica cuántica

La diferencia principal con el tratamiento clásico es el formalismo matemático que se utiliza en el estudio de los sistemas cuánticos. En los siguientes puntos se resumen brevemente los conceptos necesarios que se utilizan en el trabajo presente para presentar el tratamiento cuántico del movimiento browniano en este capítulo y de la emisión espontánea en el capítulo 3.

Descripción de los Sistemas cerrados

Todo sistema cerrado está representado por un espacio de Hilbert \mathcal{H} cuyos elementos $|\Psi\rangle$ (normalizados a uno) se definen como los estados del sistema. El producto interior entre dos kets $|\Phi\rangle$ y $|\Psi\rangle$ se escribe como la aplicación del bra $\langle\Phi|$ en el ket $|\Psi\rangle$, el cual se reduce como el bracket $\langle\Phi|\Psi\rangle$. Sobre el espacio del sistema se definen operadores lineales \hat{O} que actúan sobre los estados $|\Psi\rangle$ y se asocian con los nuevos estados $|\Psi'\rangle = \hat{O}|\Psi\rangle$ en \mathcal{H} . Con estas ideas en consideración se presentan los postulados de la mecánica cuántica [17].

1. El estado de un sistema cerrado al tiempo arbitrario t está definido por el ket $|\Psi(t)\rangle$ en el espacio \mathcal{H} o por el operador de densidad $\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$. Independientemente de su representación, el estado de todo sistema cerrado se define como un estado puro.
2. Toda observable física \mathcal{S} está descrita por un operador hermitiano \hat{S} que actúa sobre el estado físico $|\Psi(t)\rangle$ y define al nuevo estado físico del sistema $|\Psi'(t)\rangle = \hat{S}|\Psi(t)\rangle$. El operador \hat{S} se define como una observable.
3. La medición de la observable física \mathcal{S} en el sistema solo puede resultar en uno de los valores propios de la observable correspondiente \hat{S} . El conjunto de todos los valores propios de \hat{S} se define como el *espectro* de la observable. Asociado a cada observable \hat{S} existen estados

$|s_n\rangle$ en el espacio \mathcal{H} definidos como los estados propios de la observable; la aplicación de \hat{S} sobre los estados propios resulta en $\hat{S}|s_n\rangle = s_n|s_n\rangle$, en donde s_n es el valor propio asociado al estado propio $|s_n\rangle$. El conjunto $\{|s_n\rangle\}_n$ de todos los estados propios forma una base ortonormal completa del espacio \mathcal{H}

$$\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (\text{ortonormalidad}) \quad (1.55a)$$

$$\sum_n |s_n\rangle\langle s_n| = \hat{I}, \quad (\text{completez}) \quad (1.55b)$$

con δ_{ij} la delta de Kronecker e \hat{I} el operador de identidad. Todo estado físico se puede escribir como una combinación lineal de los estados propios

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |s_n\rangle = \sum_n \langle s_n | \Psi(t) \rangle |s_n\rangle, \quad (1.56)$$

en donde los coeficientes de la combinación lineal son los que evolucionan temporalmente. Notando que el bra correspondiente está descrito por la combinación lineal

$$\langle \Psi(t) | = \sum_m c_m^*(t) \langle s_m |, \quad (1.57)$$

se construye la expresión del operador de densidad en términos de la misma base

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{m,n} (\hat{\rho}(t))_{mn} \langle s_m | s_n \rangle, \quad (\hat{\rho}(t))_{mn} = c_m^*(t) c_n(t). \quad (1.58)$$

Cuando más de un estado propio está asociado con el mismo valor propio s_n , se dice que el valor propio está degenerado. La degeneración g_n se define como el número de estados propios que están asociados con el mismo valor propio s_n . En este caso se reescribe $|\Psi(t)\rangle$ como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i(t) |s_n^i\rangle, \quad (1.59)$$

en donde $\{|s_n^i\rangle\}_{i=1}^{g_n}$ es el conjunto de estados propios de la observable \hat{S} asociados al mismo valor propio s_n . El caso degenerado se reduce al no degenerado cuando $g_n = 1$.

4. La probabilidad $P(s_n)$ de medir s_n está dada por la expresión

$$P(s_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle s_n^i | \Psi(t) \rangle|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2. \quad (1.60)$$

En el caso particular cuando la degeneración del valor propio es nula ($g_n = 1$) se obtiene el resultado

$$P(s_n) = |\langle s_n | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_n|^2. \quad (1.61)$$

Esto significa que la única información que se conoce *a priori* del sistema es la probabilidad de medir un valor propio s_n en el proceso de medición de la observable \mathcal{S} . Demostrar esta suposición implica medir la misma observable \mathcal{S} en N sistemas preparados igualmente en el estado $|\Psi(t)\rangle$, contar el número de veces que aparece s_n y dividir por N . En el límite cuando $N \rightarrow \infty$, la probabilidad que se obtiene de medir el valor propio s_n en el ensamble de sistemas debe ser igual a la probabilidad propuesta en (1.60) o (1.61). El promedio experimental que se obtiene de las mediciones de \mathcal{S} debe tender a la expresión

$$\langle \hat{S}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{S} | \Psi(t) \rangle = Tr \left\{ \hat{\rho}(t) \hat{S} \right\} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i(t)|^2 s_n, \quad (1.62)$$

también llamado en la literatura como el valor esperado, en donde $Tr\{-\}$ se define como la traza del producto de operadores respecto a una base arbitraria; en términos de la base $\{|s_n\rangle\}_n$ se expresa como

$$Tr \left\{ \hat{\rho}(t) \hat{S} \right\} = \sum_i \langle s_n | \hat{\rho}(t) \hat{S} | s_n \rangle. \quad (1.63)$$

(1.62) es el valor que la mecánica cuántica predice en el ámbito de las mediciones de las observables físicas.

5. Si la medición de la observable física \mathcal{S} resulta en el valor esperado s_n , el estado del sistema $|\Psi(t)\rangle$ se reduce al estado

$$|\Psi(t)\rangle \implies \frac{\hat{P}_n |\Psi(t)\rangle}{\sqrt{P(s_n)}}, \quad (1.64)$$

en donde \hat{P}_n es el operador que proyecta a los estados propios asociados con s_n

$$\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |s_n^i\rangle \langle s_n^i|, \quad (1.65)$$

y en el caso para $g_n = 1$,

$$\hat{P}_n = |s_n\rangle \langle s_n|. \quad (1.66)$$

6. La evolución temporal del estado $|\Psi(t)\rangle$ está descrita por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (1.67)$$

en donde \hat{H} es la observable asociada con el Hamiltoniano clásico definida como el operador Hamiltoniano. Usando la ecuación del bra correspondiente

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi(t)| = \langle \Psi(t)| \hat{H}, \quad (1.68)$$

se obtiene la ecuación de evolución del operador de densidad

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (1.69)$$

Los puntos anteriores definen el esquema dinámico de Schrödinger en donde los estados evolucionan respecto al tiempo y las observables permanecen constantes. Se introducen los subíndices S para denotar que los estados $|\Psi_S(t)\rangle$ y los operadores \hat{O}_S están descritos en el esquema de Schrödinger. Existen observables físicas que pueden depender explícitamente del tiempo, pero éstas no se tratan en el desarrollo del trabajo presente.

En el caso particular cuando el Hamiltoniano es independiente del tiempo, $|\Psi_S(t)\rangle$ evoluciona en el tiempo según el operador de evolución temporal $\hat{U}(t, t_0)$

$$|\Psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi_S(t_0)\rangle, \quad \hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}_S(t-t_0)/\hbar}, \quad (1.70)$$

el cual satisface las propiedades:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t') \hat{U}(t', t_0) \quad (\text{Cerradura}) \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (\text{Invarianza temporal}), \quad (1.71a)$$

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t) \quad (\text{Unitariedad}). \quad (1.71b)$$

La sustitución de $|\Psi_S(t)\rangle$ en $\langle \hat{S}(t) \rangle$ motiva a definir el esquema dinámico de Heisenberg en donde las observables evolucionan respecto al tiempo y el estado del sistema permanece constante

$$\langle \hat{S}(t) \rangle = \langle \Psi_S(t) | \hat{S}_S | \Psi_S(t) \rangle = \langle \Psi_S(t_0) | \hat{S}_H(t) | \Psi_S(t_0) \rangle, \quad (1.72a)$$

$$\hat{S}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{S}_S \hat{U}(t, t_0), \quad (1.72b)$$

$$|\Psi_H(t)\rangle = |\Psi_H(t_0)\rangle = |\Psi_S(t_0)\rangle. \quad (1.72c)$$

Derivando $\hat{S}_H(t)$ respecto al tiempo y utilizando (1.72b), se obtiene la ecuación de movimiento de los operadores en el esquema de Heisenberg

$$\frac{d}{dt} \hat{S}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{S}_H(t), \hat{H}_H(t)]. \quad (1.73)$$

(1.73) se define como la ecuación de Heisenberg y describe la dinámica de los sistemas físicos en el esquema de Heisenberg. Los distintos esquemas dinámicos en la mecánica cuántica se construyen según la definición del valor esperado del operador en el esquema de Schrödinger; las mediciones observables en un laboratorio deben ser independientes del esquema dinámico en el cual se estudie la evolución temporal del sistema.

Descripción de los Sistemas abiertos

Etiquetando al sistema abierto con el subíndice S y al sistema complementario con el subíndice A , cada uno está descrito por los espacios de Hilbert \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_A . La unión de los sistemas $S + A$ constituye un sistema cerrado descrito por el espacio \mathcal{H} igual al producto tensorial $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_A$. El Hamiltoniano del sistema cerrado $S + A$ se descompone como

$$\hat{H} = \hat{H}_S \otimes \hat{I}_A + \hat{I}_S \otimes \hat{H}_A + \hat{W}, \quad (1.74)$$

en donde \hat{H}_S y \hat{H}_A son los Hamiltonianos libres de los respectivos sistemas, \hat{I}_S y \hat{I}_A las respectivas identidades y \hat{W} el Hamiltoniano que describe el acoplamiento entre los sistemas. Para representar a los operadores arbitrarios \hat{S} y \hat{A} que actúan sobre los espacios \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_A , respectivamente, se realiza el producto tensorial entre el operador y la identidad del otro sistema. Los nuevos operadores, $\hat{S} \otimes \hat{I}_A$ y $\hat{I}_S \otimes \hat{A}$, actúan sobre el sistema correspondiente y están definidos sobre el sistema cerrado $S + A$. En el trabajo presente los operadores que actúan únicamente sobre uno de los sistemas que conforman al sistema cerrado se escriben sin el producto tensorial con la identidad que actúa sobre el otro sistema

$$\hat{S} \otimes \hat{I}_A \equiv \hat{S}, \quad \hat{I}_S \otimes \hat{A} \equiv \hat{A}. \quad (1.75)$$

En el esquema de Schrödinger la dinámica de los sistemas abiertos se describe utilizando el operador de densidad de las siguientes dos formas:

1. Definiendo a $\hat{\sigma}(t)$ como el operador de densidad del sistema cerrado $S + A$, es posible describir el estado de cualquier subsistema S o A aplicando la traza sobre una base de estados propios de \hat{H}_A o \hat{H}_S , respectivamente. Los operadores que resultan

$$\hat{\rho}(t) = Tr_A\{\hat{\sigma}(t)\}, \quad \hat{\chi}(t) = Tr_S\{\hat{\sigma}(t)\}, \quad (1.76)$$

se definen como los operadores de densidad reducidos de los sistemas S y A , respectivamente, los cuales evolucionan en el tiempo según las ecuaciones

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar}Tr_A\left\{\left[\hat{H}, \hat{\sigma}(t)\right]\right\}, \quad \frac{\partial}{\partial t}\hat{\chi}(t) = \frac{1}{i\hbar}Tr_S\left\{\left[\hat{H}, \hat{\sigma}(t)\right]\right\}. \quad (1.77)$$

2. La falta de información sobre cualquiera de los subsistemas S o A para poder describirlo como un sistema cerrado y poder asociarlo con un estado $|\Psi(t)\rangle$ se puede compensar si se conoce una distribución de probabilidad sobre un conjunto de estados $\{|\Psi^k(t)\rangle\}_k$; a cada posible estado $|\Psi^k(t)\rangle$ se le asocia la probabilidad p_k de que el sistema se encuentre en el respectivo estado, la cual satisface las propiedades

$$p_k \geq 0, \quad \sum_k p_k = 1. \quad (1.78)$$

Con esta distribución de probabilidad se define el estado del sistema

$$\hat{\mu}(t) = \sum_k p_k |\Psi^k(t)\rangle\langle\Psi^k(t)|, \quad (1.79)$$

en donde el valor esperado de cualquier observable $\langle\hat{O}(t)\rangle$ se generaliza al promedio sobre los valores esperados de cada estado $|\Psi^k(t)\rangle$

$$\langle\langle\hat{O}(t)\rangle\rangle = \sum_k p_k \langle\Psi^k(t)|\hat{O}|\Psi^k(t)\rangle. \quad (1.80)$$

Este promedio sobre los posibles estados que describen al sistema se reduce al valor esperado $\langle\hat{O}(t)\rangle$ cuando la probabilidad $p_k = \delta_{kl}$, con $|\Psi^l(t)\rangle$ el estado que describe completamente al sistema

$$\langle\langle\hat{O}(t)\rangle\rangle = \sum_k \delta_{kl} \langle\Psi^k(t)|\hat{O}|\Psi^k(t)\rangle = \langle\Psi^l(t)|\hat{O}|\Psi^l(t)\rangle = \langle\hat{O}(t)\rangle. \quad (1.81)$$

El trabajo presente se enfoca en utilizar el esquema de Heisenberg para estudiar la dinámica del movimiento browniano en el modelo de Caldeira-Leggett. Este esquema se desarrolla a profundidad en la siguiente sección.

1.2.2. Formalismo de Heisenberg-Langevin

El modelo de la partícula browniana introducido en 1.1.3 se generaliza a la mecánica cuántica describiendo las observables físicas por sus respectivos operadores hermitianos⁵. El Hamiltoniano de la partícula S está definido por el operador

$$\hat{H}_S = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad (1.82)$$

y el Hamiltoniano del baño de osciladores como la suma de los N Hamiltonianos $\hat{H}_\alpha(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha)$ de los osciladores armónicos unidimensionales

$$\hat{H}_A = \sum_{\alpha=1}^N \hat{H}_\alpha(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha), \quad \hat{H}_\alpha(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha) = \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} \hat{q}_\alpha^2, \quad (1.83)$$

en donde \hat{q}_α y \hat{p}_α satisfacen la regla de conmutación

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha] = i\hbar \hat{I}_A. \quad (1.84)$$

La interacción entre ambos sistemas se generaliza al operador

$$\hat{W} = - \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \hat{q}_\alpha \hat{x} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \hat{x}^2, \quad (1.85)$$

que al juntar con los Hamiltonianos \hat{H}_S y \hat{H}_A , se obtiene el Hamiltoniano del sistema cerrado

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{\hat{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} \left(\hat{q}_\alpha - \frac{c_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \hat{x} \right)^2 \right], \quad (1.86)$$

en donde los operadores del baño conmutan con los operadores de la partícula S cuando se evalúan al mismo tiempo. A diferencia del caso clásico, en la mecánica cuántica es posible aplicar la segunda cuantización para estudiar la dinámica del baño de osciladores, escribiendo los operadores de posición y momento conjugado en términos de operadores de creación y aniquilación [19]. Los operadores de creación y aniquilación de cada oscilador armónico están definidos por las transformaciones

$$\hat{a}_\alpha = \frac{m_\alpha \omega_\alpha \hat{q}_\alpha + i \hat{p}_\alpha}{\sqrt{2\hbar \omega_\alpha m_\alpha}}, \quad \hat{a}_\alpha^\dagger = \frac{m_\alpha \omega_\alpha \hat{q}_\alpha - i \hat{p}_\alpha}{\sqrt{2\hbar \omega_\alpha m_\alpha}}, \quad (1.87a)$$

$$\hat{q}_\alpha = \frac{\sqrt{2\hbar \omega_\alpha m_\alpha}}{2\omega_\alpha m_\alpha} [\hat{a}_\alpha + \hat{a}_\alpha^\dagger], \quad \hat{p}_\alpha = \frac{\sqrt{2\hbar \omega_\alpha m_\alpha}}{2i} [\hat{a}_\alpha - \hat{a}_\alpha^\dagger], \quad (1.87b)$$

los cuales satisfacen la regla de conmutación

⁵El desarrollo presentado en esta sección está basado en el trabajo de Gardiner [18] sobre las ecuaciones de Langevin en el formalismo de la mecánica cuántica.

$$[\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta} \hat{I}_A. \quad (1.88)$$

En términos de los operadores de creación y aniquilación, se reescribe el Hamiltoniano del baño de osciladores como

$$\hat{H}_A = \sum_{\alpha=1}^N \hbar\omega_\alpha \left[\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha + \frac{\hat{I}_A}{2} \right]. \quad (1.89)$$

Utilizando las ecuaciones de Heisenberg se calculan las ecuaciones de movimiento de los operadores de creación y aniquilación

$$\dot{\hat{a}}_\alpha(t) = -i\omega_\alpha \hat{a}_\alpha(t) + i \frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \hat{x}(t), \quad (1.90a)$$

$$\dot{\hat{a}}_\alpha^\dagger(t) = i\omega_\alpha \hat{a}_\alpha^\dagger(t) - i \frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \hat{x}(t). \quad (1.90b)$$

e integrando directamente, resultan

$$\hat{a}_\alpha(t) = \hat{a}_\alpha(t_0) e^{-i\omega_\alpha(t-t_0)} + i \frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_\alpha(t-s)} \hat{x}(s), \quad (1.91a)$$

$$\hat{a}_\alpha^\dagger(t) = \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0) e^{i\omega_\alpha(t-t_0)} - i \frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_\alpha(t-s)} \hat{x}(s). \quad (1.91b)$$

Sustituyendo $\hat{a}_\alpha(t)$ y $\hat{a}_\alpha^\dagger(t)$ en la ecuación de cualquier operador $\hat{S}(t)$ de la partícula S se obtiene la ecuación general de movimiento [18]

$$\dot{\hat{S}}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{S}(t), \hat{H}_S] - \int_{t_0}^t ds \gamma_Q(t-s) \left\{ \dot{\hat{x}}(s), [\hat{x}(t), \hat{S}(t)] \right\} + \hat{L}_{\hat{S}}(t) - \gamma_Q(t-t_0) \left\{ \hat{x}(t_0), [\hat{x}(t), \hat{S}(t)] \right\}, \quad (1.92)$$

en donde se definen

$$\gamma_Q(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{2m_\alpha\omega_\alpha^2} \right) \cos(\omega_\alpha\tau), \quad (1.93a)$$

$$\hat{L}_{\hat{S}}(t) = \frac{1}{2i\hbar} \left\{ \hat{\xi}(t), [\hat{x}(t), \hat{S}(t)] \right\}, \quad (1.93b)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{\xi}(t) &= \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha} \left\{ \hat{q}_{\alpha}(t_0) \cos[\omega_{\alpha}(t-t_0)] + \frac{\hat{p}_{\alpha}(t_0)}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}} \sin[\omega_{\alpha}(t-t_0)] \right\}, \\
 &= \sum_{\alpha=1}^N \sqrt{\frac{\hbar c_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}} \left\{ \hat{a}_{\alpha}(t_0) e^{-i\omega_{\alpha}(t-t_0)} + \hat{a}_{\alpha}^{\dagger}(t_0) e^{i\omega_{\alpha}(t-t_0)} \right\}.
 \end{aligned} \tag{1.93c}$$

(1.92) es la ecuación de movimiento más general de cualquier operador $\hat{S}(t)$ de la partícula S cuando el sistema complementario es un baño de osciladores armónicos con el acoplamiento (1.85). $\gamma_Q(\tau)$ es la función de memoria del operador \hat{S} y $\hat{L}_{\hat{S}}(t)$ (que depende explícitamente de $[\hat{x}(t), \hat{S}(t)]$) es el operador que se busca definir como un operador de Langevin, con $\hat{\xi}(t)$ el operador correspondiente a la función $\xi(t)$ definida en (1.40b).

Nótese que $\hat{L}_{\hat{S}}(t)$ se reduce al operador $\hat{\xi}(t)$ cuando $[\hat{x}(t), \hat{S}(t)]$ es un número complejo; este es el caso del movimiento browniano en donde el operador de interés es el momento $\hat{S}(t) = \hat{p}(t)$ que satisface la regla de conmutación

$$[\hat{x}(t), \hat{p}(t)] = i\hbar \hat{I}_S. \tag{1.94}$$

Con la observación anterior y notando que el operador de posición satisface la ecuación

$$\dot{\hat{x}}(t) = \frac{\hat{p}(t)}{m}, \tag{1.95}$$

se obtiene la ecuación del momento [18]

$$\dot{\hat{p}}(t) = -\frac{1}{m} \int_{t_0}^t ds \gamma(t-s) \hat{p}(s) + \hat{\xi}(t) - \gamma(t-t_0) \hat{x}(t_0), \tag{1.96}$$

que es la ecuación de operadores correspondiente a la ecuación clásica (1.39). La función de memoria $\gamma_Q(\tau)$ se reduce a la función de memoria clásica $\gamma(\tau)$ definida en (1.40a) por la regla de conmutación (1.94) y por el anticonmutador de los operadores con el número complejo. $\hat{L}_{\hat{p}}(t)$ se reduce al operador $\hat{\xi}(t)$ que está únicamente en términos de las variables del baño de osciladores al tiempo inicial de la observación t_0 ; sus propiedades más importantes se muestran en la siguiente sección.

Propiedades del Baño térmico de Osciladores armónicos

Para comparar el formalismo presente con los resultados del formalismo clásico se introduce el estado de equilibrio térmico del baño de osciladores. Este estado está descrito por el operador de densidad

$$\hat{\rho}_A = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_A}, \tag{1.97}$$

en donde \hat{H}_A es el Hamiltoniano del baño de osciladores (1.89) y Z es la función de partición definida como

$$Z = Tr_A \left\{ e^{-\beta \hat{H}_A} \right\}. \quad (1.98)$$

$Tr_A\{-\}$ corresponde a la traza parcial sobre los estados propios $|\mathbf{n}\rangle = |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$ del Hamiltoniano del baño de osciladores, con n_1 cuantos de energía en el primer oscilador, n_2 en el segundo y así sucesivamente hasta n_N . Respecto a esta base la función de partición está dada por

$$Z = \sum_{n_1, \dots, n_N} \langle n_N, \dots, n_1 | e^{-\beta \hat{H}_A} | n_1, \dots, n_N \rangle = \prod_{\alpha=1}^N \frac{e^{-\beta \hbar \omega_\alpha / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\alpha}}, \quad (1.99)$$

en donde se utiliza la identidad

$$\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_\alpha n_\alpha} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\alpha}}.$$

Las propiedades más relevantes del operador $\hat{\xi}$ se muestran en los siguientes puntos [18] y se desarrollan en el apéndice A.3.

1. El promedio sobre el ensamble térmico es cero para todo tiempo

$$\langle \langle \hat{\xi}(t) \rangle \rangle = 0. \quad (1.100)$$

2. La autocorrelación temporal del operador $\hat{\xi}$ está descrita por la función compleja

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \rangle \rangle &= \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \left\{ \left(\frac{\hbar \omega_\alpha}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta \hbar \omega_\alpha}{2} \right] \cos[\omega_\alpha(t-s)] - i \left(\frac{\hbar \omega_\alpha}{2} \right) \sin[\omega_\alpha(t-s)] \right\}, \\ &= \gamma_{ET}(t-s), \end{aligned} \quad (1.101)$$

en donde la componente real se define como la autocorrelación simétrica que depende explícitamente de la temperatura del baño de osciladores

$$\begin{aligned} Re \left\{ \langle \langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \rangle \rangle \right\} &= \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \left(\frac{\hbar \omega_\alpha}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta \hbar \omega_\alpha}{2} \right] \cos[\omega_\alpha(t-s)], \\ &= \frac{1}{2} \langle \langle \{ \hat{\xi}(t), \hat{\xi}(s) \} \rangle \rangle, \end{aligned} \quad (1.102)$$

y la componente imaginaria se define como la autocorrelación antisimétrica

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle \right\} &= - \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} \right) \left(\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} \right) \sin[\omega_{\alpha}(t-s)], \\ &= \frac{1}{2i} \left\langle \left\langle [\hat{\xi}(t), \hat{\xi}(s)] \right\rangle \right\rangle, \end{aligned} \quad (1.103)$$

que es consecuencia de la no conmutatividad del operador $\hat{\xi}$ entre los tiempos t y s .

La diferencia principal entre el formalismo clásico y el formalismo cuántico es que la función de autocorrelación temporal del operador $\hat{\xi}$ no es directamente proporcional a la función de memoria clásica $\gamma(t-s)$ cuando el baño de osciladores armónicos se encuentra en su estado de equilibrio térmico; únicamente en el límite de altas temperaturas cuando $T \rightarrow \infty$ o en el límite clásico cuando $\hbar \rightarrow 0$ se reduce la componente real a la función de memoria clásica y la componente imaginaria a cero, respectivamente. Esto es consecuencia de la distribución de energía en el baño de osciladores al tiempo inicial según el formalismo que se aplique

$$\langle \langle H_{\alpha}(\omega_{\alpha}) \rangle \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (\text{clásico}), \quad \langle \langle \hat{H}_{\alpha}(\omega_{\alpha}, T) \rangle \rangle = \left(\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} \right) \coth \left[\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2k_B T} \right] \quad (\text{cuántico}). \quad (1.104)$$

El caso clásico muestra que cada oscilador tiene en promedio la energía $k_B T$, a diferencia del caso cuántico en donde se muestra una distribución de energía en función de la frecuencia del oscilador y en general de la temperatura del ensamble. En los límites previamente mencionados la función cotangente hiperbólica satisface

$$\lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} \coth \left[\frac{\beta \hbar \omega_{\alpha}}{2} \right] = \frac{2}{\beta \hbar \omega_{\alpha}}, \quad (1.105)$$

en el cual la componente real de la autocorrelación tiende al resultado clásico (1.41b)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \text{Re} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle \right\} = \frac{1}{\beta} \gamma(t-s), \quad (1.106)$$

y la componente imaginaria a cero, reescribiendo la autocorrelación completa como

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \left\langle \left\langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{\beta} \gamma(t-s). \quad (1.107)$$

El límite $T \rightarrow \infty$ que se aplica en las propiedades del operador $\hat{\xi}$ puede interpretarse como el límite $\hbar \omega \ll k_B T$, en el cual se supone que la energía de cada oscilador que compone al baño térmico es mucho menor que la energía promedio a la cual tiene acceso por parte del ensamble

térmico. Los resultados hasta este punto muestran que este caso reduce las propiedades del movimiento browniano cuántico al caso clásico.

3. El coeficiente de difusión del momento D_p se reduce a la integral de la componente real por la propiedad antisimétrica de la parte imaginaria

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle\langle \hat{\xi}(t+\tau)\hat{\xi}(t) \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \operatorname{Re} \left\{ \langle\langle \hat{\xi}(t+\tau)\hat{\xi}(t) \rangle\rangle \right\} = 2D_p. \quad (1.108)$$

La existencia del coeficiente de difusión de la forma (1.108) depende de la convergencia de la componente real de la función de autocorrelación en el límite continuo del baño de osciladores

$$\operatorname{Re} \left\{ \langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle \right\} = \int_0^{\infty} d\omega \left(\frac{c^2(\omega)}{\omega^2} g(\omega) \right) \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] \cos[\omega(t-s)], \quad (1.109)$$

que depende explícitamente del acoplamiento $c(\omega)$ y de la densidad de modos $g(\omega)$. Suponiendo la existencia de D_p se intercambia el orden de integración para utilizar primero la propiedad

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \cos(\omega\tau) = 2 \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\sin(\omega\tau)}{\omega} = 2\pi\delta(\omega), \quad (1.110)$$

y demostrar que D_p es igual al coeficiente de difusión clásico si se utiliza cualquiera de los espectros del ruido clásico (1.51) y se toma el límite $\omega \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} 2D_p &= 2\pi \int_0^{\infty} d\omega \left(\frac{c^2(\omega)}{\omega^2} g(\omega) \right) \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] \delta(\omega) \\ &= 2\pi \cdot \frac{1}{2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{c^2(\omega)g(\omega)}{\omega^2} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] \\ &= 2\pi \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2m\gamma}{\pi} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \frac{2}{\beta\hbar\omega} \\ &= 2 \left(\frac{m\gamma}{\beta} \right). \end{aligned} \quad (1.111)$$

La Aproximación markoviana

La equivalencia entre las ecuaciones (1.39) y (1.96) motiva a aplicar la aproximación markoviana de la partícula S análogamente a su aplicación clásica en la sección 1.1.3. Esto es, haciendo el cambio de variable $\tau = t - s$ en la integral de la ecuación (1.96) y suponiendo que se observa la evolución de la partícula en la escala τ_M que satisface $\tau_\gamma \ll \tau_M$, con τ_γ el ancho temporal de $\gamma(\tau)$, se obtiene [18]

$$-\frac{1}{m} \int_0^{(t-t_0)} d\tau \gamma(\tau) \hat{p}(t-\tau) \approx -\frac{1}{m} \hat{p}(t) \int_0^{\infty} d\tau \gamma(\tau). \quad (1.112)$$

De esta forma se aproxima (1.96) por la ecuación diferencial

$$\dot{\hat{p}}(t) = -\gamma\hat{p}(t) + \hat{\xi}(t), \quad (1.113)$$

con γ el coeficiente de fricción clásico (1.45). El término $\gamma(t - t_0)\hat{x}(t_0)$ es nulo en (1.113) por el mismo argumento del caso clásico. La ecuación (1.113) se define como la ecuación cuántica de Langevin del movimiento Browniano [18], la cual está completamente definida por las propiedades (1.100), (1.101) y (1.108) que satisface el operador $\hat{\xi}$. A diferencia del caso clásico en donde la aproximación markoviana define el tiempo de correlación de la fuerza generalizada $\xi(t)$, la aplicación de la aproximación markoviana en la ecuación (1.113) no define el tiempo de correlación del operador $\hat{\xi}(t)$ en el estado de equilibrio térmico de los osciladores armónicos, por lo que la suposición de un ancho temporal τ_γ de la función de memoria no es suficiente para reproducir los resultados clásicos de la partícula browniana.

El resultado que es consecuencia de la aplicación de la aproximación markoviana como se muestra en (1.113) es la conservación de la regla de conmutación; la disipación de la partícula al baño de osciladores proporcional al término $-\gamma\hat{p}(t)$ debe ser compensada por el operador $\hat{\xi}(t)$ para que la regla de conmutación $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)]$ se conserve a cada tiempo t . De las ecuaciones (1.95) y (1.113) se obtiene la ecuación del conmutador [18]

$$\frac{d}{dt}[\hat{x}(t), \hat{p}(t)] = [\dot{\hat{x}}(t), \hat{p}(t)] + [\hat{x}(t), \dot{\hat{p}}(t)] = -i\hbar\gamma + [\hat{x}(t), \hat{\xi}(t)], \quad (1.114)$$

en donde $[\dot{\hat{x}}(t), \hat{p}(t)] = 0$. El primer término $-i\hbar\gamma$ resulta del término disipativo $-\gamma[\hat{x}(t), \hat{p}(t)]$; para evaluar el segundo conmutador se utiliza el siguiente resultado:

- Despejando $\hat{a}_\alpha(t_0)$ y $\hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)$ de las soluciones (1.91) en términos de los operadores al tiempo t

$$\hat{a}_\alpha(t_0) = \hat{a}_\alpha(t)e^{i\omega_\alpha(t-t_0)} - i\frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_\alpha(s-t_0)} \hat{X}(s), \quad (1.115a)$$

$$\hat{a}_\alpha^\dagger(t_0) = \hat{a}_\alpha^\dagger(t)e^{-i\omega_\alpha(t-t_0)} + i\frac{c_\alpha}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha m_\alpha}} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_\alpha(s-t_0)} \hat{X}(s) \quad (1.115b)$$

y realizando el cambio de variable $\tau = t - s$ resulta el conmutador

$$[\hat{S}(t), \hat{\xi}(t)] = \int_0^{(t-t_0)} d\tau \left(\frac{d}{d\tau} \gamma(\tau) \right) [\hat{S}(t), \hat{x}(t - \tau)], \quad (1.116)$$

en donde $\hat{S}(t)$ es cualquier operador de la partícula Browniana al tiempo t y la derivada de la función de memoria clásica $\gamma(\tau)$ satisface la expresión

$$\frac{d}{d\tau} \gamma(\tau) = - \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \omega_\alpha \sin(\omega_\alpha \tau) = \frac{1}{i\hbar} \frac{d}{d\tau} [\hat{\xi}(t + \tau), \hat{\xi}(t)]. \quad (1.117)$$

Integrando parcialmente (1.116) se obtiene la nueva integral [18]

$$\left[\hat{S}(t), \hat{\xi}(t) \right] = \gamma(t - t_0) \left[\hat{S}(t), \hat{x}(t_0) \right] + \frac{1}{m} \int_0^{(t-t_0)} d\tau \gamma(\tau) \left[\hat{S}(t), \hat{p}(t - \tau) \right]. \quad (1.118)$$

Aplicando la aproximación markoviana el primer término del conmutador es cero y el segundo se reduce a la expresión

$$\left[\hat{S}(t), \hat{\xi}(t) \right] \approx \frac{1}{m} \left[\hat{S}(t), \hat{p}(t) \right] \left(\int_0^\infty d\tau \gamma(\tau) \right) = \gamma \left[\hat{S}(t), \hat{p}(t) \right] \quad (1.119)$$

Sustituyendo $\hat{S}(t)$ por $\hat{x}(t)$ en (1.119) se obtiene el conmutador

$$\left[\hat{x}(t), \hat{\xi}(t) \right] = i\hbar\gamma, \quad (1.120)$$

que al sustituir en (1.114) compensa el término que surge de la disipación para que el conmutador sea una constante

$$\frac{d}{dt} \left[\hat{x}(t), \hat{p}(t) \right] = 0. \quad (1.121)$$

Con este resultado se cierra el marco que abarca la aproximación markoviana del movimiento browniano en términos de la función de memoria. La ecuación integro-diferencial (1.96) se aproxima por la ecuación diferencial (1.113) y la regla de conmutación $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)]$ se conserva en el tiempo. El operador $\hat{\xi}$ que representa la influencia del baño de osciladores sobre la partícula browniana satisface las propiedades (1.100), (1.101) y (1.108) y el ancho temporal τ_γ no determina el tiempo de correlación de $\hat{\xi}$.

Propiedades de la Partícula browniana

El teorema de la regresión y la varianza del momento y de la posición se calculan en el formalismo de Langevin utilizando la función de autocorrelación temporal del operador $\hat{\xi}$. La similitud en la estructura de las ecuaciones (1.46) y (1.113), así como las propiedades (1.41a) y (1.100), permite escribir las expresiones (1.16), (1.18), (1.22) y (1.27) en el caso cuántico como

$$\left\langle \left\langle \hat{p}(t') \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle = \int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \operatorname{Re} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(s) \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle \right\}, \quad (1.122a)$$

$$\left\langle \left\langle \hat{x}(t') \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{\gamma m} \int_{t_0}^{t'} ds \left[1 - e^{-\gamma(t'-s)} \right] \left\langle \left\langle \hat{\xi}(s) \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle, \quad (1.122b)$$

$$\sigma_p^2(t) = e^{-2\gamma t} \int_{t_0}^t ds e^{\gamma s} \int_{t_0}^t ds' \operatorname{Re} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(s) \hat{\xi}(s') \right\rangle \right\rangle \right\}, \quad (1.122c)$$

$$\sigma_x^2(t) = \frac{1}{(\gamma m)^2} \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' [1 - e^{-\gamma(t-s)}][1 - e^{-\gamma(t-s')}] \operatorname{Re} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(s) \hat{\xi}(s') \right\rangle \right\rangle \right\}. \quad (1.122d)$$

La componente real de la autocorrelación del operador $\hat{\xi}$ aparece en (1.122) porque las cantidades a calcular del lado izquierdo son números reales; en el caso de la función de correlación $\left\langle \left\langle \hat{p}(t') \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle$ el operador $\hat{p}(t') \hat{\xi}(t)$ es hermitiano porque $\hat{p}(t')$ conmuta con $\hat{\xi}(t)$ aplicando la aproximación markoviana según el resultado (1.119). Por este mismo resultado, el producto $\hat{x}(t') \hat{\xi}(t)$ no es hermitiano y se considera como parte del integrando la función de correlación completa.

El desarrollo de las funciones anteriores depende del integrando $c^2(\omega)g(\omega)/\omega^2$ y de la convergencia de la integral (1.109). Suponiendo que estas condiciones se satisfacen, es posible realizar primero la integral temporal para expresar a la funciones (1.122) como integrales sobre el dominio de las frecuencias del baño de osciladores. En el apéndice A.3.3 se demuestran los resultados clásicos partiendo de las expresiones (1.101). En los siguientes puntos [18] se discuten propiedades de las funciones (1.122) particulares del tratamiento cuántico.

- El límite de bajas temperaturas $T \rightarrow 0$ se puede interpretar como $\hbar\omega \gg k_B T$, en el cual la energía de cada oscilador es mucho mayor que la energía promedio a la cual tienen acceso por parte del ensamble térmico. La aplicación de este límite en (1.109) reduce la autocorrelación de $\hat{\xi}$ al caso puramente cuántico

$$\left\langle \left\langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle_{T \rightarrow 0} = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \left(\frac{\hbar \omega_\alpha}{2} \right) e^{-i\omega_\alpha(t-s)}, \quad (1.123)$$

en donde la autocorrelación proviene de la energía de los osciladores armónicos en su estado base. En el caso de ruido blanco clásico (1.51c) la autocorrelación del operador $\hat{\xi}$ se reescribe en el límite continuo de los osciladores como

$$\left\langle \left\langle \hat{\xi}(t) \hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{m\hbar\gamma}{\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \omega e^{-i\omega(t-s)}, \quad (1.124)$$

en donde se muestra la divergencia lineal en función de ω . Esta es la causa por la cual las propiedades (1.122) en el límite $T \rightarrow 0$ requieren de un análisis más detallado de (1.124). En la sección presente se muestran únicamente el cálculo de la varianza del momento y la posición en el límite $(t - t_0) \gg \gamma^{-1}$ [18].

- Integrando primero temporalmente la expresión (1.122c) usando (1.124) se obtiene

$$\sigma_{\hat{p}}^2(t)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{m\hbar\gamma}{\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{\gamma^2 + \omega^2}, \quad (t - t_0) \gg \gamma^{-1}. \quad (1.125)$$

Introduciendo una frecuencia máxima Ω que está involucrada en la interacción con la partícula browniana, se observa que la varianza del momento diverge de forma logarítmica en función de esta frecuencia como

$$\sigma_{\hat{p}}^2(t)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{m\hbar\gamma}{\pi} \right) \int_0^\Omega d\omega \frac{\omega}{\gamma^2 + \omega^2} = \left(\frac{m\hbar\gamma}{2\pi} \right) \ln \left(1 + \frac{\Omega^2}{\gamma^2} \right). \quad (1.126)$$

- Integrando primero temporalmente la expresión (1.122d) usando (1.124) se obtiene

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\hbar}{m\gamma\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \omega \left\{ 4 \sin^2 \left[\frac{\omega(t-t_0)}{2} \right] \frac{\gamma^2}{\omega^2} - 2 \frac{\gamma}{\omega} \sin[\omega(t-t_0)] + 1 \right\}. \quad (1.127)$$

El primer término del lado derecho representa el crecimiento de la varianza del operador de posición si se expande asintóticamente la integral correspondiente (véase el apéndice A.3.3)

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t)_{T \rightarrow 0} \approx \left(\frac{2\hbar}{m\gamma\pi} \right) \ln(\gamma(t-t_0)). \quad (1.128)$$

Resumen de la Aproximación markoviana en el Movimiento browniano cuántico

En la sección presente se aplicó la aproximación markoviana al movimiento browniano en el esquema de Heisenberg, la cual aproxima la ecuación integro-diferencial (1.92) por la ecuación diferencial (1.113) suponiendo que la función de memoria clásica tiene un ancho temporal τ_γ . Consecuencia de esta aproximación es la conservación de la regla de conmutación entre los operadores $\hat{x}(t)$ y $\hat{p}(t)$ a cualquier tiempo arbitrario t .

La diferencia principal entre el formalismo clásico y cuántico en el formalismo de Langevin sobre el movimiento browniano es que la función de autocorrelación $\langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle$ es proporcional a la función de memoria clásica $\gamma(t-s)$ únicamente en el límite de altas temperaturas $T \rightarrow \infty$. A cualquier temperatura arbitraria las propiedades de la partícula browniana como el teorema de la regresión y la varianza del momento y de la posición requieren de un análisis más detallado por la divergencia relacionada con la energía de fondo del baño de osciladores en su estado base.

En conclusión, la aplicación de la aproximación markoviana depende del sistema abierto en consideración. Esto se observa inicialmente en la ecuación (1.92) en donde el operador $\hat{L}_{\hat{S}}(t)$ (definido en (1.93b)) depende explícitamente del conmutador entre el operador $\hat{S}(t)$ (que se busca estudiar) y el operador $\hat{x}(t)$ (que acopla al sistema abierto con el baño de osciladores en el modelo de Caldeira-Leggett). Toda la discusión concerniente al movimiento browniano es por la asignación $\hat{S}(t) = \hat{p}(t)$ y la regla de conmutación $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)] = i\hbar$, lo cual resulta en el operador $\hat{\xi}(t)$ que depende únicamente de las variables del baño de osciladores. En general, el conmutador $[\hat{S}(t), \hat{x}(t)]$ es distinto de cero y las propiedades de $\hat{L}_{\hat{S}}(t)$ dependen de los mismos operadores del sistema abierto y del estado en el

cual se encuentra el baño de osciladores. La aplicación de la aproximación markoviana análogamente a como se aplica en el caso clásico va a depender de que la función de autocorrelación temporal del operador $\hat{L}_{\hat{S}}(t)$ sea directamente proporcional a la función de memoria que aparece en la ecuación integro-diferencial del operador $\hat{S}(t)$. Si se satisfacen estos requisitos, se puede aplicar entonces la aproximación markoviana como se realiza en 1.1.2. En caso contrario, es necesario analizar las propiedades de la función de autocorrelación temporal del operador $\hat{L}_{\hat{S}}$ como en la sección 3.3.2 para estudiar la dinámica del sistema abierto de interés.

Capítulo 2

Interacción entre Radiación y Materia

El átomo y el campo radiación conforman el sistema cerrado $S + A$ a estudiar de esta sección en adelante, en donde se etiqueta al átomo como el sistema S y el campo de radiación como el sistema complementario o los alrededores A del átomo. El Hamiltoniano del sistema cerrado está descrito por

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_A + \hat{W}, \quad (2.1)$$

en donde \hat{H}_S representa el Hamiltoniano del átomo, \hat{H}_A el Hamiltoniano del campo de radiación y \hat{W} la interacción entre ambos sistemas. El objetivo de esta sección es presentar brevemente la descripción general de los sistemas independientes que evolucionan según los respectivos Hamiltonianos y preparar el Hamiltoniano de interacción para su aplicación en el capítulo 3.

2.1. Cuantización del Campo de Radiación

En la descripción semiclásica de la interacción entre radiación y materia se estudian los efectos que ocasiona el campo electromagnético clásico sobre la función de onda y/o los operadores que representan la dinámica de los sistemas cuánticos, los cuales están compuestos de partículas cargadas. La descripción cuántica del mismo problema consiste en representar al campo electromagnético como un sistema cuántico, asignándole un espacio de Hilbert, estados físicos y operadores que actúan sobre los estados del sistema.

Al ser los campos clásicos \mathbf{E} y \mathbf{B} observables físicas, tienen asociados en la mecánica cuántica operadores hermitianos $\hat{\mathbf{E}}$ y $\hat{\mathbf{B}}$ que actúan sobre los estados físicos del campo electromagnético. La derivación de los operadores se puede realizar desde un punto de vista heurístico partiendo de los campos clásicos, separando las variables independientes y realizando varias suposiciones que concluyen en una regla de conmutación entre las variables independientes que representan a los

campos. El desarrollo y la notación presentada en esta sección está basada en las referencias de Sakurai [19] y Cohen-Tannoudji [20].

2.1.1. Ecuaciones de Maxwell

La Evolución libre del Campo electromagnético

En la electrodinámica clásica, el campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ y el campo magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ satisfacen las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.2a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.2b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2d)$$

en donde $\rho(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ representan la densidad de carga y la densidad de corriente, respectivamente. Expandiendo los campos en términos de ondas planas mediante la transformada de Fourier se obtienen las ecuaciones de Maxwell en el espacio recíproco

$$i\mathbf{k} \cdot \mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{k}, t), \quad (2.3a)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathcal{B}(\mathbf{k}, t) = 0, \quad (2.3b)$$

$$i\mathbf{k} \times \mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{B}(\mathbf{k}, t), \quad (2.3c)$$

$$i\mathbf{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t) = \frac{4\pi}{c} \mathcal{J}(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{E}(\mathbf{k}, t). \quad (2.3d)$$

en donde cualquier variable arbitraria $\mathbf{O}(\mathbf{r}, t)$ en el espacio real transforma al espacio recíproco $\mathcal{O}(\mathbf{k}, t)$ como

$$\mathcal{O}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \mathbf{O}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{O}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{k} \mathcal{O}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.4)$$

La representación de las ecuaciones de Maxwell en el espacio recíproco motiva a definir las

componentes longitudinales y transversales de los campos y de la densidad de corriente respecto al vector de propagación principal \mathbf{k}

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{E}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) + \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad \mathcal{B}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{B}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) + \mathcal{B}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad \mathcal{J}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{J}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) + \mathcal{J}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.5)$$

las cuales satisfacen

$$\mathcal{E}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = -i4\pi\rho(\mathbf{k}, t)\frac{\hat{k}}{k}, \quad (2.6a)$$

$$\mathcal{B}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{0}, \quad (2.6b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{E}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) + 4\pi\mathcal{J}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = 0, \quad (2.6c)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{B}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = -ick \times \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.6d)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = ick \times \mathcal{B}_{\perp}(\mathbf{k}, t) - 4\pi\mathcal{J}_{\perp}(\mathbf{k}, t). \quad (2.6e)$$

Las ecs. anteriores desacoplan al campo electromagnético en dos partes; la longitudinal (descrita por (2.6a) y (2.6c)) está asociada a las fuentes del campo y la transversal (descrita por (2.6d) y (2.6e)) representa la evolución libre del campo salvo por el término \mathcal{J}_{\perp} en (2.6e); esto es más evidente si se realiza el producto vectorial con el vector de propagación \mathbf{k} en la ecuación (2.6d)

$$ick \times [-ick \times \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t)] = -\omega^2 \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.7)$$

bajo la suposición de que se satisface la relación de dispersión

$$\omega = ck, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (2.8)$$

Con esta observación se reescriben las ecuaciones (2.6d) y (2.6e) como

$$\frac{\partial}{\partial t} [\hat{k} \times \mathcal{B}_{\perp}(\mathbf{k}, t)] = i\omega \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.9a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = i\omega [\hat{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t)], \quad (2.9b)$$

en donde $\hat{k} = \mathbf{k}/k$ representa el vector unitario del vector de propagación \mathbf{k} , y las variables $\mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t)$

y $(\hat{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t))$ se definen como las variables que describen la evolución libre del campo electromagnético.

El Campo de Radiación

El campo eléctrico \mathbf{E} y el campo magnético \mathbf{B} están descritos por el potencial vectorial \mathbf{A} y el potencial escalar U de la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad \mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = -ik \mathcal{U}(\mathbf{k}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}(\mathbf{k}, t), \quad (2.10a)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad \mathcal{B}(\mathbf{k}, t) = ik \times \mathcal{A}(\mathbf{k}, t). \quad (2.10b)$$

Utilizando la libertad de norma de los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} , se propone la norma de Coulomb

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \implies \mathcal{A}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{k} \cdot \mathcal{A}(\mathbf{k}, t) = 0, \quad (2.11)$$

que es equivalente a suponer que el potencial vectorial es únicamente transversal. Bajo esta suposición se redefinen las componentes longitudinales y transversales del campo

$$\mathcal{E}_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = -ik \mathcal{U}(\mathbf{k}, t), \quad (2.12a)$$

$$\mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.12b)$$

$$\mathcal{B}(\mathbf{k}, t) = ik \times \mathcal{A}_{\perp}(\mathbf{k}, t) \implies (\hat{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t)) = -ik \mathcal{A}_{\perp}(\mathbf{k}, t), \quad (2.12c)$$

en donde se observa que las variables del campo electromagnético libre son directamente proporcionales a la componente transversal del potencial vectorial. Se define el campo de radiación como el campo electromagnético libre que evoluciona según las ecuaciones (2.9) en términos de las variables $(\mathcal{E}_{\perp}(\mathbf{k}, t), (\hat{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t)))$, las cuales se definen en términos del potencial vectorial como se muestra en (2.12b) y (2.12c). Equivalentemente, se define el campo de radiación como el potencial vectorial que satisface la norma de Coulomb y evoluciona en el tiempo según la ecuación

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{A}_{\perp}(\mathbf{k}, t) - (i\omega)^2 \mathcal{A}_{\perp}(\mathbf{k}, t) = 0, \quad (2.13)$$

que resulta de sustituir las relaciones (2.12b) y (2.12c) en (2.9b). (2.13) corresponde a la representación en el espacio recíproco de la ecuación de onda homogénea de $\mathbf{A}_{\perp}(\mathbf{r}, t)$; su solución se descompone

en los modos normales del campo de radiación

$$\mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\omega N(k)} [\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) + \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t)], \quad (2.14)$$

en donde $N(k)$ es una constante a definir en la sección 2.1.2, $\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t)$ representa un modo que se propaga en el sentido $+\mathbf{k}$ y $\boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t)$ en el sentido $-\mathbf{k}$. La descripción de cada modo se acompleta introduciendo dos vectores $\boldsymbol{\epsilon}_1$ y $\boldsymbol{\epsilon}_2$ ortonormales entre sí

$$\boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* = \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda = 1, \quad \boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\mu^* = \boldsymbol{\epsilon}_\mu^* \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda = 0, \quad \lambda \neq \mu, \quad \lambda, \mu = 1, 2, \quad (2.15)$$

respecto a los cuales se describe la polarización de cada modo y los expanden como

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = \alpha_1(\mathbf{k}, t)\boldsymbol{\epsilon}_1 + \alpha_2(\mathbf{k}, t)\boldsymbol{\epsilon}_2, \quad \alpha_\lambda(\mathbf{k}, t) = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^*. \quad (2.16)$$

Agregando el vector unitario $\hat{k} = \mathbf{k}/k$, el conjunto $\{\hat{k}, \boldsymbol{\epsilon}_1, \boldsymbol{\epsilon}_2\}$ representa una base ortonormal respecto a la cual se describe cada modo del campo. Esto es, cada modo normal del campo está etiquetado por los números (\mathbf{k}, λ) y expanden completamente al potencial vectorial como

$$\mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\omega N(k)} \sum_{\lambda=1,2} [\alpha_\lambda(\mathbf{k}, t)\boldsymbol{\epsilon}_\lambda + \alpha_\lambda^*(-\mathbf{k}, t)\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^*], \quad (2.17)$$

en donde, visto de frente cada modo, el primer término es un modo que se propaga con polarización $\boldsymbol{\epsilon}_\lambda$ en el sentido \mathbf{k} y el segundo es otro modo que se propaga en el sentido $-\mathbf{k}$ con polarización $\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^*$.

Según la ecuación (2.13), cada modo normal evoluciona en el tiempo como

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = -i\omega \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) \quad \Longrightarrow \quad \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = e^{-i\omega(t-t_0)} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t_0), \quad (2.18a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t) = i\omega \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t) \quad \Longrightarrow \quad \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t) = e^{i\omega(t-t_0)} \boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t_0), \quad (2.18b)$$

y utilizando estos, se descompone $\partial/\partial t \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t)$ en términos de sus modos normales como

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) = \frac{i}{2N(k)} [\boldsymbol{\alpha}^*(-\mathbf{k}, t) - \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t)]. \quad (2.19)$$

Con las expansiones (2.14) y (2.19) se escriben los modos normales en términos de las variables del campo electromagnético libre como

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{k}, t) = N(k) \left[\omega \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) + i \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) \right] = icN(k) \left[(\hat{k} \times \mathcal{B}_\perp(\mathbf{k}, t)) - \boldsymbol{\mathcal{E}}_\perp(\mathbf{k}, t) \right], \quad (2.20a)$$

$$\alpha^*(-\mathbf{k}, t) = N(k) \left[\omega \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) \right] = icN(k) \left[(\hat{k} \times \mathcal{B}_\perp(\mathbf{k}, t)) + \mathcal{E}_\perp(\mathbf{k}, t) \right]. \quad (2.20b)$$

Con las transformaciones (2.14), (2.19) y (2.20) es equivalente describir el campo electromagnético en términos de los modos normales o del campo de radiación. La descripción se acompleta escribiendo $\mathcal{E}_\perp(\mathbf{k}, t)$ y $\hat{k} \times \mathcal{B}_\perp(\mathbf{k}, t)$ en términos de los modos normales

$$\mathcal{E}_\perp(\mathbf{k}, t) = \frac{i}{2cN(k)} [\alpha(\mathbf{k}, t) - \alpha^*(-\mathbf{k}, t)], \quad (2.21a)$$

$$(\hat{k} \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, t)) = \frac{-i}{2cN(k)} [\alpha(\mathbf{k}, t) + \alpha^*(-\mathbf{k}, t)]. \quad (2.21b)$$

2.1.2. Cuantización del Campo de Radiación

La energía del campo de radiación está descrita por el Hamiltoniano

$$H_F = \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} (|\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t)|^2 + |\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|^2) = \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{k} (|\mathcal{E}_\perp(\mathbf{k}, t)|^2 + |\mathcal{B}(\mathbf{k}, t)|^2), \quad (2.22)$$

en donde la segunda integral corresponde a la suma de todos los modos del campo que componen a la radiación. En términos del potencial vectorial y de los modos normales se reescribe H_F como

$$H_F = \frac{1}{8\pi c^2} \int d\mathbf{k} \left[\left| \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t) \right|^2 + \omega^2 |\mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t)|^2 \right] = \frac{1}{16\pi c^2} \int d\mathbf{k} \frac{1}{N^2(k)} [\alpha(\mathbf{k}, t) \cdot \alpha^*(\mathbf{k}, t) + \alpha^*(\mathbf{k}, t) \cdot \alpha(\mathbf{k}, t)], \quad (2.23)$$

lo cual motiva a redefinir las variables independientes del campo de radiación (2.12b) y (2.12c) como

$$\mathcal{Q}(\mathbf{k}, t) = \frac{\mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t)}{\sqrt{4\pi c^2}}, \quad \Pi(\mathbf{k}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathcal{A}_\perp(\mathbf{k}, t)}{\sqrt{4\pi c^2}} \right), \quad (2.24)$$

que reescriben el Hamiltoniano como

$$H_F = \int d\mathbf{k} \left[\frac{|\Pi(\mathbf{k}, t)|^2}{2} + \frac{\omega^2 |\mathcal{Q}(\mathbf{k}, t)|^2}{2} \right] = \int d\mathbf{k} \sum_{\lambda=1,2} \left[\frac{|\Pi_\lambda(\mathbf{k}, t)|^2}{2} + \frac{\omega^2 |\mathcal{Q}_\lambda(\mathbf{k}, t)|^2}{2} \right], \quad (2.25)$$

y satisfacen las ecuaciones

$$\frac{\partial H_F}{\partial \Pi_\lambda(\mathbf{k}, t)} = \dot{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t), \quad \frac{\partial H_F}{\partial \mathcal{Q}_\lambda(\mathbf{k}, t)} = -\dot{\Pi}_\lambda(\mathbf{k}, t). \quad (2.26)$$

Esto es, las variables (2.24) se comportan como variables conjugadas del campo de radiación que

evoluciona según el Hamiltoniano (2.25), en donde $\mathcal{Q}_\lambda(\mathbf{k}, t)$ es la coordenada generalizada del modo normal (\mathbf{k}, λ) y $\Pi_\lambda(\mathbf{k}, t)$ es su respectivo momento conjugado. La energía del campo electromagnético libre según H_F es equivalente a la energía de un conjunto de osciladores armónicos libres etiquetados por los modos (\mathbf{k}, λ) . Estas observaciones motivan a realizar la cuantización del campo de radiación en términos de las variables dinámicas conjugadas (\mathcal{Q}, Π) haciendo las siguientes suposiciones.

1. Las variables dinámicas $\mathcal{Q}(\mathbf{k}, t)$ y $\Pi(\mathbf{k}, t)$ están representadas en la mecánica cuántica por los operadores $\hat{\mathcal{Q}}(\mathbf{k}, t)$ y $\hat{\Pi}(\mathbf{k}, t)$. Las componentes de los operadores satisfacen las reglas de conmutación

$$\left[\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t), \hat{\Pi}_\mu(\mathbf{k}', t) \right] = i\hbar\delta_{\lambda,\mu}\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\hat{I}, \quad \left[\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t), \hat{\Pi}_\mu^\dagger(\mathbf{k}', t) \right] = i\hbar\delta_{\lambda,\mu}\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\hat{I}, \quad (2.27)$$

en donde

$$\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t) = \hat{\mathcal{Q}}(\mathbf{k}, t) \cdot \epsilon_\lambda^*, \quad \hat{\Pi}_\mu(\mathbf{k}', t) = \hat{\Pi}(\mathbf{k}', t) \cdot \epsilon_\mu^*. \quad (2.28)$$

2. Las componentes de los modos normales $\alpha_\lambda(\mathbf{k}, t)$ y $\alpha_\lambda^*(\mathbf{k}, t)$ están representadas en la mecánica cuántica por los operadores de creación y aniquilación $\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t)$ y $\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t)$, respectivamente, los cuales evolucionan en el esquema de Heisenberg según las soluciones (2.18) como

$$\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) = e^{-i\omega(t-t_0)}\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t_0), \quad \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) = e^{i\omega(t-t_0)}\hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t_0), \quad (2.29)$$

y en el esquema de Schrödinger los operadores se evalúan al tiempo inicial t_0 , cuando se comienza la observación del sistema. Utilizando las reglas de conmutación (2.27), los operadores de creación y aniquilación satisfacen

$$[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t), \hat{a}_\mu^\dagger(\mathbf{k}', t)] = \delta_{\lambda,\mu}\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\hat{I}, \quad (2.30)$$

si y solo si la constante $N(k)$ presentada en (2.20) está definida por

$$N(k) = \frac{1}{\sqrt{8\pi\hbar\omega c^2}}. \quad (2.31)$$

3. Las reglas de transformación entre los operadores se expresan como

$$\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left[\omega \hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t) + i \hat{\Pi}_\lambda(\mathbf{k}, t) \right], \quad \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \left[\omega \hat{\mathcal{Q}}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) - i \hat{\Pi}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) \right], \quad (2.32a)$$

$$\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \left[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) + \hat{a}_\lambda^\dagger(-\mathbf{k}, t) \right], \quad \hat{\Pi}_\lambda(\mathbf{k}, t) = i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} \left[\hat{a}_\lambda^\dagger(-\mathbf{k}, t) - \hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) \right], \quad (2.32b)$$

en donde los operadores $\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{k}, t)$ y $\hat{\Pi}_\lambda(\mathbf{k}, t)$ satisfacen

$$\hat{\mathcal{Q}}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) = \hat{\mathcal{Q}}_\lambda(-\mathbf{k}, t), \quad \hat{\Pi}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) = \hat{\Pi}_\lambda(-\mathbf{k}, t), \quad (2.33)$$

por la propiedad de hermiticidad que satisfacen los operadores $\hat{\mathcal{Q}}_\lambda(\mathbf{r}, t)$ y $\hat{\Pi}_\lambda(\mathbf{r}, t)$ en el espacio real.

Operadores del Campo de Radiación

Con el postulado 2 y la constante de normalización $N(k)$ se construyen los operadores del campo de radiación en el espacio real. Calculando la transformada inversa de Fourier de los operadores $\hat{\mathcal{E}}_\perp(\mathbf{k}, t)$, $\hat{\mathcal{B}}(\mathbf{k}, t)$ y $\hat{\mathcal{A}}(\mathbf{k}, t)$ en términos de los operadores de creación y aniquilación, se obtienen las representaciones en el espacio real

$$\hat{\mathcal{E}}_\perp(\mathbf{r}, t) = i \int d\mathbf{k} E(k) \sum_{\lambda=1,2} \left[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad E(k) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{(2\pi)^3}}, \quad (2.34a)$$

$$\hat{\mathcal{B}}(\mathbf{r}, t) = i \int d\mathbf{k} B(k) \mathbf{k} \times \sum_{\lambda=1,2} \left[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad B(k) = \frac{E(k)}{k}, \quad (2.34b)$$

$$\hat{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{k} A(k) \sum_{\lambda=1,2} \left[\hat{a}_\lambda(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad A(k) = \frac{E(k)}{k} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega(2\pi)^3}}. \quad (2.34c)$$

Para modelar todo el espacio que ocupa el campo de radiación, se imponen condiciones a la frontera periódicas en una cavidad de volumen V y lado L ($V = L^3$) en el espacio real, lo cual discretiza al vector de propagación

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.35)$$

y las integrales se pueden intercambiar por la suma discreta sobre todos los modos que componen al campo de radiación dentro de la cavidad

$$\int d\mathbf{k} \sum_{\lambda=1,2} (-) \iff \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{k},\lambda} (-), \quad (2.36)$$

en donde la suma en el caso discreto se debe interpretar como la suma sobre todos los posibles valores \mathbf{n} que representan a los vectores de propagación dentro de la cavidad según la relación (2.35)

$$\sum_{\mathbf{k},\lambda} (-) = \sum_{n_x, n_y, n_z=0, \pm 1, \dots} (-) \sum_{\lambda=1,2} (-).$$

Consecuencia de esta suposición es la discretización de los operadores del campo de radiación [19, 20]

$$\hat{\mathbf{E}}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{E}_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad \mathcal{E}_k = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V}}, \quad (2.37a)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{B}_k \mathbf{k} \times \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad \mathcal{B}_k = \frac{\mathcal{E}_k}{k}, \quad (2.37b)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{A}_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad \mathcal{A}_k = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}}, \quad (2.37c)$$

en donde se redefinen los operadores de creación y aniquilación como

$$\hat{a}_{\lambda}(\mathbf{k}, t) \iff \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{V}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t), \quad \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}, t) \iff \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{V}} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t), \quad (2.38)$$

con la regla de conmutación

$$\left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^{\dagger}(t) \right] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} \hat{I}. \quad (2.39)$$

Con estos resultados se reescribe el Hamiltoniano (2.23)

$$\hat{H}_F = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2} \right) \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) \right] = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}(t) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}(t) + \frac{\hat{I}}{2} \right], \quad (2.40)$$

que representa la dinámica independiente del campo de radiación (discreto) dentro de la cavidad.

2.2. Estructura atómica

2.2.1. Átomos multielectrónicos

Considérese un átomo de número atómico Z con un núcleo puntual centrado en el origen de carga $+Ze$ y masa M mucho mayor en comparación con la masa m de cada uno de los Z electrones con carga total $-Ze$ que constituyen al átomo. Un estudio detallado del sistema presente consiste en el análisis de los siguientes puntos ¹ :

1. La energía cinética del núcleo, la energía cinética de los electrones, su energía potencial respecto al núcleo y la repulsión electrostática entre ellos.
2. La interacción magnética entre el momento angular intrínseco (espín) y orbital de cada electrón.
3. La interacción magnética entre el momento angular total de los electrones y el momento angular intrínseco del núcleo.
4. Correcciones relativistas, interacción entre el momento angular intrínseco de los electrones, la extensión finita del núcleo, entre otras.

En el esquema de Schrödinger, la dinámica del átomo como sistema independiente está representada por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t) = \hat{H}_S \Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t), \quad (2.41)$$

en donde \hat{H}_S el Hamiltoniano del átomo constituido por los puntos 1-4 y $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z)$ representa la función de onda del núcleo y los Z electrones que constituyen al átomo. \mathbf{q}_i representa el par de coordenadas $(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i)$, con \mathbf{r}_i la posición y \mathbf{s}_i el espín de la i -ésima partícula ($i = 0$ para el núcleo e $i = 1, 2, \dots, Z$ para los electrones). Bajo la suposición de que \hat{H}_S no depende explícitamente del tiempo y de que sea un operador lineal, la función de onda Ψ se descompone linealmente como la suma de funciones de onda $\Psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t)$ de los estados estacionarios

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t) = \sum_{\mathbf{n}_a} c_{\mathbf{n}_a} \Psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t), \quad (2.42)$$

en donde el índice \mathbf{n}_a con el subíndice a representa los números cuánticos que definen a cada estado estacionario del átomo, con la respectiva amplitud de probabilidad $c_{\mathbf{n}_a}$. Cada función de onda $\Psi_{\mathbf{n}_a}$ se factoriza como el producto de funciones

$$\Psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z; t) = \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) \phi_{\mathbf{n}_a}(t), \quad (2.43)$$

¹El desarrollo de esta sección está basado en la referencia de Bransden [21].

con $\phi_{\mathbf{n}_a}(t)$ la evolución temporal libre del \mathbf{n}_a -ésimo estado estacionario del átomo y $\psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z)$ la parte de la función de onda que depende únicamente de las coordenadas $\{\mathbf{q}_i\}_{i=0}^Z$. La función $\phi_{\mathbf{n}_a}(t)$ evoluciona como la exponencial compleja

$$\phi_{\mathbf{n}_a}(t) = e^{-iE_{\mathbf{n}_a}^T(t-t_0)/\hbar}, \quad (2.44)$$

con $E_{\mathbf{n}_a}^T$ la energía total del \mathbf{n}_a -ésimo estado estacionario, proveniente de la energía del núcleo, de los electrones y de las distintas correcciones. Sustituyendo (2.43) en la ecuación de Schrödinger (2.41) y utilizando el resultado anterior, resulta la ecuación de Schrödinger de los estados estacionarios

$$\hat{H}_S \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a}^T \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z). \quad (2.45)$$

2.2.2. Átomo de N Niveles

El conjunto de todos los estados estacionarios del átomo $\alpha_i = \{|\mathbf{n}_a^i\rangle\}^2$ forma una base del espacio \mathcal{H}_S en donde cualquier estado arbitrario (2.42) se escribe en la notación de Dirac como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\mathbf{n}_a^i} C_{\mathbf{n}_a^i} |\mathbf{n}_a^i(t)\rangle. \quad (2.46)$$

En el cuadro 2.1 se presentan los valores de $|\mathbf{n}_a^i\rangle$ según la corrección o perturbación que se agrega al Hamiltoniano \hat{H}_S .

Cuando se busca estudiar la transición electrónica entre N estados particulares se puede expandir $|\Psi(t)\rangle$ como una combinación lineal de los estados estacionarios de interés. Éstos se enumeran y etiquetan como $|l\rangle$ ($l = 1, \dots, N$) y forman una base ortonormal completa

$$\langle k|l\rangle = \langle l|k\rangle \delta_{k,l}, \quad (2.47a)$$

$$\sum_{l=1}^N |l\rangle\langle l| = \hat{I}_N, \quad (2.47b)$$

con \hat{I}_N el operador de identidad que actúa sobre el subespacio del átomo de N niveles. Análogamente se definen las energías de los estados estacionarios

$$\hat{H}_S |l\rangle = E_l |l\rangle, \quad (2.48)$$

en donde $E_k \neq E_l$ para $k \neq l$ (no degenerados). Los valores específicos de los números cuánticos que definen a cada $|l\rangle$ están dados por las reglas de selección presentadas en la sección B.2.5. La diferencia

²El superíndice $i = CF, LS, FS, HS$ representa la corrección o perturbación aplicada al Hamiltoniano \hat{H}_S , véase el apéndice B.2.

entre las energías motiva a definir la frecuencia de Bohr ω_{kl} asociada a la transición electrónica entre los dos estados del átomo

$$\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}. \quad (2.49)$$

La representación de cualquier operador atómico \hat{S} en el esquema de Schrödinger respecto al sistema de N niveles se expresa como la descomposición

$$\hat{S} = \sum_{i,j=1}^N \hat{S}_{ij} \hat{\sigma}_{ij}, \quad \hat{S}_{ij} = \langle i | \hat{S} | j \rangle, \quad (2.50)$$

en donde se definen los operadores de transición atómico $\hat{\sigma}_{ij}$ como

$$\hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle\langle j|, \quad (2.51a)$$

$$[\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\sigma}_{kl}] = \delta_{jk} \hat{\sigma}_{il} - \delta_{li} \hat{\sigma}_{kj}. \quad (2.51b)$$

Por definición, \hat{H}_S es diagonal en la base γ_N y se puede descomponer según (2.50) como

$$\hat{H}_S = \sum_{k=1}^N E_k \hat{\sigma}_{kk}. \quad (2.52)$$

Hamiltoniano	Estado del Átomo	Degeneración
\hat{H}_S^{CF}	$ \mathbf{n}_a^{CF}\rangle$	m_l
\hat{H}_S^1	$ \mathbf{n}_a^{LS}\rangle$	M_L, M_S
\hat{H}_S^2	$ \mathbf{n}_a^{FS}\rangle$	M_J
\hat{H}_S^3	$ \mathbf{n}_a^{HS}\rangle$	M_F

Cuadro 2.1: Estados del átomo $|\mathbf{n}_a^i\rangle$ ($i = CF, LS, FS, HS$) según la corrección o perturbación al Hamiltoniano \hat{H}_S . CF representa las soluciones bajo la aproximación del campo central, LS el acoplamiento LS, FS la estructura fina y HF la estructura hiperfina.

2.3. Interacción entre Radiación y Materia

En el trabajo presente se consideran transiciones electrónicas que involucran únicamente la emisión y la absorción de un solo fotón, lo cual está representado por el Hamiltoniano de acoplamiento mínimo [21–23]

$$\hat{W} = \frac{e}{mc} \sum_{l=1}^Z \left(\hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r}_l) \cdot \hat{\mathbf{p}}_l \right), \quad (2.53)$$

con $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_l, t)$ el potencial vectorial evaluado en la posición del l -ésimo electron del átomo, m la masa del electrón, e el valor absoluto de la carga del electrón, $\hat{\mathbf{p}}^l$ el operador de momento del l -ésimo electrón y Z el número atómico.³

Utilizando la descomposición (2.50) de los operadores atómicos, se reescribe \hat{W} como

$$\hat{W} = \sum_{i,j=1}^N \hat{W}_{ij} \hat{\sigma}_{ij}, \quad \hat{W}_{ij} = \sum_{l=1}^Z \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{eA_{\mathbf{k}}}{mc} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} (\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} \cdot \langle i | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \hat{\mathbf{p}}_l | j \rangle) + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} (\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* \cdot \langle i | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \hat{\mathbf{p}}_l | j \rangle) \right\}, \quad (2.55)$$

en donde el primer término corresponde a la absorción de un fotón en la transición $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ y el segundo término corresponde a la emisión de un fotón en la misma transición. Esta descomposición se utiliza para estudiar las transiciones electrónicas bajo las aproximaciones de dipolo eléctrico y de onda rotante, las cuales se presentan a continuación.

2.3.1. Aproximación de Dipolo eléctrico

El parámetro \mathbf{r}_l representa la posición en la cual se busca aplicar el potencial vectorial, que en este caso corresponde a la región del espacio en donde es probable que se ubique el l -ésimo electrón del átomo. Bajo la suposición de un núcleo infinitamente masivo en comparación a la masa del electrón ($M \gg m$), el vector de posición del centro de masas \mathbf{R} del átomo (véase la fig. 2.1a). Cuando la distancia a la cual se encuentran los electrones respecto al núcleo es del orden del radio de Bohr $a_0 \approx 0,5 \text{ \AA} = 0,5 \times 10^{-10} m$ y la longitud de onda de los modos de oscilación del campo de radiación varía desde las ondas de radio ($\lambda_r \approx 10^2 m$) hasta la luz ultravioleta ($\lambda_{uv} \approx 10^{-9} m$), se puede despreciar el cociente que resulta del producto punto entre el vector de onda y el vector de posición

³Notando que la componente transversal del campo vectorial se define como la variable canónica de la posición de los osciladores armónicos que componen al campo de radiación (véase (2.32b)), se reescribe \hat{W} como

$$\hat{W} = \frac{e\sqrt{4\pi c^2}}{m} \sum_{l=1}^Z \left(\hat{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_l, t) \cdot \hat{\mathbf{p}}_l \right), \quad (2.54)$$

que es un acoplamiento bilineal entre las variables $\hat{\mathbf{Q}}$ y $\hat{\mathbf{p}}$, a diferencia del acoplamiento bilineal (1.85) entre la variable de posición canónica del operador de posición \hat{q}_{α} de los osciladores armónicos y el operador de posición \hat{x} de la partícula browniana.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'_l \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} + \frac{2\pi a_0}{\lambda} \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \implies e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \approx e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad \lambda \gg a_0. \quad (\text{Aproximación de dipolo eléctrico}) \quad (2.56)$$

El resultado anterior se conoce en la bibliografía como la Aproximación de Dipolo eléctrico [23], así como la Aproximación de Onda larga [20] (véase la fig. 2.1b). Bajo esta aproximación, el potencial vectorial no varía espacialmente en la región que se encuentra aproximadamente a una distancia del orden del radio de Bohr a_0 y se evalúa en el punto del espacio en donde se encuentra el centro de masa del átomo, en este caso el núcleo. Esta aproximación reduce \hat{W}_{ij} a la expresión

$$\hat{W}_{ij} = \sum_{l=1}^Z \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{eA_k}{mc} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot (\hat{\mathbf{p}}_l)_{ij}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* \cdot (\hat{\mathbf{p}}_l)_{ij}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right\}. \quad (2.57)$$

La aproximación de dipolo eléctrico introduce una longitud de onda inferior $\lambda_{DE} \simeq 10^{-9}m$ a todas las longitudes de onda del campo de radiación que satisfacen la desigualdad (2.56). Asociada a esta longitud de onda se define la frecuencia $\omega_{DE} = 2\pi c/\lambda_{DE} \simeq 10^{19} s^{-1}$ que corresponde a la máxima frecuencia del campo de radiación que satisface la aproximación de dipolo eléctrico. Esta es la frecuencia que se utiliza desde este punto como el límite superior del conjunto de frecuencias de los modos del campo de radiación.

Nótese que el operador de momento de cada electrón se puede reescribir en términos de $\hat{\mathbf{R}}$ y $\hat{\mathbf{r}}'_l$ como

$$\hat{\mathbf{p}}_l = m\dot{\hat{\mathbf{r}}}_l = m \left(\dot{\hat{\mathbf{R}}} + \dot{\hat{\mathbf{r}}}'_l \right) = \frac{m}{i\hbar} \left(\left[\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}_S \right] + \left[\hat{\mathbf{r}}'_l, \hat{H}_S \right] \right) \quad (2.58)$$

por lo que el elemento de matriz $(\hat{\mathbf{p}}_l)_{ij}$ se reescribe

$$(\hat{\mathbf{p}}_l)_{ij} = -i \frac{\omega_{ij} m}{e} (\hat{\boldsymbol{\mu}}_l)_{ij}, \quad (\hat{\boldsymbol{\mu}}_l)_{ij} = \langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}}_l | j \rangle = \langle i | -e\hat{\mathbf{r}}'_l | j \rangle, \quad (\hat{\boldsymbol{\mu}}_l)_{ij} = (\hat{\boldsymbol{\mu}}_l)_{ji}^*, \quad (2.59)$$

con $\hat{\boldsymbol{\mu}}_l$ el operador de momento dipolar eléctrico del l -ésimo electrón respecto al núcleo. De esta forma, los términos \hat{W}_{ij} se reducen a la expresión

$$\hat{W}_{ij} = -i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(\frac{\omega_{ij} A_k}{c} \right) \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right\}, \quad \hat{\mathbf{D}}_{ij} = \sum_{l=1}^Z (\hat{\boldsymbol{\mu}}_l)_{ij}. \quad (2.60)$$

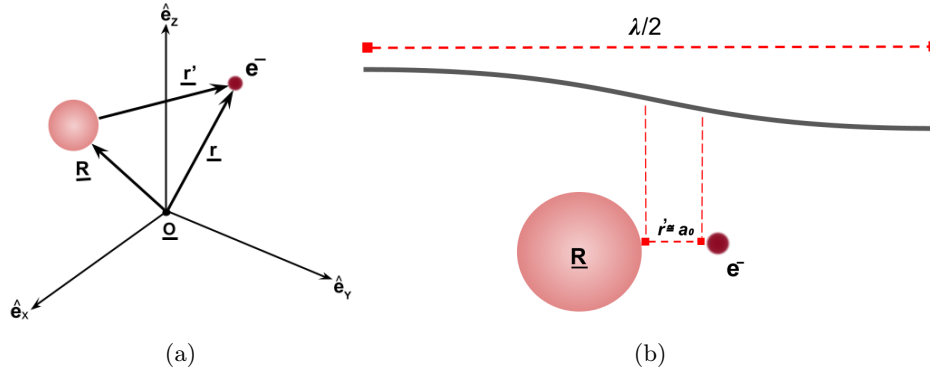


Figura 2.1: Esquemas de la aproximación de dipolo eléctrico. Figura (a): El vector de posición \mathbf{r} en donde se busca aplicar el potencial vectorial $\hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r})$ se escribe como $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}'$, con \mathbf{R} el vector de posición del centro de masas del átomo y \mathbf{r}' el vector que representa la distancia relativa entre el electrón que realiza la transición y el centro de masas. Bajo la suposición $M \gg m$, \mathbf{R} se centra en el núcleo del átomo. Figura (b): El campo de radiación no varía espacialmente a una distancia $r' \approx a_0$ cuando la longitud de onda del campo de radiación λ satisface $\lambda \gg a_0$.

2.3.2. Aproximación de Onda rotante

Las transiciones electrónicas en el átomo de N niveles están modeladas por los elementos de matriz \hat{W}_{ij} dados por (2.60), en donde cada transición consiste de un proceso de emisión o absorción de un fotón. Suponiendo que $E_i < E_j$, los procesos que conservan la energía son la emisión de un fotón en la desexcitación $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ (véase la fig. 2.2a)

$$\hat{W}_{ij}^e \hat{\sigma}_{ij} = i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda ij} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} \hat{\sigma}_{ij}, \quad D_{\mathbf{k}\lambda ij} = \left(\frac{\omega_{ji} A_k}{\hbar c} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \left(\frac{\omega_{ji}}{\hbar} \right) \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_k V}} (\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2.61)$$

y la absorción de un fotón en la excitación $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ (véase la fig. 2.2b)

$$\hat{W}_{ji}^e \hat{\sigma}_{ji} \equiv \left(\hat{W}_{ij}^e \hat{\sigma}_{ij} \right)^{\dagger} = -i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda ij}^* \hat{\sigma}_{ji} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \quad D_{\mathbf{k}\lambda ij}^* = \left(\frac{\omega_{ji} A_k}{\hbar c} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}^*) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (2.62)$$

El producto de operadores está ordenado según la convención del ordenamiento normal, colocando los operadores de creación en el extremo izquierdo y los de aniquilación en el extremo derecho. Los superíndices e se utilizan para recalcar que son los elementos de matriz asociados a la conservación de la energía. Los otros dos procesos que no conservan la energía, correspondientes a la absorción de un fotón en la desexcitación $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ (fig. 2.3a) y a la emisión de un fotón en la excitación $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ (fig. 2.3b), aparecen en las ecuaciones de movimiento como términos altamente oscilantes que dificultan la visualización de los procesos que conservan la energía. La diferencia entre estos términos se aprecia claramente si se sustituyen los operadores por su evolución libre. La diferencia entre estos términos

se aprecia claramente en el esquema de interacción, en donde el producto entre los operadores de creación y aniquilación y los de transición atómica oscilan a las frecuencias $(\omega_k \pm \omega_{ji})$ como se muestra en las siguientes expresiones

$$\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t)\tilde{\sigma}_{ji}(t) \approx e^{i(\omega_k - \omega_{ji})(t-t_0)}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0)\hat{\sigma}_{ji}(t_0), \quad \tilde{\sigma}_{ji}(t)\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \approx e^{-i(\omega_k - \omega_{ji})(t-t_0)}\hat{\sigma}_{ji}(t_0)\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \quad (2.63a)$$

$$\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t)\tilde{\sigma}_{ji}(t) \approx e^{i(\omega_k + \omega_{ji})(t-t_0)}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0)\hat{\sigma}_{ji}(t_0), \quad \tilde{\sigma}_{ji}(t)\tilde{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \approx e^{-i(\omega_k + \omega_{ji})(t-t_0)}\hat{\sigma}_{ji}(t_0)\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \quad (2.63b)$$

con $\omega_{ji} > 0$ por la suposición inicial $E_j - E_i > 0$, en donde (2.63a) corresponde a los términos que conservan la energía y (2.63b) a los que no conservan la energía. La aproximación de onda rotante o RWA por sus siglas en inglés (Rotating Wave Approximation) consiste en despreciar los términos altamente oscilantes (2.63b), los cuales corresponden a los procesos previamente mencionados que no conservan la energía. Tras la aproximación de dipolo eléctrico y de onda rotante, se redefine el operador \hat{W} en términos de los procesos que conservan la energía

$$\hat{W} = \sum_{i,j}^N \hat{W}_{ij}^e \hat{\sigma}_{ij}, \quad (2.64)$$

y el Hamiltoniano (2.1) queda completamente definido para el capítulo 3 en donde se estudian las transiciones electrónicas para $N = 2$ y $N = 3$.

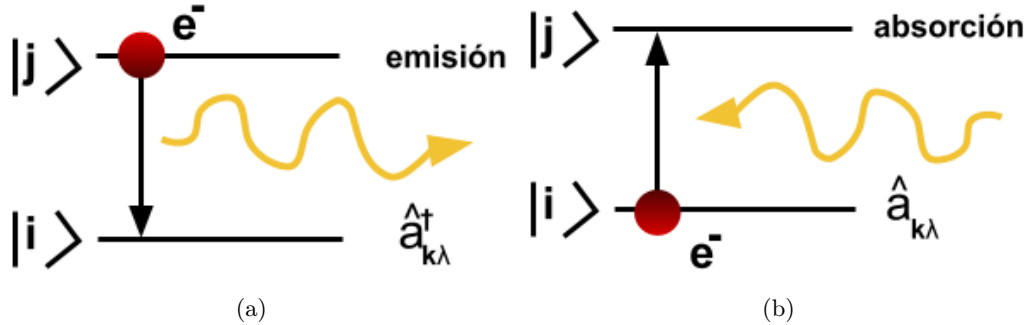


Figura 2.2: Procesos de emisión o absorción de un fotón en las transiciones electrónicas entre los estados $|j\rangle$ e $|i\rangle$ ($E_i < E_j$) que conservan la energía. Figura (a): La emisión de un fotón en la transición $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$. Figura (b): La absorción de un fotón en la excitación $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$.

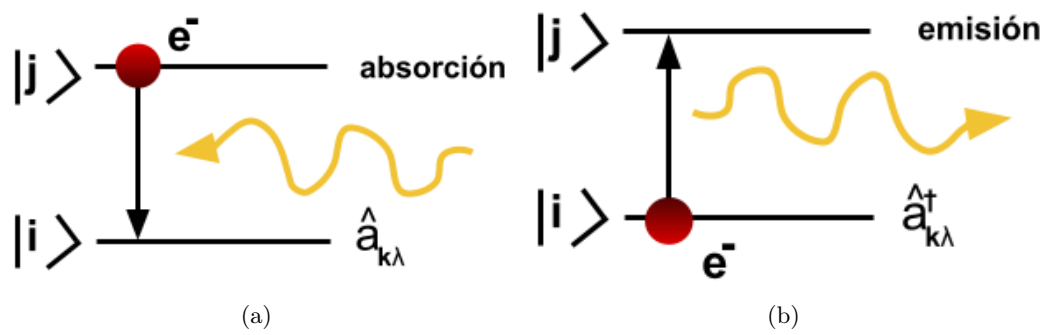


Figura 2.3: Procesos de emisión o absorción de un fotón en las transiciones electrónicas entre los estados $|j\rangle$ e $|i\rangle$ ($E_i < E_j$) que no conservan la energía. Figura (a): La absorción de un fotón en la transición $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$. Figura (b): La emisión de un fotón en la excitación $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$.

Capítulo 3

Saltos cuánticos

El objetivo del capítulo presente es aplicar la noción y el formalismo matemático de la aproximación markoviana desarrollado en el capítulo 1 utilizando la teoría expuesta en el capítulo 2 para estudiar la evolución temporal de un átomo de dos o tres niveles embebido en el campo de radiación en su estado de vacío envés de una partícula browniana embebida en un baño de osciladores armónicos en equilibrio térmico. Utilizando este tratamiento, se estudia el fenómeno de la emisión espontánea en un átomo de dos niveles para introducir conceptos a emplear en el estudio de la emisión espontánea de una cascada atómica de tres niveles. Se calcula la correlación temporal entre los fotones emitidos espontáneamente en la cascada atómica y los resultados obtenidos se interpretan utilizando la definición operacional de los saltos cuánticos, presentada en este mismo capítulo, para estimar la duración temporal de estos.

3.1. Introducción

En un artículo publicado en 1913 en la revista *Philosophical Magazine* y presentado por el Prof. Ernest Rutherford, Niels Bohr propuso un modelo para describir átomos que está basado en restricciones sobre órbitas clásicas que involucran a la otrora descubierta constante de Planck. Este modelo describe aproximadamente a los niveles energéticos del átomo de hidrógeno; se utilizó como mecanismo de comprobación de su validez a la predicción de las líneas de emisión y absorción asociadas a gases constituidos por dichos átomos que habían sido observados en experimentos de la época.

Esta descripción previa al desarrollo del formalismo que sustenta a la física cuántica se basaba en dos postulados que se transcriben textualmente [24]:

1. El equilibrio dinámico de los sistemas en los estados estacionarios puede ser discutido con la ayuda de la mecánica ordinaria, mientras que *el paso de los sistemas entre diferentes estados*

estacionarios no puede ser tratado sobre esa base.

2. A este último, le sigue *la emisión de radiación* homogénea para lo cual la relación entre la frecuencia y la cantidad de energía emitida es la dada por la teoría de Planck.

Aunque ambos postulados resultaron ser no válidos en general, algunos aspectos se mantienen a la fecha. Uno de ellos es el objeto de este capítulo: la idea de que el paso de los sistemas entre diferentes estados estacionarios da origen a la emisión (o absorción) de radiación.

Un siglo después al análisis de Bohr, la óptica cuántica permite describir en detalle la interacción de radiación con sistemas atómicos: se pueden calcular las probabilidades de emisión y absorción de fotones individuales acompañados de transiciones entre los diferentes estados de sistemas atómicos. Los avances experimentales a su vez permiten estudiar la evolución detallada de estos procesos con ventanas de tiempo muy cortas, p. e. picosegundos (10^{-12} s). Es posible entonces hacerse la pregunta de si se puede estudiar en detalle temporal la transición entre estados en vez de considerar a estas transiciones como instantáneas. Dicho coloquialmente, cabe preguntarse la duración temporal de un salto cuántico.

El objetivo del trabajo presente consiste en mostrar que la supuesta existencia de la duración temporal de un salto cuántico en la transición electrónica espontánea entre dos estados discretos de un átomo bajo la aproximación markoviana es nula; esta idea motiva a suponer que el electrón realiza el salto cuántico instantáneamente. Para lograr este objetivo se requiere entender las transiciones electrónicas espontáneas entre dos estados discretos no degenerados de los átomos, la evolución del campo de radiación emitido en las respectivas transiciones, y el concepto de salto cuántico. Una vez introducidos estos conceptos, se aplican en la dinámica de una cascada atómica de tres niveles que emite radiación espontáneamente para calcular la correlación temporal entre los fotones emitidos e interpretar los resultados en términos de los saltos cuánticos y su supuesta duración temporal.

3.2. Teoría de Wigner-Weisskopf sobre la Emisión espontánea

El fenómeno de emisión espontánea consiste en la emisión de un fotón durante la transición electrónica espontánea entre dos estados discretos en un átomo $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ con $E_i < E_j$ cuando al tiempo inicial de la observación no hay fotones presentes en el campo de radiación y el átomo se encuentra en el estado $|j\rangle$.

En su trabajo sobre el ensanchamiento natural de las líneas espectrales de emisión con base en la teoría de radiación de Paul Dirac, Viktor Weisskopf y Eugene Wigner [25] propusieron que en la emisión espontánea la probabilidad de que el átomo se encuentre en el estado excitado decae exponencialmente con la tasa de decaimiento Γ igual al ancho a media altura de la línea espectral correspondiente a la radiación emitida en la transición, nombrando a éste como el ensanchamiento

natural de la línea espectral en consecuencia del acoplamiento del átomo con el campo de radiación en su estado de vacío [26].

La idea básica del modelo ¹ consiste en suponer que el átomo se encuentra embebido en un campo de radiación dentro de una cavidad de volumen V . La dinámica del sistema cerrado está descrita por el Hamiltoniano (2.1); la parte libre de los sistemas consiste en la evolución independiente del átomo de dos niveles ($N = 2$ en (2.52), $E_1 < E_2$) y en la evolución del campo de radiación (2.40) dentro de la cavidad

$$\hat{H}_S = E_2 \hat{\sigma}_{22} + E_1 \hat{\sigma}_{11}, \quad \hat{H}_A = \hat{H}_F = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{\hat{I}}{2} \right]. \quad (3.1)$$

El Hamiltoniano de interacción \hat{W} se descompone para el caso del átomo de dos niveles como la suma (2.64) con $i = 1$ y $j = 2$

$$\hat{W} = \hat{W}_{12}^e \hat{\sigma}_{12} + \hat{W}_{21}^e \hat{\sigma}_{21} = i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{12} - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right), \quad (3.2a)$$

$$D_{\mathbf{k}\lambda 12} = \left(\frac{\omega_{21} \mathcal{A}_k}{\hbar c} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* = \left(\frac{\omega_{21} \mathcal{A}_k}{\hbar c} \right) (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12}^*) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (3.2b)$$

Juntando los resultados anteriores se obtiene el Hamiltoniano del sistema cerrado (2.1)

$$\hat{H} = E_2 \hat{\sigma}_{22} + E_1 \hat{\sigma}_{11} + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{\hat{I}}{2} \right] + i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{12} - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right). \quad (3.3)$$

El átomo está descrito por la base de estados estacionarios no degenerados $\gamma_2 = \{|1\rangle, |2\rangle\}$ y el campo de radiación por la base de estados de ocupación $\mathcal{L} = \{|\mathbf{n}\rangle\}_{n(\mathbf{k}, \lambda)}$ de los modos de oscilación, definidos como el producto tensorial de todos los estados de ocupación de los modos con su respectiva ocupación $n(\mathbf{k}, \lambda)$

$$|\mathbf{n}\rangle = |n(\mathbf{k}_1, \lambda_1), n(\mathbf{k}_1, \lambda_2), n(\mathbf{k}_2, \lambda_1), n(\mathbf{k}_2, \lambda_2), \dots\rangle, \quad n(\mathbf{k}, \lambda) = 0, 1, 2, \dots \quad (3.4)$$

En el esquema de Schrödinger el estado del sistema cerrado se puede escribir en términos de la base $\gamma_2 \otimes \mathcal{L}$ según los procesos que se busquen estudiar; la emisión y/o absorción de un fotón durante la transición electrónica entre los estados $|2\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ está descrita por la función de onda

$$|\Psi(t)\rangle = b_2(t) |2, \mathbf{n}\rangle + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}(t) |1, \mathbf{n} + 1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle, \quad |1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle = |0, \dots, 0, 1(\mathbf{k}, \lambda), 0, \dots\rangle, \quad (3.5)$$

¹El desarrollo de esta sección está basado en el tratamiento del tema presentado en la referencia de Milonni [22].

en donde $b_2(t)$ es la amplitud de probabilidad de que a tiempo t se encuentre el átomo en el estado excitado $|2\rangle$ y el campo de radiación con la distribución de fotones \mathbf{n} , y $b_{\mathbf{k}\lambda}(t)$ la amplitud de probabilidad de que el átomo se encuentre en el estado base $|1\rangle$ con un fotón extra en el modo (\mathbf{k}, λ) .

3.2.1. Aproximación de Wigner-Weisskopf

Supóngase que al tiempo inicial $t_0 = 0$ el átomo se encuentra en el estado excitado y el campo de radiación en su estado de vacío ($\mathbf{n} = \mathbf{0}$)

$$|\Psi(0)\rangle = |2, \mathbf{0}\rangle \implies b_2(0) = 1, \quad b_{\mathbf{k}\lambda}(0) = 0, \quad \forall (\mathbf{k}, \lambda). \quad (3.6)$$

El estado del sistema cerrado evoluciona en el tiempo según (3.5) como [22]

$$|\Psi(t)\rangle = b_2(t) |2, \mathbf{0}\rangle + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}(t) |1, 1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle. \quad (3.7)$$

Partiendo de la ec. de Schrödinger (1.67) con $|\Psi(t)\rangle$ el estado (3.7) y \hat{H} el Hamiltoniano (3.3), se obtienen las ecuaciones de las amplitudes de probabilidad

$$\dot{b}_2(t) = -\frac{iE_2}{\hbar} b_2(t) - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* b_{\mathbf{k}\lambda}(t) - \frac{i}{\hbar} b_2(t) E_{vac}, \quad (3.8a)$$

$$\dot{b}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i \left(\frac{E_1}{\hbar} + \omega_k \right) b_{\mathbf{k}\lambda}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12} b_2(t) - \frac{i}{\hbar} b_{\mathbf{k}\lambda}(t) E_{vac}, \quad (3.8b)$$

en donde se define E_{vac} como la energía del vacío

$$E_{vac} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\hbar\omega_k}{2} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_k. \quad (3.9)$$

Los términos correspondientes a la energía del vacío E_{vac} representan correcciones a varias magnitudes físicas que en el caso de interés presente no repercuten en la transición electrónica entre los estados $|2\rangle$ y $|1\rangle$. Por esta razón se redefinen las amplitudes de probabilidad mediante los coeficientes

$$b'_2(t) = b_2(t) e^{iE_{vac}t/\hbar}, \quad b'_{\mathbf{k}\lambda}(t) = b_{\mathbf{k}\lambda}(t) e^{iE_{vac}t/\hbar}, \quad (3.10)$$

los cuales definen al estado equivalente

$$|\Psi'(t)\rangle = e^{iE_{vac}t/\hbar} |\Psi(t)\rangle = b'_2(t) |2, \mathbf{0}\rangle + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} b'_{\mathbf{k}\lambda}(t) |1, 1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle. \quad (3.11)$$

De esta forma las ecuaciones de las amplitudes de probabilidad se reescriben como

$$\dot{b}'_2(t) = -\frac{iE_2}{\hbar}b'_2(t) - \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* b'_{\mathbf{k}\lambda}(t), \quad (3.12a)$$

$$\dot{b}'_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i\left(\frac{E_1}{\hbar} + \omega_k\right)b'_{\mathbf{k}\lambda}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}b'_2(t). \quad (3.12b)$$

Definiendo $E_2 = 0$, $E_1 = -\hbar\omega_{21}$, e integrando directamente (3.12b) se obtiene la solución

$$b'_{\mathbf{k}\lambda}(t) = D_{\mathbf{k}\lambda 12} \int_0^t ds e^{-i(\omega_k - \omega_{21})(t-s)} b'_2(s), \quad (3.13)$$

y sustituyendo en (3.12a), resulta [22]

$$\dot{b}'_2(t) = -\int_0^t ds f(t-s)b'_2(s), \quad (3.14a)$$

$$f(t-s) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2 e^{-i(\omega_k - \omega_{21})(t-s)}. \quad (3.14b)$$

La idea central en la teoría de Wigner y Weisskopf consiste en suponer a priori que el estado excitado del átomo decae exponencialmente con la amplitud de probabilidad

$$b'_2(t) \cong e^{-\Gamma t/2}, \quad (3.15)$$

en donde Γ corresponde al coeficiente de decaimiento exponencial. La naturaleza irreversible de la emisión espontánea, representada por el decaimiento exponencial de la probabilidad del estado excitado

$$|b'_2(t)|^2 = e^{-\Gamma t}, \quad (3.16)$$

es lo que se conoce usualmente en la literatura como la aproximación de Wigner-Weisskopf. Para obtener el decaimiento exponencial del estado excitado se procede a calcular la transformada de Laplace de la ec. (3.14a). Definiendo la transformada de Laplace de la amplitud de probabilidad $b'_2(t)$ y $f(t)$ como

$$b'_2(s) = \int_0^\infty dt b'_2(t) e^{-st}, \quad F(s) = \int_0^\infty dt f(t) e^{-st} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{|D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2}{s + i\Delta\omega_k}, \quad \Delta\omega_k = \omega_k - \omega_{21}, \quad (3.17)$$

y utilizando las condiciones iniciales (3.6) se resuelve para $b'_2(s)$

$$b'_2(s) = [s + F(s)]^{-1} \equiv \frac{1}{\Delta(s)}. \quad (3.18)$$

La solución formal de $b'_2(t)$ se obtiene mediante la transformada inversa de Laplace

$$b'_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} ds b'_2(s) e^{st} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} ds \frac{e^{st}}{\Delta(s)}, \quad (3.19)$$

en donde δ es un número real positivo que representa la recta en el plano complejo sobre la cual se integra, el cual se supone es mayor que las componentes reales de los ceros s_n de la función $\Delta(s)$ ($\Delta(s_n) = 0$). Utilizando el teorema del residuo, $b'_2(t)$ se reduce a la solución

$$b'_2(t) = \sum_n \text{Res}_{s=s_n} \left[\frac{e^{st}}{\Delta(s)} \right]. \quad (3.20)$$

La dependencia explícita de $F(s)$ en $\Delta(s)$ significa que el átomo interactúa con cada uno de los modos ω_k que se encuentran a una distancia $\Delta\omega_k = \omega_k - \omega_{21}$ de la frecuencia de Bohr ω_{21} del átomo de dos niveles, tardando más tiempo en que el átomo se encuentre nuevamente en el estado excitado conforme el número de modos que interactúan aumenta. La hipótesis principal en la teoría de Wigner-Weisskopf (3.16) se puede demostrar (utilizando este desarrollo) suponiendo que el átomo interactúa principalmente con el campo a la frecuencia ω_{21} y decae irreversiblemente al estado base al interactuar con el resto de los modos viéndolos como un solo conjunto enés de interactuar individualmente con cada uno de ellos [22, 26]; esto se interpreta haciendo $s = \mathbf{0}$ en $F(s)$ y aproximando $\Delta(s)$ por

$$\Delta(s) \approx s + F(0), \quad (3.21)$$

en donde $b'_2(t)$ se reduce a la solución

$$b'_2(t) \approx e^{-F(0)t}. \quad (3.22)$$

Coefficiente de Decaimiento y Desplazamiento de la Frecuencia de Bohr

Según la definición de la función $F(s)$ y la definición de la función $f(t-s)$ en (3.14b), $F(0)$ está definida por

$$F(0) = \int_0^\infty dt f(t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2 \int_0^\infty dt e^{-i(\omega_k - \omega_{21})t}. \quad (3.23)$$

Haciendo la cavidad infinitamente grande, el átomo interactúa con un continuo de modos del campo de radiación y se utiliza la regla de correspondencia (B.5) para reescribir $F(0)$ como

$$F(0) = \int_{4\pi} d\Omega \int d\omega \rho(\omega) \sum_{\lambda=1,2} \left| \epsilon_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \left(\frac{2\pi\omega_{21}^2}{V\hbar\omega} \right) \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{21})t}. \quad (3.24)$$

Realizando primero la integral temporal para un tiempo t finito resulta el número complejo

$$\int_0^t ds e^{-i(\omega - \omega_{21})s} = \frac{i}{(\omega - \omega_{21})} e^{-i(\omega - \omega_{21})s} \Big|_0^t = \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} - i \left[\frac{1 - \cos[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} \right].$$

La parte real es una función simétrica en ω centrada en $\omega = \omega_{21}$; a tiempos $t \gg (\omega - \omega_{21})^{-1}$ es prácticamente cero salvo en la región $\omega \approx \omega_{21}$ y la integral sobre las frecuencias del campo se aproxima por

$$\int d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} = \frac{1}{(2\pi c)^3} \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \omega \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} \approx \frac{\omega_{21}}{(2\pi c)^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}},$$

en donde se extiende el límite de integración superior bajo la suposición $\omega_{21} \ll \omega_{DE}$, con ω_{DE} la frecuencia límite bajo la cual se satisface la aproximación de dipolo eléctrico. Al ser prácticamente cero el integrando para $\omega \neq \omega_{21}$ a tiempos muy grandes, es posible extender el espectro a $\omega \in (-\infty, \infty)$ y aproximar la integral anterior por

$$\frac{\omega_{21}}{(2\pi c)^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} \approx \frac{\omega_{21}}{(2\pi c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} = \frac{\pi \omega_{21}}{(2\pi c)^3}.$$

De esta forma se obtiene el resultado

$$\int d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} \frac{\sin[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} \approx \frac{\pi \omega_{21}}{(2\pi c)^3}, \quad t \gg (\omega - \omega_{21})^{-1}. \quad (3.25)$$

Bajo los mismos argumentos la parte imaginaria de (3.2.1) se aproxima por

$$\int d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} \left[\frac{1 - \cos[(\omega - \omega_{21})t]}{\omega - \omega_{21}} \right] \approx \frac{1}{(2\pi c)^3} P \int d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}}, \quad t \gg (\omega - \omega_{21})^{-1},$$

en donde $P \int$ corresponde a la parte principal de la integral en el intervalo de integración $[0, \omega_{DE}]$

$$P \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{\omega_{21} - \epsilon} d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}} + \int_{\omega_{21} + \epsilon}^{\omega_{DE}} d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}} \right\}.$$

Con estos resultados, se reescribe (3.24) como

$$F(0) = \int_{4\pi} d\Omega \sum_{\lambda=1,2} \left| \epsilon_{\lambda}^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \left(\frac{2\pi\omega_{21}^2}{V\hbar} \right) \left[\frac{V\pi\omega_{21}}{(2\pi c)^3} - i \frac{V}{(2\pi c)^3} P \int d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}} \right]. \quad (3.26)$$

Nótese que la parte real de $F(0)$

$$Re \{F(0)\} = \int_{4\pi} d\Omega \sum_{\lambda=1,2} \left| \epsilon_{\lambda}^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \left(\frac{\omega_{21}^3}{4\pi\hbar c^3} \right)$$

motiva a definir

$$w_{12}^s(\Omega) d\Omega = 2 \sum_{\lambda=1,2} \left| \epsilon_{\lambda}^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \left(\frac{\omega_{21}^3}{4\pi\hbar c^3} \right) d\Omega, \quad (3.27)$$

como la tasa de transición de la probabilidad de que se emita un fotón espontáneamente en el ángulo sólido $d\Omega$ en la transición electrónica $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$. El factor 2 que aparece en (3.27) es necesario para definir a $w_{12}^s(\Omega)$ como una tasa de transición de la probabilidad; la tasa que aparece en $Re\{F(0)\}$ es únicamente la tasa de transición de la amplitud de probabilidad $b_2'(t)$. Para simplificar la suma sobre los modos de polarización, se descompone el dipolo eléctrico de la transición en términos de la base $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \hat{k}\}$

$$\hat{\mathbf{D}}_{12} = \sum_{\lambda=1,2} (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \epsilon_{\lambda}^*) \epsilon_{\lambda} + (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}) \hat{k},$$

y la norma al cuadrado como la suma

$$\left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 = \sum_{\lambda=1,2} \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \epsilon_{\lambda}^* \right|^2 + \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k} \right|^2.$$

Alineando $\hat{\mathbf{D}}_{12}$ paralelamente al eje \hat{e}_z , el producto punto con \hat{k} se reduce a la expresión

$$(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}) = \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right| \cos \theta,$$

que al sustituir en $\left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2$ se obtiene el resultado

$$\sum_{\lambda=1,2} \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \epsilon_{\lambda}^* \right|^2 = \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 (1 - \cos^2 \theta) = \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \sin^2 \theta.$$

Con este resultado se reescribe (3.27) como

$$w_{12}^s(\Omega) d\Omega = \left(\frac{\omega_{21}^3}{2\pi\hbar c^3} \right) \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2 \sin^2 \theta d\Omega, \quad (3.28)$$

en donde se muestra explícitamente la distribución de la transición de probabilidad respecto a θ ; nótese cómo la probabilidad es nula en $\theta = 0$ (paralelamente al momento dipolar del átomo) y alcanza su máximo en $\theta = \pi/2$, en donde la radiación del dipolo clásico es más intensa. Integrando sobre todas las posibles direcciones de emisión en el espacio se obtiene la tasa de probabilidad de la emisión espontánea en el vacío [22]

$$\Gamma = \int_{4\pi} d\Omega w_{12}^s(\Omega) = \frac{4\omega_{21}^3 \left| \hat{\mathbf{D}}_{12} \right|^2}{3\hbar c^3}, \quad (3.29)$$

igual al coeficiente A de Einstein de la emisión espontánea. La parte imaginaria de $F(0)$ se define

según los resultados anteriores como [22]

$$\delta\omega_{21} = \left(\frac{\Gamma}{2\pi\omega_{21}} \right) P \int d\omega \frac{\omega}{\omega - \omega_{21}}, \quad (3.30)$$

y representa la corrección a la frecuencia de Bohr ω_{21} . El número complejo $F(0)$ se expresa finalmente como

$$F(0) = \frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}, \quad (3.31)$$

y su sustitución en (3.22) resulta en el decaimiento exponencial de la probabilidad de que el átomo se encuentre con el estado excitado (3.16).

Ensanchamiento natural de la Línea espectral

La sustitución de $b'_2(t)$ tras la aplicación de la aproximación de Wigner-Weisskopf en la solución (3.13) de la amplitud de probabilidad $b'_{\mathbf{k}\lambda}(t)$ resulta en la expresión

$$b'_{\mathbf{k}\lambda}(t) = D_{\mathbf{k}\lambda 12} e^{-i(\omega_k - \omega_{21})t} \int_0^t ds e^{i[(\omega_k - \omega'_{21}) + i\Gamma/2]s} = i \frac{D_{\mathbf{k}\lambda 12}}{(\omega_k - \omega'_{21}) + i\frac{\Gamma}{2}} \left\{ e^{-i(\omega_k - \omega_{21})t} - e^{-\Gamma t/2} e^{i[(\omega_k - \omega'_{21}) - (\omega_k - \omega_{21})]t} \right\},$$

en donde $\omega'_{21} = \omega_{21} - \delta\omega_{21}$. La probabilidad $|b'_{\mathbf{k}\lambda}(t)|^2$ de que el átomo se encuentre en el estado base y emita un fotón en el modo del campo (\mathbf{k}, λ) está dada por

$$|b'_{\mathbf{k}\lambda}(t)|^2 = \frac{|D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\omega_k - \omega'_{21})^2} \left\{ 1 + e^{-\Gamma t} - 2e^{-\Gamma t/2} \cos[(\omega_k - \omega'_{21})(t - t_0)] \right\},$$

y a tiempos $t \gg \Gamma^{-1}$ se reduce a la expresión

$$|b'_{\mathbf{k}\lambda}(t)|^2 = \frac{|D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\omega_k - \omega'_{21})^2}. \quad (3.32)$$

Sumando el resultado anterior sobre todos los modos del campo y utilizando la regla de correspondencia (B.5) resulta [22]

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} |b'_{\mathbf{k}\lambda}(t)|^2 \implies \int d\omega S(\omega), \quad S(\omega) = \left(\frac{\Gamma/2}{\pi} \right) \frac{\omega/\omega_{21}}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\omega - \omega'_{21})^2}.$$

$S(\omega)$ se define como la línea o densidad espectral de la radiación emitida espontáneamente, que es la distribución de probabilidad respecto a las frecuencias del campo de radiación a tiempos $t \gg \Gamma^{-1}$. Bajo la suposición de que $\Gamma \ll \omega'_{21}$, $S(\omega)$ es aproximadamente igual al perfil lorentziano $L(\omega)$ de la transición

$$S(\omega) \approx L(\omega) = \left(\frac{(\Gamma/2)}{\pi} \right) \left[\frac{1}{(\frac{\Gamma}{2})^2 + (\omega - \omega'_{21})^2} \right], \quad \Gamma \ll \omega'_{21}, \quad (3.33)$$

en donde Γ es igual al ancho a media altura de $L(\omega)$. Este es el ensanchamiento natural de la línea espectral que se presenta originalmente en la teoría de Wigner-Weisskopf, consecuencia del decaimiento exponencial (3.22). La independencia de $L(\omega)$ del tiempo y su normalización a uno implica que el átomo se encuentra efectivamente en el estado base a tiempos muy grandes.

3.3. La Aproximación markoviana en la Emisión espontánea

3.3.1. Motivación

Previo a la aplicación de la aproximación markoviana en la emisión espontánea según el esquema de Heisenberg se muestran brevemente las mismas ideas con el formalismo de la teoría de Wigner-Weisskopf en el esquema de Schrödinger. La función $f(t-s)$ en la ec. (3.14a) se define como la función de memoria de la amplitud de probabilidad $b'_2(t)$, la cual se escribe en el continuo de modos del campo de radiación utilizando la regla de correspondencia (B.5) como

$$f(\tau) = \left(\frac{\Gamma}{2\pi\omega_{21}} \right) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \omega e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau}, \quad (3.34)$$

después de integrar el ángulo sólido sobre todo el espacio. Suponiendo que existe el ancho temporal τ_f de la función de memoria, éste es del orden de $(\omega_{DE} - \omega_{21})^{-1}s \simeq \omega_{DE}^{-1}$ si $\omega_{21} \ll \omega_{DE}$ [11], en donde la aproximación de dipolo eléctrico 2.3.1 introduce el límite superior ω_{DE} de las frecuencias de los modos $0 \leq \omega \leq \omega_{DE}$ que satisfacen esta aproximación. Esta hipótesis se basa en suponer que, independientemente de la dependencia lineal respecto a ω , la función $f(\tau)$ es la superposición de todos los modos del campo que alcanza su máximo cuando los modos interfieren constructivamente con el átomo, lo cual se logra para aquéllos modos que varían ligeramente de fase alrededor de $\omega \approx \omega_{21}$. Cuando $\tau \lesssim (\omega_{DE} - \omega_{21})^{-1}$ la función $\omega e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau}$ oscila levemente en el dominio $\omega \in [0, \omega_{DE}]$ y la integral $f(\tau)$ alcanza su máximo; en el caso contrario cuando $(\omega_{DE} - \omega_{21})^{-1} \ll \tau$ el integrando $\omega e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau}$ oscila intensamente en el mismo dominio y la integral $f(\tau)$ promedia cero. Observando entonces la dinámica del átomo en la escala τ_M que satisface

$$\tau_f \ll \tau_M, \quad (3.35)$$

la función $f(\tau)$ es nula en todo el intervalo de integración salvo en $\tau \approx 0$ en donde está intensamente centrada. Esto motiva a aproximar la ecuación (3.14a) por

$$\dot{b}'_2(t) \approx - \left(\int_0^\infty d\tau f(\tau) \right) b'_2(t), \quad \tau = t - s, \quad (3.36)$$

en donde

$$\int_0^\infty d\tau f(\tau) = \left(\frac{\Gamma}{2\pi\omega_{21}} \right) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \omega \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau}. \quad (3.37)$$

Es necesario integrar primero temporalmente por la escala $\Delta\tau$ sobre la cual se está observando el fenómeno. Utilizando el resultado

$$\int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau} = \pi\delta(\omega - \omega_{21}) - iP \left(\frac{1}{\omega - \omega_{21}} \right), \quad (3.38)$$

se obtiene nuevamente el resultado de la teoría de Wigner-Weisskopf

$$\dot{b}'_2(t) \approx -F(0)b'_2(t), \quad (3.39)$$

con $F(0)$ definido en (3.31). Este desarrollo resume brevemente la aplicación de la aproximación markoviana en la ecuación de la amplitud de probabilidad (3.14a) y es el que se presenta comúnmente en la literatura cuando se estudia el fenómeno de la emisión espontánea desde un punto de vista markoviano [22]. Una de las motivaciones del trabajo presente es estudiar la aplicación de la aproximación markoviana en la emisión espontánea usando el esquema de Heisenberg para aplicar el formalismo de Langevin presentado en el capítulo 1. Desde este punto se introduce el esquema de Heisenberg para estudiar el mismo problema.

3.3.2. Formalismo de Heisenberg-Langevin

En el esquema de Heisenberg el átomo de dos niveles está completamente definido por las ecuaciones de movimiento de los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{22}(t)$, $\hat{\sigma}_{11}(t)$, $\hat{\sigma}_{12}(t)$, $\hat{\sigma}_{21}(t)$ y el campo de radiación por las ecuaciones de los operadores de creación y aniquilación $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t)$ y $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t)$ para cada modo (\mathbf{k}, λ) . Usando el Hamiltoniano (3.3) las ecuaciones de movimiento de los operadores son ²

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21}\hat{\sigma}_{12}(t) + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \quad (3.40a)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{21}(t) = i\omega_{21}\hat{\sigma}_{21}(t) + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)], \quad (3.40b)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{12}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \right], \quad (3.40c)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{12}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \right], \quad (3.40d)$$

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{\sigma}_{12}(t), \quad (3.40e)$$

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t). \quad (3.40f)$$

Integrando las ecuaciones de los operadores de creación y aniquilación en el intervalo temporal $[t_0, t]$

²La notación empleada en esta sección del átomo de dos y tres niveles está basada en la notación mostrada en la referencia de Cohen-Tanooudji [11] y Milonni [27].

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0)e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} \hat{\sigma}_{12}(s), \quad (3.41a)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0)e^{i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} \hat{\sigma}_{21}(s). \quad (3.41b)$$

y sustituyendo en (3.40), se obtienen las ecuaciones de los de los operadores atómicos

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21}\hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t) + \int_{t_0}^t ds g(t-s) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{12}(s), \quad (3.42a)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{21}(t) = i\omega_{21}\hat{\sigma}_{21}(t) + \hat{L}_{21}(t) + \int_{t_0}^t ds g^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)], \quad (3.42b)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) = \hat{L}_{22}(t) - \int_{t_0}^t ds g^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{12}(t) - \int_{t_0}^t ds g(t-s) \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{12}(s), \quad (3.42c)$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) &= \hat{L}_{11}(t) + \int_{t_0}^t ds g^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{12}(t) + \int_{t_0}^t ds g(t-s) \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{12}(s), \\ &= \dot{\hat{\sigma}}_{22}(t), \end{aligned} \quad (3.42d)$$

en donde se definen los operadores

$$\hat{L}_{12}(t) = [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^+(t), \quad (3.43a)$$

$$\hat{L}_{21}(t) = \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)], \quad (3.43b)$$

$$\hat{L}_{22}(t) = -\hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) - \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^+(t), \quad (3.43c)$$

$$\hat{L}_{11}(t) = -\hat{L}_{22}(t), \quad (3.43d)$$

$$\hat{L}_{ij}(t) = \hat{L}_{ji}^\dagger(t), \quad (3.43e)$$

$$\hat{A}^+(t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \quad \hat{A}^-(t) = [\hat{A}^+(t)]^\dagger, \quad (3.43f)$$

y la función de memoria de los operadores atómicos

$$g(t-s) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2 e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)}. \quad (3.44)$$

La Aproximación markoviana de los Operadores atómicos

A diferencia del movimiento browniano en donde el operador $\hat{\xi}(t)$ que actúa sobre la partícula depende únicamente de los operadores de creación y aniquilación del baño de osciladores, las reglas de conmutación (2.51b) modifican la estructura de los operadores $\hat{L}_{ij}(t)$, los cuales dependen igualmente de los operadores atómicos en consecuencia del acoplamiento no lineal entre el campo y el átomo. La función

$$g(\tau) = \left(\frac{\Gamma}{2\pi\omega_{21}} \right) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \omega e^{-i\omega\tau}, \quad (3.45)$$

se define como la función de memoria de los operadores atómicos en el continuo de los modos del campo de radiación tras la integración del ángulo sólido sobre todo el espacio. A diferencia de la función (3.34) que se presenta en el esquema de Schrödinger, la integración sobre todo el dominio temporal de la función $g(\tau)$ no resulta en el número complejo $F(0)$ (compare con (3.23)) de la teoría de Wigner-Weisskopf; la diferencia principal es que el integrando de $f(\tau)$ está centrado en $\omega = \omega_{21}$ y en $g(\tau)$ está centrado en $\omega = 0$. Si $g(\tau)$ tiene un ancho temporal τ_g , éste es del mismo orden que el de τ_f por la diferencia $\omega_{21} \ll \omega_{DE}$ entre las frecuencias y el análisis de $f(\tau)$ presentado en la motivación 3.3.1 se repite para $g(\tau)$. Los resultados de la teoría de Wigner-Weisskopf se repiten si se agrega la suposición de que el átomo evoluciona lentamente en la escala temporal τ_M , como se muestra a continuación.

Considérese como primer ejemplo la ecuación del operador $\hat{\sigma}_{12}(t)$. Realizando el cambio de variable $\tau = t - s$ en la integral de la ecuación (3.42a), se obtiene

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21}\hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t) + [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \int_0^{(t-t_0)} d\tau g(\tau) \hat{\sigma}_{12}(t-\tau).$$

Supóngase que la función de memoria está centrada en $\tau = 0$ y tiene un ancho temporal del orden de τ_g . Si el átomo evoluciona lentamente en la escala temporal $\tau_M \gg \tau_g$ en la cual se observa, se puede aproximar el operador $\hat{\sigma}_{12}(t-\tau)$ por [22, 23, 27, 28]

$$\hat{\sigma}_{12}(t-\tau) \approx e^{i\omega_{21}\tau} \hat{\sigma}_{12}(t), \quad (3.46)$$

y se aproxima la integral por

$$\int_0^{(t-t_0)} d\tau g(\tau) \hat{\sigma}_{12}(t-\tau) \approx \hat{\sigma}_{12}(t) \int_0^\infty d\tau g(\tau) e^{i\omega_{21}\tau} = \hat{\sigma}_{12}(t) \int_0^\infty d\tau f(\tau),$$

reproduciendo el coeficiente $F(0)$ (véase (3.31)) de la teoría de Wigner-Weisskopf. Nótese que la

aproximación markoviana se presenta en (3.46) al fijar el operador $\hat{\sigma}_{12}(t) = \hat{\sigma}_{12}(t - (\tau = 0))$, siendo $\tau \approx 0$ el tiempo al cual actúa $g(\tau)$ en la escala τ_M . Repitiendo estos argumentos para el operador $\hat{\sigma}_{21}(t - \tau)$

$$\hat{\sigma}_{21}(t - \tau) \approx e^{-i\omega_{21}\tau} \hat{\sigma}_{21}(t), \quad (3.47)$$

y para las integrales en donde aparece

$$\int_0^{(t-t_0)} d\tau g^*(\tau) \hat{\sigma}_{21}(t - \tau) \approx \hat{\sigma}_{21}(t) \int_0^\infty d\tau g^*(\tau) e^{-i\omega_{21}\tau} = \hat{\sigma}_{21}(t) \int_0^\infty d\tau f^*(\tau),$$

se obtienen las ecuaciones de los operadores atómicos³

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = \hat{L}_{12}(t) - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21} \right) \hat{\sigma}_{12}(t), \quad (3.48a)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{21}(t) = \hat{L}_{21}(t) - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21} \right) \hat{\sigma}_{21}(t), \quad (3.48b)$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) = \hat{L}_{22}(t) - \Gamma \hat{\sigma}_{22}(t). \quad (3.48c)$$

En (3.48) se muestra que la evolución de los operadores atómicos bajo la aproximación markoviana, incluyendo la suposición de la evolución lenta del átomo, está compuesta por dos partes: la influencia del campo de radiación sobre el átomo al tiempo inicial t_0 representada por los operadores \hat{L}_{ij} , y el efecto disipativo de probabilidad que experimenta el átomo en la escala temporal Γ^{-1} . Las ecuaciones (3.48) son válidas en la escala temporal

$$\tau_g \ll \tau_M \ll \Gamma^{-1}, \quad (3.49)$$

según las aproximaciones realizadas hasta este punto.

3.3.3. Propiedades de los Operadores $\hat{L}_{ij}(t)$

Con la aplicación de la aproximación markoviana introducida en la sección anterior se procede a caracterizar los operadores \hat{L}_{ij} cuando el estado inicial del sistema cerrado está descrito por (3.6). El desarrollo a exponer en esta sección está inspirado en varios ejemplos expuestos por Cohen-Tannoudji y su equipo de trabajo [11].

³Las propiedades que satisface el operador $\hat{\sigma}_{11}(t)$ son equivalentes a las propiedades del operador $\hat{\sigma}_{22}(t)$ según la ecuación (3.42d), por lo que se omite el análisis de $\hat{\sigma}_{11}(t)$ desde este punto.

El Valor esperado $\langle \hat{L}_{ij}(t) \rangle$

El valor esperado de cada operador $\hat{L}_{ij}(t)$ (véase (3.43)) es proporcional al valor esperado del producto de operadores de la forma

$$\langle \hat{\sigma}_{lm}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0) \rangle, \quad \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0) \hat{\sigma}_{lm}(t) \rangle,$$

los cuales son nulos por la aplicación de los operadores de creación y aniquilación en los extremos izquierdo y derecho, respectivamente, sobre el estado de vacío del campo de radiación. De esta observación se sigue que

$$\langle \hat{L}_{ij}(t) \rangle = 0, \quad i, j = 1, 2. \quad (3.50)$$

Con el resultado (3.50) las ecuaciones de los valores esperados de los operadores atómicos están dadas por

$$\langle \dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) \rangle = - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21} \right) \langle \hat{\sigma}_{12}(t) \rangle, \quad (3.51a)$$

$$\langle \dot{\hat{\sigma}}_{21}(t) \rangle = - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21} \right) \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \rangle, \quad (3.51b)$$

$$\langle \dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) \rangle = -\Gamma \langle \hat{\sigma}_{22}(t) \rangle, \quad (3.51c)$$

$$\langle \dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) \rangle = - \langle \dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) \rangle. \quad (3.51d)$$

Funciones de Correlación $\langle \hat{L}_{ij}(t) \hat{L}_{kl}(s) \rangle$

Las funciones de correlación de los operadores \hat{L}_{ij} entre los tiempos t y s están definidas por el valor esperado $\langle \hat{L}_{ij}(t) \hat{L}_{kl}(s) \rangle$. En el caso del átomo de dos niveles los operadores \hat{L}_{22} , \hat{L}_{12} , \hat{L}_{21} y \hat{L}_{11} definen una familia de dieciséis funciones de correlación temporal (véase el cuadro 3.1).

Nótese primero en las definiciones de los operadores (3.43) que el operador $\hat{L}_{11} = -\hat{L}_{22}$, por lo que todas las funciones de correlación que involucran al operador \hat{L}_{11} se obtienen al multiplicar las funciones de correlación del operador \hat{L}_{22} por (-1) . El resto de las funciones que no involucran al operador \hat{L}_{11} se encuentran dentro de la subtabla marcada por las líneas, de las cuales solo seis son independientes (las otras funciones se obtienen por la propiedad (3.43e)). Estas funciones corresponden a las expresiones

$\hat{L}_{22}(t)$	$\hat{L}_{22}(s)$ $\langle \hat{\mathbf{L}}_{22}(t) \hat{\mathbf{L}}_{22}(s) \rangle$	$\hat{L}_{21}(s)$ $\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{21}(s) \rangle$	$\hat{L}_{12}(s)$ $\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{12}(s) \rangle$	$\hat{L}_{11}(s)$ $\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{12}(s) \rangle$
$\hat{L}_{21}(t)$	$\langle \hat{\mathbf{L}}_{21}(t) \hat{\mathbf{L}}_{22}(s) \rangle$	$\langle \hat{\mathbf{L}}_{21}(t) \hat{\mathbf{L}}_{21}(s) \rangle$	$\langle \hat{\mathbf{L}}_{21}(t) \hat{\mathbf{L}}_{12}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{21}(t) \hat{L}_{11}(s) \rangle$
$\hat{L}_{12}(t)$	$\langle \hat{\mathbf{L}}_{12}(t) \hat{\mathbf{L}}_{22}(s) \rangle$	$\langle \hat{\mathbf{L}}_{12}(t) \hat{\mathbf{L}}_{21}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{12}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{11}(s) \rangle$
$\hat{L}_{11}(t)$	$\langle \hat{L}_{11}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{11}(t) \hat{L}_{21}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{11}(t) \hat{L}_{12}(s) \rangle$	$\langle \hat{L}_{11}(t) \hat{L}_{11}(s) \rangle$

Cuadro 3.1: Tabla de las funciones de correlación temporal de los operadores \hat{L}_{ij} entre los tiempos t y s . Los términos en negritas son las funciones independientes que se calculan en el trabajo presente. El resto de los términos se calculan utilizando la propiedad (3.43e). Los términos excluidos corresponden a todas las funciones que involucran el operador \hat{L}_{11} .

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle &= \langle \hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{A}^-(s) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle + \langle \hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{A}^+(s) \rangle \\ &\quad + \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^+(t) \hat{A}^-(s) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle + \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^+(t) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{A}^+(s) \rangle, \end{aligned} \quad (3.52a)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = - \langle \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] [\hat{A}^-(s) \hat{\sigma}_{12}(s) + \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{A}^+(s)] \rangle, \quad (3.52b)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t) \hat{L}_{21}(s) \rangle = \langle \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^-(s) [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle, \quad (3.52c)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t) \hat{L}_{12}(s) \rangle = \langle \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \hat{A}^+(s) \rangle, \quad (3.52d)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = - \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^+(t) \hat{A}^-(s) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle - \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^+(t) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{A}^+(s) \rangle, \quad (3.52e)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{21}(s) \rangle = \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^+(t) \hat{A}^-(s) [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle. \quad (3.52f)$$

El primer resultado parcial se obtiene al aplicar el mismo argumento de los valores esperados $\langle \hat{L}_{ij}(t) \rangle$; la aplicación de los operadores \hat{A}^- y \hat{A}^+ en los extremos izquierdo y derecho respectivamente reduce los valores esperados en donde aparecen a cero. Con esta observación se reduce (3.52) a los valores

$$\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^+(t) \hat{A}^-(s) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.53a)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = 0, \quad (3.53b)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t)\hat{L}_{21}(s) \rangle = 0, \quad (3.53c)$$

$$\langle \hat{L}_{21}(t)\hat{L}_{12}(s) \rangle = 0, \quad (3.53d)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t)\hat{L}_{22}(s) \rangle = - \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)]\hat{A}^+(t)\hat{A}^-(s)\hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.53e)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t)\hat{L}_{21}(s) \rangle = \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)]\hat{A}^+(t)\hat{A}^-(s)[\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle. \quad (3.53f)$$

De los términos anteriores se aprecia que las funciones de correlación distintas de cero tienen el producto de operadores $\hat{A}^+(t)\hat{A}^-(t)$. Para desarrollar estos términos es necesario utilizar los siguientes resultados.

1. Utilizando la regla de conmutación entre los operadores de creación y aniquilación, se calcula la regla de conmutación entre los operadores $\hat{A}^+(t)$ y $\hat{A}^-(s)$. La sustitución directa de ambos operadores en el conmutador resulta en la expresión

$$[\hat{A}^+(t), \hat{A}^-(s)] = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sum_{\mathbf{k}', \lambda'} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* D_{\mathbf{k}'\lambda' 12} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} e^{i\omega_{\mathbf{k}'}(s-t_0)} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger(t_0)],$$

y utilizando (2.39), se obtiene la regla de conmutación esperada

$$[\hat{A}^+(t), \hat{A}^-(s)] = g(t-s), \quad [\hat{A}^+(s), \hat{A}^-(t)] = g^*(t-s) = g(s-t), \quad (3.54)$$

con $g(t-s)$ la función de memoria de los operadores atómicos definida en (3.44).

2. La regla de conmutación entre el operador $\hat{A}^+(t_1)$ y cualquier operador atómico $\hat{\sigma}_{ij}(t_2)$ está dada por la expresión

$$[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t_1-t_0)} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)].$$

El operador $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0)$ se escribe utilizando la solución del operador de aniquilación (3.41a) al tiempo t_2

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_2) e^{i\omega_{\mathbf{k}}(t_2-t_0)} - D_{\mathbf{k}\lambda 12} \int_{t_0}^{t_2} ds e^{i\omega_{\mathbf{k}}(s-t_0)} \hat{\sigma}_{12}(s).$$

Sustituyendo el resultado anterior y utilizando la propiedad de que los operadores atómicos y del campo de radiación conmutan al mismo tiempo se obtiene

$$\left[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = - \int_{t_0}^{t_2} ds g(t_1 - s) [\hat{\sigma}_{12}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], \quad (3.55)$$

en donde $g(t_1 - s)$ es la función de memoria de los operadores atómicos centrada en $s = t_1$. El conmutador se divide en los siguientes cinco casos

$$\left[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] \approx \begin{cases} 0, & \tau_g \ll t_1 - t_2 \\ -e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} (\Gamma/2 - i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{12}(t_2), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_1 - t_2 \lesssim \tau_g \\ -(\Gamma/2 - i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{ij}(t)], & t_1 = t_2 = t, \tau_g \ll t - t_0 \\ -e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} (\Gamma/2 - i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_2 - t_1 \lesssim \tau_g \\ -\Gamma [\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & \tau_g \ll t_2 - t_1 \end{cases} \quad (3.56)$$

y su desarrollo se muestra en el apéndice C.1.1. Análogamente se obtiene la expresión para el operador adjunto

$$\left[\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{A}^-(t_1) \right] \approx \begin{cases} 0, & \tau_g \ll t_1 - t_2 \\ -e^{i\omega_{21}(t_1-t_2)} (\Gamma/2 + i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{21}(t_2)], & t_1 - t_2 \lesssim \tau_g \\ -(\Gamma/2 + i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{ji}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)], & t_1 = t_2 = t, \tau_g \ll t - t_0 \\ -(\Gamma/2 + i\delta\omega_{21}) [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{21}(t_1)], & t_2 - t_1 \lesssim \tau_g \\ -\Gamma [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{21}(t_1)], & \tau_g \ll t_2 - t_1. \end{cases} \quad (3.57)$$

Por el resultado (3.54) se escriben las funciones (3.53a), (3.53e) y (3.53f) como

$$\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = g(t-s) \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle + \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^-(s) \hat{A}^+(t) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.58a)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{22}(s) \rangle = -g(t-s) \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle - \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^-(s) \hat{A}^+(t) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.58b)$$

$$\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{21}(s) \rangle = g(t-s) \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle + \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{A}^-(s) \hat{A}^+(t) [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle. \quad (3.58c)$$

Las tres funciones de correlación dependen de la función de memoria $g(t-s)$ a primer orden

respecto a Γ (véase (3.45)). Utilizando el primer caso (3.56) y (3.57), nótese que

$$\tau_g \ll t - s \quad \Longrightarrow \quad \left[\hat{A}^+(t), \hat{\sigma}_{12}(s) \right] = \left[\hat{A}^+(t), [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \right] = 0,$$

$$\tau_g \ll s - t \quad \Longrightarrow \quad \left[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^-(s) \right] = \left[[\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)], \hat{A}^-(s) \right] = 0,$$

y los términos de la derecha en (3.58) se vuelven cero por la aplicación de \hat{A}^+ y \hat{A}^- en el extremo derecho e izquierdo, respectivamente. En resumen, las funciones de correlación satisfacen

$$\left\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{22}(s) \right\rangle = \left\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{22}(s) \right\rangle = \left\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{21}(s) \right\rangle = 0, \quad \tau_g \ll |t - s|. \quad (3.59)$$

Nótese que en el caso $|t - s| \lesssim \tau_g$ los términos de la derecha en (3.58) son del orden de Γ^2 al aplicar los conmutadores (3.56) y (3.57). En la escala temporal τ_g cualquier cambio apreciable en $\left\langle \hat{L}_{ij}(t) \hat{L}_{kl}(s) \right\rangle$ es proporcional a τ_γ ; como $\tau_\gamma \ll \Gamma^{-1}$, nótese que

$$\tau_\gamma \Gamma \ll 1 \quad \Longrightarrow \quad \tau_\gamma \Gamma^2 \ll \Gamma,$$

por lo que la contribución del segundo término de la derecha de cada función en (3.58) es mucho menor en comparación al término que proporcional a la función de memoria. Con esta observación, se escriben finalmente las funciones de correlación (3.58) como

$$\left\langle \hat{L}_{22}(t) \hat{L}_{22}(s) \right\rangle = g(t - s) \langle \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.60a)$$

$$\left\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{22}(s) \right\rangle = -g(t - s) \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{12}(s) \rangle, \quad (3.60b)$$

$$\left\langle \hat{L}_{12}(t) \hat{L}_{21}(s) \right\rangle = g(t - s) \langle [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] [\hat{\sigma}_{22}(s) - \hat{\sigma}_{11}(s)] \rangle, \quad (3.60c)$$

válidas en la escala temporal $\tau_g \ll |t - s|$ e iguales a cero para $|t - s| \gg \tau_g$. A diferencia del movimiento browniano, el sistema cerrado no es estadísticamente estacionario por la dependencia explícita de los operadores atómicos en los tiempos t y s entre los cuales se busca calcular la correlación. La función de memoria es consecuencia del resultado (3.54) que depende únicamente del estado del campo al tiempo inicial, por lo que es congruente suponer que el estado de vacío es estadísticamente estacionario según los resultados (3.50) y (3.60). Análogamente al movimiento browniano clásico, la suposición de la existencia del ancho temporal τ_γ de la función de memoria de los operadores define igualmente al tiempo de correlación τ_C de los operadores \hat{L}_{ij} cuando el campo de radiación se encuentra en su estado de vacío. En conclusión, los operadores \hat{L}_{ij} satisfacen las mismas propiedades que la fuerza de Langevin $\zeta(t)$ presentada en la sección 1.1.2 y las ecuaciones (3.48) se pueden

operar de la misma forma que la ecuación de Langevin bajo la aproximación markoviana para calcular las propiedades estadísticas de los operadores atómicos, incluyendo en estas manipulaciones la suposición extra de la evolución lenta de los operadores atómicos.

Teorema de la Regresión

El resultado principal de la aplicación de la aproximación markoviana que se muestra en el trabajo presente es el teorema de la regresión. Este teorema enuncia que, si los valores esperados de los operadores atómicos satisfacen las ecuaciones de movimiento (3.51), las funciones de correlación temporal satisfacen igualmente

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{12}(t) \rangle = \left(-\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21} \right) \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{12}(t) \rangle, \quad (3.61a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{21}(t) \rangle = \left(-\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21} \right) \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{21}(t) \rangle, \quad (3.61b)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \rangle = -\Gamma \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \rangle, \quad (3.61c)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{11}(t) \rangle = -\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{11}(t) \rangle, \quad (3.61d)$$

válidas únicamente cuando $\tau_g \ll t - t'$, con los subíndices $i, j = 1, 2$. Para mostrar este teorema⁴, nótese que las ecuaciones de los operadores atómicos (3.48) se pueden escribir de forma general como

$$\dot{\hat{\sigma}}_{pq}(t) = B_{pq} \hat{\sigma}_{pq}(t) + \hat{L}_{pq}(t), \quad p, q = 1, 2. \quad (3.62)$$

Multiplicando el operador $\hat{\sigma}_{ij}(t')$ por la izquierda y aplicando el valor esperado resulta

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{pq}(t) \rangle = B_{pq} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{pq}(t) \rangle + \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{pq}(t) \rangle. \quad (3.63)$$

El teorema de la regresión cuántica se obtiene cuando $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{pq}(t) \rangle = 0$ para $\tau_g \ll t - t'$. Este resultado se muestra en los siguientes puntos.

1. $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{12}(t) \rangle$. Por la definición (3.43a) del operador $\hat{L}_{12}(t)$, el operador $\hat{A}^+(t)$ actúa sobre el extremo derecho y vuelve cero al valor esperado para todo tiempo arbitrario t

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{12}(t) \rangle = 0. \quad (3.64)$$

⁴Se puede utilizar un desarrollo análogo al presentado en la sección 1.1.2, el cual es completamente equivalente por depender de la suposición de que $g(t-s)$ es nula para $\tau_\gamma \ll |t-s|$. Se considera más ilustrativa la demostración expuesta por utilizar los conmutadores (3.58).

2. $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{21}(t) \rangle$. Sustituyendo la definición (3.43b) del operador $\hat{L}_{21}(t)$ resulta

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{21}(t) \rangle = \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \rangle. \quad (3.65)$$

Usando los resultados del conmutador (3.57), en el caso $\tau_g \ll t - t'$ el operador $\hat{A}^-(t)$ conmuta con el operador atómico $\hat{\sigma}_{ij}(t')$ y su aplicación sobre el extremo izquierdo reduce a cero el valor esperado

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}^-(t) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \rangle &= \langle \hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{ij}(t') [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \rangle = 0, \\ \implies \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{21}(t) \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3.66)$$

3. $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \rangle$. Sustituyendo la definición (3.43c) del operador $\hat{L}_{22}(t)$ en el valor esperado resulta

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \rangle &= - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) \rangle - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}^+(t) \rangle, \\ &= - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Usando el mismo argumento del punto anterior, el operador $\hat{A}^-(t)$ conmuta con $\hat{\sigma}_{ij}(t')$ según (3.57) para $\tau_g \ll t - t'$ y se obtiene el resultado deseado

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \rangle = 0. \quad (3.68)$$

Con las observaciones anteriores se demuestra el teorema de la regresión cuántica

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{pq}(t) \rangle = B_{pq} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{pq}(t) \rangle, \quad \tau_g \ll t - t', \quad (3.69)$$

únicamente válido bajo la aplicación de la aproximación markoviana. Otro de los enunciados del teorema que se utilizan en el trabajo presente es el cálculo de las funciones de correlación de la forma $\langle \hat{\sigma}_{lm}(t') \hat{\sigma}_{pq}(t) \hat{\sigma}_{rs}(t') \rangle$ para $\tau_g \ll t - t'$, los cuales se utilizan en la sección 3.4.2 y se muestran en el apéndice C.2.4.

Se han mostrado hasta este punto resultados que caracterizan clásicamente a los operadores de Langevin \hat{L}_{ij} y describen la dinámica del átomo bajo la aproximación markoviana. Esta sección se concluye con la caracterización cuántica de los operadores demostrando la conservación de las reglas de conmutación de los operadores atómicos.

Conservación de las Reglas de Conmutación de los Operadores atómicos

Los términos disipativos del átomo hacia el campo de radiación en (3.48) deben ser compensados por los operadores \hat{L}_{ij} para conservar las reglas de conmutación de los operadores atómicos en la escala temporal Δt (véase (3.49)) [28], análogamente a como se presentó la conservación del conmutador $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)]$ en la sección 1.2.2 para la partícula browniana. En el caso del átomo de dos niveles los operadores $\hat{\sigma}_{22}$, $\hat{\sigma}_{21}$, $\hat{\sigma}_{12}$ y $\hat{\sigma}_{11}$ forman una familia de dieciséis conmutadores (véase el cuadro 3.2). Los conmutadores que involucran al operador $\hat{\sigma}_{11}$ dependen de los conmutadores del operador $\hat{\sigma}_{22}$ por la propiedad (2.47b) para todo tiempo t

$$\hat{\sigma}_{22}(t) + \hat{\sigma}_{11}(t) = \hat{I}_2. \quad (3.70)$$

El resto de los conmutadores que no involucran al operador $\hat{\sigma}_{11}$ se encuentran dentro de la subtabla marcada por las líneas, de los cuales solo los términos en negritas son independientes. Estos conmutadores se calculan en los siguientes puntos.

	$\hat{\sigma}_{22}(t)$	$\hat{\sigma}_{21}(t)$	$\hat{\sigma}_{12}(t)$	$\hat{\sigma}_{11}(t)$
$\hat{\sigma}_{22}(t)$	$[\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{12}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{11}(t)]$
$\hat{\sigma}_{21}(t)$	$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{12}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{11}(t)]$
$\hat{\sigma}_{12}(t)$	$[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{12}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{11}(t)]$
$\hat{\sigma}_{11}(t)$	$[\hat{\sigma}_{11}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{11}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{11}(t), \hat{\sigma}_{12}(t)]$	$[\hat{\sigma}_{11}(t), \hat{\sigma}_{11}(t)]$

Cuadro 3.2: Tabla de los conmutadores de los operadores atómicos al mismo tiempo t . Los términos en negritas son las funciones independientes. Los términos excluidos corresponden a todos los conmutadores que involucran al operador $\hat{\sigma}_{11}$.

1. **$[\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$** , **$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$** . La derivada temporal de estos operadores se vuelve cero por la propiedad $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$

$$\frac{d}{dt}[\hat{\sigma}_{ij}(t), \hat{\sigma}_{ij}(t)] = [\dot{\hat{\sigma}}_{ij}(t), \hat{\sigma}_{ij}(t)] + [\hat{\sigma}_{ij}(t), \dot{\hat{\sigma}}_{ij}(t)] = 0. \quad (3.71)$$

Este resultado demuestra que todo operador atómico conmuta consigo mismo a cualquier tiempo arbitrario.

2. **$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]$** . La derivada temporal de este conmutador se calcula utilizando las ecuaciones (3.48b) y (3.48c)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] &= -\Gamma[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] + [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{L}_{22}(t)] - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right)[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] + [\hat{L}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)], \\ &= \Gamma\hat{\sigma}_{21}(t) + [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{L}_{22}(t)] + \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right)\hat{\sigma}_{21}(t) + [\hat{L}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)]. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Los conmutadores con los operadores \hat{L}_{ij} están dados por

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{L}_{22}(t)] &= -\hat{A}^-(t)[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{12}(t)] - [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^-(t)]\hat{\sigma}_{12}(t) - \hat{\sigma}_{21}(t)[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^+(t)] - [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]\hat{A}^+(t), \\ &= -\hat{A}^-(t)(\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)) - [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^-(t)]\hat{\sigma}_{12}(t) - \hat{\sigma}_{21}(t)[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^+(t)], \end{aligned} \quad (3.73a)$$

$$[\hat{L}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] = \hat{A}^-(t)[\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] + [\hat{A}^-(t), \hat{\sigma}_{22}(t)](\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)) = [\hat{A}^-(t), \hat{\sigma}_{22}(t)](\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)), \quad (3.73b)$$

en donde el primer término en (3.73a) es cero por el resultado (3.71) y (3.70). Nótese que los conmutadores con los operadores \hat{A}^\pm se calculan con los resultados (3.56) y (3.57)

$$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^-(t)] = -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\delta\omega_{21}\right) [\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] = 0, \quad (3.74a)$$

$$[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{A}^+(t)] = \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}\right) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] = -\left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}\right) (\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)), \quad (3.74b)$$

$$[\hat{A}^-(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] = \left(\frac{\Gamma}{2} + i\delta\omega_{21}\right) [\hat{\sigma}_{22}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] = \left(\frac{\Gamma}{2} + i\delta\omega_{21}\right) \hat{\sigma}_{21}(t). \quad (3.74c)$$

Sustituyendo estos resultados en (3.72) resulta el operador esperado

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\hat{\sigma}_{21}(t), \hat{\sigma}_{22}(t)] &= -\left[-\left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right) \hat{\sigma}_{21}(t) + \hat{A}^-(t)(\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t))\right] \\ &= -\left[-\left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right) \hat{\sigma}_{21}(t) + \hat{L}_{21}(t)\right] \\ &= -\dot{\hat{\sigma}}_{21}(t). \end{aligned} \quad (3.75)$$

3. $[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]$. La derivada temporal de este conmutador se calcula utilizando las ecuaciones (3.48a) y (3.48b)

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] &= -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21}\right) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] + [\hat{L}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] \\
&\quad - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] + [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{L}_{21}(t)], \\
&= -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21}\right) (\hat{\sigma}_{11}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)) + [\hat{L}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] \\
&\quad - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\omega'_{21}\right) (\hat{\sigma}_{11}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)) + [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{L}_{21}(t)].
\end{aligned} \tag{3.76}$$

El conmutador del operador \hat{L}_{12} está dado por

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] &= (\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)) [\hat{A}^+(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] + 2\hat{\sigma}_{21}(t)\hat{A}^+(t), \\
&= \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}\right) \hat{I}_2 + 2\hat{\sigma}_{21}(t)\hat{A}^+(t),
\end{aligned} \tag{3.77a}$$

$$[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{L}_{21}(t)] = [\hat{L}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)]^\dagger = \left(\frac{\Gamma}{2} + i\delta\omega_{21}\right) \hat{I}_2 + 2\hat{A}^-(t)\hat{\sigma}_{12}(t), \tag{3.77b}$$

en donde se utiliza el resultado de (3.56)

$$[\hat{A}^+(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] = -\left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}\right) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] = -\left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21}\right) (\hat{\sigma}_{11}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)). \tag{3.78}$$

Usando estos resultados en el conmutador (3.76) y la identidad (3.70) se obtiene el operador esperado

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{21}(t)] &= -2 \left[-\Gamma\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{21}(t)\hat{A}^+(t) - \hat{A}^-(t)\hat{\sigma}_{12}(t) \right], \\
&= -2 \left[-\Gamma\hat{\sigma}_{22}(t) + \hat{L}_{22}(t) \right] \\
&= -2\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t).
\end{aligned} \tag{3.79}$$

3.3.4. El Campo de Radiación

Con las soluciones de los operadores de creación y aniquilación (3.41) se descompone el campo de radiación en la suma de sus componentes con frecuencia positiva y negativa

$$\hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{A}}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{A}}^{(-)}(\mathbf{r}, t), \quad \hat{\mathbf{A}}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \left[\hat{\mathbf{A}}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right]^{\dagger}, \quad (3.80)$$

en donde $\hat{\mathbf{A}}^{(+)}(\mathbf{r}, t)$ es el operador adjunto de $\hat{\mathbf{A}}^{(-)}(\mathbf{r}, t)$ y viceversa. Cada componente del campo está compuesta de dos partes: el campo libre (definido con el subíndice F) que depende del estado del campo al tiempo inicial

$$\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger}(t_0) e^{-i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_k(t-t_0)]}, \quad A_k = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_k V}}, \quad \hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right]^{\dagger} \quad (3.81)$$

y el campo del dipolo eléctrico (definido con el subíndice S) asociado con la transición que realiza el electrón

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}^* \int_{t_0}^t ds e^{-i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_k(t-s)]} \hat{\sigma}_{21}(s), \quad \hat{\mathbf{A}}_S^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \left[\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right]^{\dagger}. \quad (3.82)$$

que depende del átomo al tiempo inicial. En la zona de radiación del campo se reducen los operadores $\hat{\mathbf{A}}_S^{(\pm)}$ a las expresiones [23]

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{21}(t_r), \quad (3.83a)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(+)}(\mathbf{r}, t) = -i\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{12}(t_r), \quad (3.83b)$$

$$\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') = \left(\frac{\omega_{21}}{c} \right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12} - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{r}}'' \right) \hat{\mathbf{r}}'' \right], \quad (3.83c)$$

las cuales se calculan explícitamente en el apéndice C.1.2. $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ es el vector posición que parte del centro de masa del átomo, r'' es la magnitud, $\hat{\mathbf{r}}''$ el vector unitario y $t_r = t - r''/c$ el tiempo retardado.

Con los resultados (3.83) es posible obtener información de la evolución del átomo al tiempo retardado t_r al realizar mediciones sobre el campo de radiación al tiempo t . En términos generales, esta observación o medición se realiza colocando detectores que absorben (aniquilan) fotones del campo de radiación. El funcionamiento de los detectores es el tema principal de la teoría de fotodetección, la cual no se busca tratar en el trabajo presente. Solo se calculan los primeros dos órdenes de la correlación temporal del campo de radiación para demostrar las propiedades básicas de la radiación emitida en la emisión espontánea tras la aplicación de la aproximación markoviana a la dinámica de los operadores atómicos.

Correlación temporal de primer Orden

La función de correlación temporal de primer orden del campo de radiación entre dos puntos del espacio \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 a los tiempos t y $t + \tau$ está definida como [29, 30]

$$G^{(1)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = \left\langle \hat{\mathbf{A}}_\lambda^{(-)}(\mathbf{r}_1, t) \hat{\mathbf{A}}_\lambda^{(+)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \right\rangle, \quad \tau \geq 0, \quad (3.84)$$

en donde el subíndice λ denota la suma sobre las componentes de la polarización del campo y el estado inicial del sistema corresponde al estado $|\Psi(t_0)\rangle = |\mathbf{0}, 2\rangle$, con el campo de radiación en su estado de vacío $|\mathbf{0}\rangle$ y el átomo en el estado excitado $|2\rangle$. Desarrollando el producto en términos de las componentes del campo y evaluando la correlación en el mismo punto espacial $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ resulta

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau) &= \left\langle \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right) \times \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Cuando los operadores $\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}$ y $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}$ aparecen en los extremos derecho e izquierdo, respectivamente, el valor esperado de dicho término es cero por la aplicación de los operadores de aniquilación y creación sobre el estado de vacío

$$\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)} |\mathbf{0}\rangle = \langle \mathbf{0} | \hat{\mathbf{A}}_F^{(-)} = 0. \quad (3.86)$$

Esto reduce $G^{(1)}$ al término

$$G^{(1)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau) = \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right\rangle = |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \rangle, \quad (3.87)$$

que depende únicamente de la parte del campo emitida por el átomo. Según el teorema de la regresión 3.3.3, la correlación temporal de los operadores atómicos en (3.87) satisface la ecuación (en la escala temporal $\tau_M \gg \tau_g$)

$$\frac{d}{d\tau} \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \rangle = \left(-\frac{\Gamma}{2} + i\omega'_{21} \right) \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \rangle, \quad (3.88)$$

con la solución

$$\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \rangle = e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})\tau} \langle \hat{\sigma}_{22}(t_r) \rangle, \quad \tau > 0. \quad (3.89)$$

Con este resultado se reescribe $G^{(1)}$ como

$$\begin{aligned}
 G^{(1)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau) &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})\tau} \langle \hat{\sigma}_{22}(t_r) \rangle, & \tau > 0, \\
 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})\tau} e^{-\Gamma(t_r - t_0)} \langle \hat{\sigma}_{22}(t_0) \rangle, & t_r \geq t_0, \\
 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})\tau} e^{-\Gamma(t_r - t_0)}, & \langle \hat{\sigma}_{22}(t_0) \rangle = 1.
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

La correlación temporal a primer orden del campo de radiación entre los tiempos t y $t + \tau$ decae exponencialmente en términos de la diferencia temporal τ . Esto es, la medición de un fotón emitido espontáneamente en la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ tiene una duración o ancho temporal del orden Γ^{-1} en consecuencia del ensanchamiento natural de la línea espectral calculada en la teoría de Wigner-Weisskopf 3.2.1. La evolución irreversible del átomo en la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ se refleja en el término $\langle \hat{\sigma}_{22}(t_r) \rangle$ al medir el campo al tiempo t ; su ecuación de movimiento está dada por (3.51c).

La correlación al tiempo $\tau = 0$ define la densidad de probabilidad temporal (probabilidad por unidad de tiempo y volumen) de detectar idealmente un fotón al tiempo t en el punto \mathbf{r}

$$\begin{aligned}
 G^{(1)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t) &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\
 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{22}(t_r) \rangle, \\
 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 e^{-\Gamma(t_r - t_0)} \langle \hat{\sigma}_{22}(t_0) \rangle, & t_r \geq t_0, \\
 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 e^{-\Gamma(t_r - t_0)}, & \langle \hat{\sigma}_{22}(t_0) \rangle = 1.
 \end{aligned} \tag{3.91}$$

La expresión (3.91) es válida únicamente bajo la suposición de un detector ideal [31]. La medición de fotones realizada por detectores reales involucra un ancho espectral $\Delta\omega$ de la sensibilidad espectral $S(\omega)$ del detector. La condición del detector ideal se consigue cuando $\Delta\omega \gg \Gamma$ y $S(\omega)$ es aproximadamente constante a lo largo de $L(\omega)$. Para fines de este trabajo se supondrá que los detectores que se utilizan son ideales, por lo que la detección de fotones son eventos descritos por la densidad de probabilidad (3.91).

Utilizando los resultados (3.90) y (3.91) se calcula la función de coherencia de primer orden [29,30]

$$g^{(1)}(t, t + \tau) = \frac{G^{(1)}(t, t + \tau)}{G^{(1)}(t)} = e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})\tau}, \quad \tau \geq 0. \tag{3.92}$$

Su transformada de Fourier es igual a la línea espectral de la radiación emitida

$$g^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g^{(1)}(t, t + \tau) e^{-i\omega\tau} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{(-\Gamma/2 + i\omega'_{21})|\tau|} e^{-i\omega\tau} = L(\omega), \tag{3.93}$$

igual a la línea espectral lorentziana (3.33) de la teoría de Wigner-Weisskopf; en la transformada

de Fourier se utiliza el valor absoluto de la exponencial $e^{(-\Gamma/2+i\omega'_{21})|\tau|}$ suponiendo que $g^{(1)}(t, t + \tau)$ está únicamente definida para $\tau \geq 0$. Este resultado demuestra que la aplicación de la aproximación markoviana en el esquema de Heisenberg ha reproducido los mismos resultados obtenidos en la teoría de Wigner-Weisskopf de la sección 3.2. Para concluir con la caracterización de la emisión espontánea en la sección presente se calcula la correlación temporal de segundo orden del campo de radiación.

Correlación temporal de segundo Orden

La función de correlación temporal de segundo orden del campo de radiación entre dos puntos en el espacio \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 a los tiempos t y $t + \tau$ está definida como [29, 30]

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}_1, t) \hat{\mathbf{A}}_{\mu}^{(-)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \hat{\mathbf{A}}_{\mu}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \hat{\mathbf{A}}_{\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t) \right\rangle, \quad \tau \geq 0, \quad (3.94)$$

en donde los subíndices λ y μ denotan la suma sobre las componentes de la polarización del campo. Evaluando la correlación en el mismo punto espacial $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ y expandiendo en términos de las componentes positivas y negativas resulta la expresión a calcular

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = \left\langle \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right) \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t + \tau) + \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right) \right. \\ \left. \times \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) + \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \right) \left(\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}, t) \right) \right\rangle. \quad (3.95)$$

El cálculo explícito de la función anterior se realiza en el apéndice C.1.3. Los términos en donde los operadores $\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}$ y $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}$ aparecen en los extremos derecho e izquierdo, respectivamente, se vuelven cero cuando el estado inicial del campo de radiación es el vacío. Después de esta observación se reduce G^2 a la suma de los siguientes términos

$$|\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t + \tau) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \quad (3.96a)$$

$$-i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}'') \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \quad (3.96b)$$

$$i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}'') \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \quad (3.96c)$$

$$|\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^4 \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle. \quad (3.96d)$$

Para continuar con el estudio de la correlación a segundo orden es necesario calcular el conmutador $\left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right]$, el cual se muestra a continuación.

- El conmutador entre $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1)$ y $\hat{\sigma}_{ij}(t_2)$ se expresa según (3.81) como

$$\left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k e^{-i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k(t_1 - t_0)]} \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right]. \quad (3.97)$$

Escribiendo el operador de creación al tiempo inicial como

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_2) e^{-i\omega_k(t_2 - t_0)} - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \int_{t_0}^{t_2} ds e^{-i\omega_k(s - t_0)} \hat{\sigma}_{21}(s),$$

y utilizando el hecho de que los operadores de creación y aniquilación conmutan con los operadores atómicos al mismo tiempo se obtiene la expresión

$$\left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = \int_{t_0}^{t_2} ds \mathbf{h}(t_1 - s) [\hat{\sigma}_{21}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], \quad (3.98a)$$

$$\mathbf{h}(t_1 - s) = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega_k(t_1 - s)} \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* = -i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') \delta \left[s - \left(t_1 - \frac{r''}{c} \right) \right], \quad (3.98b)$$

en donde $\mathbf{h}(t_1 - s)$ se calcula en el límite continuo de los modos del campo de radiación de forma análoga al procedimiento realizado en el cálculo de $\hat{\mathbf{A}}_S^{(\pm)}(\mathbf{r}, t)$ mostrado en el apéndice C.1.2 (se intercambian $\hat{\sigma}_{21}(s)$ y el límite de integración superior t en (C.8) por $-\hat{\sigma}_{21}(s)$, $\hat{\sigma}_{ij}(t_2)$ y t_2 respectivamente). Sustituyendo $\mathbf{h}(t_1 - s)$ en el conmutador de los operadores resulta

$$\left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = -i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') \int_{t_0}^{t_2} ds \delta[s - (t_1 - r''/c)] [\hat{\sigma}_{21}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)].$$

De las propiedades de la delta de Dirac se siguen los resultados del conmutador

$$\left[\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = \begin{cases} 0, & t_2 < t_1 - r''/c, \\ -i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{21}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_1 - r''/c < t_2, \\ -\frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{21}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_2 = t_1 - r''/c, \end{cases} \quad (3.99)$$

y calculando el conjugado hermitiano

$$\left[\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t_1) \right] = \begin{cases} 0, & t_2 < t_1 - r''/c, \\ i\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{12}(t_1 - r''/c)], & t_1 - r''/c < t_2, \\ \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{12}(t_1 - r''/c)], & t_2 = t_1 - r''/c. \end{cases} \quad (3.100)$$

Con estos resultados se procede a calcular la correlación temporal de segundo orden del campo de radiación para los respectivos casos de $\tau \geq 0$.

1. $\tau = 0$. En este caso se definen t_1 y t_2 como

$$t_1 = t, \quad t_2 = t_r \quad \Longrightarrow \quad t_1 - r''/c = t - r''/c = t_2, \quad (3.101)$$

y se satisface el tercer caso de los conmutadores (3.99) y (3.100). En particular se utilizan los resultados

$$\hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{21}(t_r) + \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')[\hat{\sigma}_{21}(t_r), \hat{\sigma}_{21}(t_r)] = \hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{21}(t_r) \quad (3.102a)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{12}(t_r) = \hat{\sigma}_{12}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t) - \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'')[\hat{\sigma}_{12}(t_r), \hat{\sigma}_{12}(t_r)] = \hat{\sigma}_{12}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t) \quad (3.102b)$$

que al sustituirse en los términos (3.96), los primeros tres se reducen a cero. El cuarto término se vuelve cero por la diferencia entre los subíndices de los operadores atómicos en el producto

$$\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{12}(t_r)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle = 0. \quad (3.103)$$

Con esto se obtiene el resultado final para $\tau = 0$

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.104)$$

2. $\tau > 0$. En este caso se definen los tiempos t_1 y t_2 como

$$t_1 = t + \tau, \quad t_2 = t_r \quad \Longrightarrow \quad t_1 - r''/c = t_r + \tau > t_2, \quad (3.105)$$

y se satisface el primer caso de los conmutadores (3.99) y (3.100). Esto reduce a la función de correlación a la expresión

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau) &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^4 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle, \\ &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^4 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle. \end{aligned} \quad (3.106)$$

Por el teorema de la regresión (véase la sección 3.3.3) se obtiene la ecuación de movimiento del valor esperado $\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle$ en la escala $\tau_M \gg \tau_g$

$$\frac{d}{d\tau} \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle = -\Gamma \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle, \quad (3.107)$$

con la solución

$$\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle = e^{-\Gamma\tau} \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{22}(t_r)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle = 0, \quad \tau > 0. \quad (3.108)$$

Esto implica que la correlación temporal de segundo orden es nula para $\tau \geq 0$

$$G^{(2)}(t, t + \tau) = 0, \quad \tau \geq 0, \quad \tau \gg \tau_g. \quad (3.109)$$

Este resultado significa que el átomo de dos niveles emite únicamente un solo fotón espontáneamente en la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, como se puede observar en la repetición a los tiempos t_r y $t_r + \tau$ de los subíndices 12 y 21 del lado derecho e izquierdo, respectivamente, en (3.106). Al ser detectado γ_{12} de la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ al tiempo t como se muestra en los extremos de (3.106)

$$\langle \hat{\sigma}_{21}(\mathbf{t}_r)\hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(\mathbf{t}_r) \rangle,$$

se absorbe el fotón completamente. Al momento de observar algún otro fotón proveniente de la misma transición al tiempo $t + \tau$ como lo muestran los términos interiores

$$\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\sigma}_{21}(\mathbf{t}_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(\mathbf{t}_r + \tau)\hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle,$$

se observa que el átomo no ha emitido más fotones.

Con los resultados (3.91) y (3.109) se caracteriza en este trabajo al fotón emitido en la emisión espontánea del átomo de dos niveles. Solo un fotón es emitido espontáneamente en la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ con una coherencia temporal del orden de Γ^{-1} y con la distribución espectral $L(\omega)$ de la forma (3.33). Se procede finalmente a introducir el concepto de los saltos cuánticos y se estudian los supuestos saltos que realiza el electrón en la cascada cascada atómica de tres niveles $|3\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |1\rangle$ en términos de las detecciones de los fotones emitidos.

3.4. Los Saltos cuánticos de Bohr

3.4.1. Definición de los Saltos cuánticos

Los sistemas físicos en la mecánica cuántica evolucionan temporalmente de dos formas. En la primera, el sistema cerrado se encuentra inicialmente en un estado descrito por el ket $|\Psi(t_0)\rangle$ y evoluciona en el tiempo según la ecuación de Schrödinger para describir la evolución temporal del estado del sistema o según la ecuación de Heisenberg para describir la evolución temporal de las observables físicas que describen al sistema (véase el postulado 6 de la sección 1.2.1), sin observar directamente al sistema realizando mediciones de las observables de interés. En la segunda, se realiza la medición en el sistema de una o un conjunto de observables físicas y se observa su evolución haciendo el seguimiento de las mediciones respecto al tiempo.

Considérese, por ejemplo, la evolución temporal de un átomo de dos niveles; según el postulado 5 de la sección 1.2.1, la medición de la energía del sistema resulta en uno de los valores propios del Hamiltoniano \hat{H}_S , en este caso E_2 o E_1 . Realizando un seguimiento de mediciones constantes, por la naturaleza del experimento que se utiliza para realizar las observaciones, el átomo se encontrará eventualmente con la otra energía. Cuando ocurre el cambio entre los valores E_2 y E_1 en la medición de la energía se dice que ha ocurrido un salto cuántico entre los respectivos estados propios (véase la figura 3.1) [32, 33].

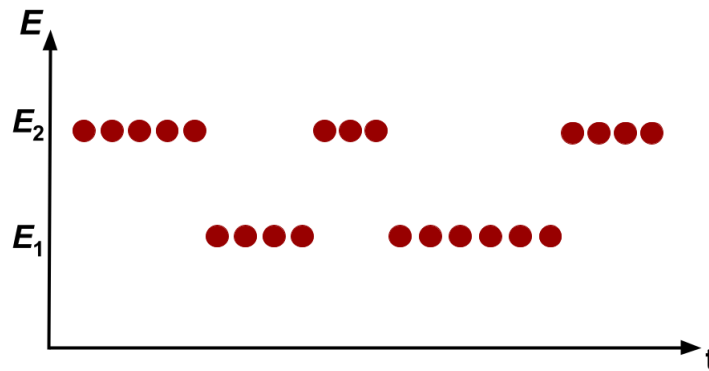


Figura 3.1: Evolución de las mediciones frecuentes de la energía del átomo de dos niveles. El cambio aleatorio entre dos mediciones de la energía se define como un salto cuántico entre los respectivos estados estacionarios.

La definición anterior se construyó operacionalmente para explicar los resultados que surgieron en la observación de la fluorescencia interrumpida de iones aislados y enfriados ópticamente en trampas de radiofrecuencias [34–36]. La noción de estos experimentos se explica fusando un sistema atómico de tres niveles tipo V como se describe a continuación. [37] Supóngase que el átomo se encuentra inicialmente en el estado base $|1\rangle$ y se acopla con un láser que lo excita al estado $|2\rangle$. El electrón excitado regresa al estado base emitiendo un fotón tras un tiempo del orden de Γ_{21}^{-1} , con Γ_{21} el coeficiente de decaimiento espontáneo de la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ (véase la sección 3.2). El

constante bombeo del electrón al estado $|2\rangle$ y su consecuente transición al estado base $|1\rangle$ provocan la fluorescencia resonante continua de las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. Si posteriormente se acopla el átomo con un segundo láser que bombea al electrón al estado $|3\rangle$ con un coeficiente de decaimiento espontáneo Γ_{13} mucho menor que el coeficiente del estado $|2\rangle$ ($\Gamma_{12} \gg \Gamma_{13}$), la fluorescencia de las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ se apagará aleatoriamente por la transición del electrón al estado $|3\rangle$ y se reanudará cuando el electrón regrese al estado base $|1\rangle$ en un tiempo del orden Γ_{13}^{-1} . La observación de periodos oscuros en la fluorescencia que emite el átomo entre las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ es un indicador directo de los saltos cuánticos que realiza el electrón entre los estados $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$; la fluorescencia se apaga cuando se ocupa el estado $|3\rangle$ y se prende nuevamente cuando se ocupa el estado base $|1\rangle$ (véase la figura 3.2).

Distintos análisis teóricos del fenómeno han sido presentados por varios autores [33,37–40], en los cuales se implementan diferentes herramientas para estudiar la intermitencia de la fluorescencia del átomo asociada a las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. De todas las propiedades que se estudian en los trabajos previamente citados, se omite la de la posible duración temporal del cambio que experimenta la fluorescencia de estar prendida a estar apagada; en otras palabras, la del posible tiempo de duración de los saltos cuánticos⁵. En el trabajo presente se estudia este problema con otro planteamiento experimental, como se muestra en la siguiente sección.

⁵Esta incógnita ha sido presentada previamente como el tiempo que tarda en colapsar la función de onda, calculándose el tiempo necesario para saber que el electrón se encuentra en el estado $|1\rangle$ del sistema atómico V de la figura 3.2a utilizando la duración temporal de los periodos cuando la fluorescencia de las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ está prendida [41–43].

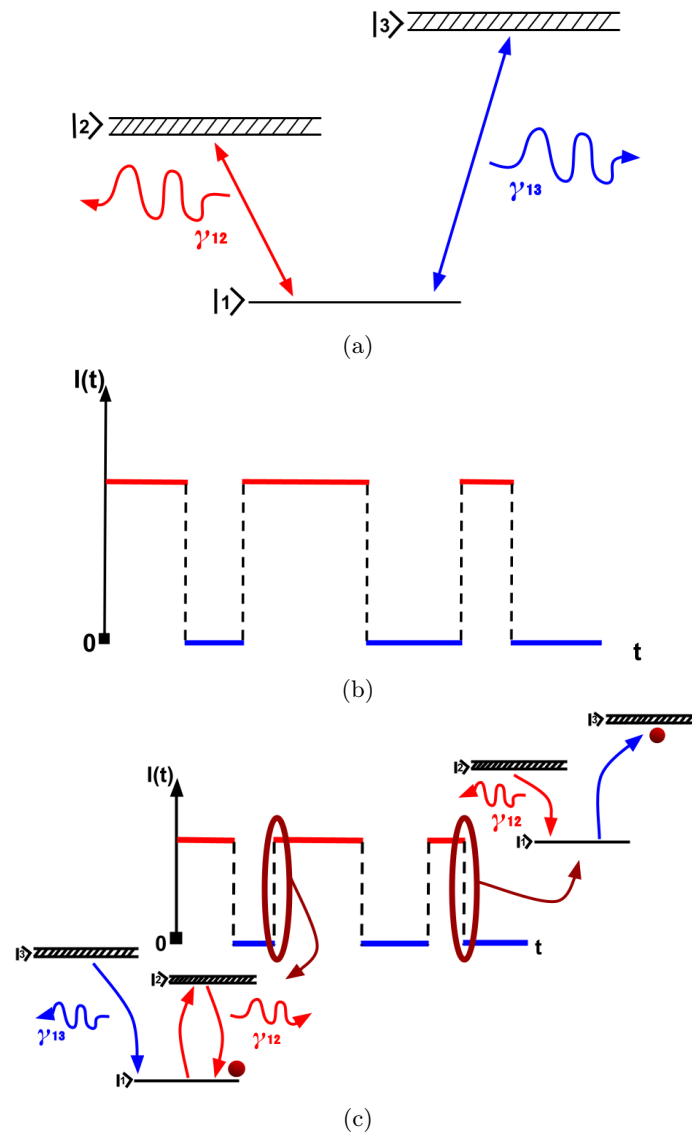


Figura 3.2: Sistema atómico propuesto en la literatura para la observación de saltos cuánticos. Figura (a): Sistema atómico de tres niveles tipo V . La observación de la fluorescencia en las transiciones entre los estados $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ (color rojo) permite monitorear los saltos cuánticos del electrón entre los estados $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ (color azul). Figura (b): La ausencia de la fluorescencia de las transiciones $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ (la ausencia del color rojo) implica que el electrón transitó o saltó al estado $|3\rangle$ y volverá a prenderse cuando el electrón regrese al estado base y continúen las transiciones entre $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$; el tiempo de duración de los periodos oscuros (duración del color azul) es del orden de magnitud del tiempo Γ_{13}^{-1} . Figura (c): El electrón que realiza las transiciones hace el salto $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ cuando la fluorescencia se apaga (lado derecho). El salto de regreso al estado base $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ ocurre cuando la fluorescencia se vuelve a prender (lado izquierdo). Los fotones de absorción (de bombeo) necesarios para la excitación provenientes de los láseres se omiten en las figuras.

3.4.2. Dependencia temporal en la Correlación de Fotones emitidos en una Cascada atómica de tres Niveles

En el trabajo presente se calcula la correlación temporal entre el fotón señal γ_{23} de la transición $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ y el fotón acompañante γ_{12} de la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ emitidos espontáneamente en una cascada atómica de tres niveles $|3\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |1\rangle$ con el átomo inicialmente en el estado más excitado $|3\rangle$ [27, 44] para estimar la duración temporal del salto cuántico asociado a la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$.

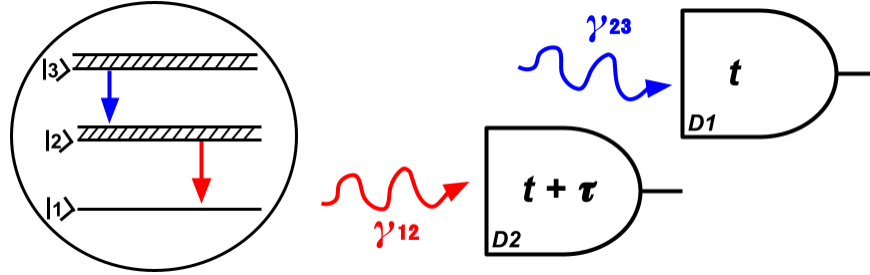


Figura 3.3: Sistema atómico propuesto para la observación directa de saltos cuánticos. Inicialmente en $|3\rangle$, el electrón realiza espontáneamente la transición $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ emitiendo el fotón señal γ_{23} que se detecta en $D1$ al tiempo t y posteriormente el electrón realiza la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ emitiendo el fotón γ_{12} que se detecta en $D2$ al tiempo $t + \tau$ con $\tau > 0$.

La idea central del tratamiento a exponer es generalizar la teoría de emisión espontánea del átomo de dos niveles a la del átomo de tres niveles. La notación utilizada hasta este punto está construida con base al trabajo de Milonni [27], el cual fue junto con el artículo de Jáuregui [44] la base para el desarrollo de este trabajo.

La diferencia con el modelo presentado en la teoría de Wigner-Weisskopf es la descripción del átomo de tres niveles ($N = 3$ en la sección 2.2.2), el cual evoluciona según el Hamiltoniano libre

$$\hat{H}_S = E_3 \hat{\sigma}_{33} + E_2 \hat{\sigma}_{22} + E_1 \hat{\sigma}_{11}, \quad (3.110)$$

con $E_1 < E_2 < E_3$, siendo $|3\rangle$ el estado más excitado y $|1\rangle$ el estado base. Las transiciones de interés en la cascada atómica son entre los estados $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ y $|2\rangle \leftrightarrow |1\rangle$, por lo que el Hamiltoniano de interacción que se utiliza para este fenómeno se escribe utilizando (3.2a) como

$$\hat{W} = i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{12} - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right) + i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{23} - D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right). \quad (3.111)$$

Al tiempo inicial t_0 el átomo se encuentra en el estado más excitado $|3\rangle$ y el campo de radiación en el estado de vacío; el estado inicial del sistema cerrado está descrito por el ket

$$|\Psi(t_0)\rangle = |3, \mathbf{0}\rangle. \quad (3.112)$$

El campo de radiación está definido por los operadores de creación y aniquilación; sus ecuaciones de movimiento están dadas por

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{\sigma}_{12}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{\sigma}_{23}(t),$$

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32}(t),$$

(véase el apéndice C.2 para visualizar las ecuaciones del sistema completo). Las soluciones a estas ecuaciones se obtienen integrando directamente

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0) e^{-i\omega_k(t-t_0)} + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{12}(s) + D_{\mathbf{k}\lambda 23} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{23}(s),$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0) e^{i\omega_k(t-t_0)} + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{21}(s) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{32}(s),$$

y sustituyendo en el potencial vectorial (2.37c), se descompone la solución análogamente a (3.80) en componentes positivas y negativas. La diferencia en el átomo de tres niveles es el número de transiciones, en este caso dos, agregando un término a cada componente del campo asociada a la fuente [27]

$$\hat{\mathbf{A}}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{A}}^{(-)}(\mathbf{r}, t), \quad (3.115a)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k \epsilon_{\lambda}^* \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger(t_0) e^{-i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k(t-t_0)]}, \quad A_k = \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{\omega_k V}}, \quad (3.115b)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \epsilon_{\lambda}^* \int_{t_0}^t ds e^{-i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k(t-s)]} \hat{\sigma}_{21}(s) + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_k D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \epsilon_{\lambda}^* \int_{t_0}^t ds e^{-i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k(t-s)]} \hat{\sigma}_{32}(s). \quad (3.115c)$$

Utilizando el mismo desarrollo del apéndice C.1.2 se obtienen las componentes negativas y positivas de la parte de la radiación correspondiente a las transiciones atómicas

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{21}(t_r) + i\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{32}(t_r), \quad (3.116a)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(+)}(\mathbf{r}, t) = -i\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{12}(t_r) - i\mathbf{h}_{23}^*(\mathbf{r}'') \hat{\sigma}_{23}(t_r), \quad (3.116b)$$

con $t_r = t - r''/c$ el tiempo retardado y \mathbf{r}'' el vector posición que parte del átomo.

Función de Correlación temporal de segundo orden en Términos de los Operadores atómicos

Con las soluciones (3.116) y la definición (3.94) se procede a calcular la función de correlación temporal de segundo orden del campo de radiación. Definiendo $\mathbf{r}''_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$ ($i = 1, 2$) como el vector posición que va del átomo al i -ésimo detector y suponiendo sin pérdida de generalidad que la distancia del átomo a los dos detectores es la misma ($r''_1 = r''_2 = r''$), $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau)$ está dada por la expresión

$$\begin{aligned}
G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = & \left\langle \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}_1, t) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}_1, t) \right] \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) + \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \right] \right. \\
& \times \left. \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) + \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \right] \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t) + \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t) \right] \right\rangle \\
= & \left\langle \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(\mathbf{r}_1, t) + i\mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}''_1)\hat{\sigma}_{21}(t_r) + i\mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}''_1)\hat{\sigma}_{32}(t_r) \right] \right. \\
& \times \left. \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) + i\mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}''_2)\hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) + i\mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}''_2)\hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \right] \right. \\
& \times \left. \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t + \tau) - i\mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}''_2)\hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) - i\mathbf{h}_{23\mu}^*(\mathbf{r}''_2)\hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \right] \right. \\
& \times \left. \left[\hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t) - i\mathbf{h}_{12\lambda}^*(\mathbf{r}''_1)\hat{\sigma}_{12}(t_r) - i\mathbf{h}_{23\lambda}^*(\mathbf{r}''_1)\hat{\sigma}_{23}(t_r) \right] \right\rangle, \tag{3.117}
\end{aligned}$$

que se desarrolla en las sección C.2.2 (los subíndices λ y μ corresponden a la suma sobre las componentes de la polarización). Para analizar la función de correlación se calculan los conmutadores $[\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)]$ para los dos casos $\tau \geq 0$. Este desarrollo se presenta en el apéndice C.2.3 y los resultados principales se muestran a continuación.

1. $\tau = 0$.

La aplicación de los conmutadores (C.30) reduce (3.117) a la expresión

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t) = \frac{1}{4} |\mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}''_1)\mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}''_2) + \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}''_2)\mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}''_1)|^2 \langle \hat{\sigma}_{33}(t_r) \rangle. \tag{3.118}$$

La evolución temporal de $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t)$ está descrita por $\langle \hat{\sigma}_{33}(t_r) \rangle$ que evoluciona según (C.23a) y (C.24) como (véase el apéndice C.2.1)

$$\langle \dot{\hat{\sigma}}_{33}(t) \rangle = -\Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{33}(t) \rangle, \quad \Gamma_{23} = \frac{4\omega_{32}^3 |\hat{\mathbf{D}}_{32}|^2}{3\hbar c^3}, \tag{3.119}$$

con Γ_{23} el coeficiente de decaimiento espontáneo de la transición $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$. La solución de la ecuación anterior es

$$\langle \hat{\sigma}_{33}(t) \rangle = e^{-\Gamma_{23}(t-t_0)} \langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle, \quad t \geq t_0, \quad (3.120)$$

en donde se define t_0 como el tiempo inicial al cual el átomo se encuentra en el estado más excitado ($\langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle = 1$). La sustitución de $t \implies t_r = t - r''/c$ en (3.120) resulta en [27]

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t) = \frac{1}{4} |\mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}_2'') + \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}_2'') \mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}_1'')|^2 e^{-\Gamma_{23}[(t-r''/c)-t_0]}, \quad t-r''/c \geq t_0, \quad \langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle = 1. \quad (3.121)$$

que es la función de correlación espacial de los fotones con una duración temporal del orden de Γ_{23}^{-1} . El término espacial representa el entrelazamiento de los fotones: si se detecta γ_{23} en $D1$ significa que γ_{12} que se detectó al mismo tiempo en $D2$. Análogamente, si se detecta γ_{12} en $D1$ significa que γ_{23} se detectó en $D2$ (véase la figura 3.4).

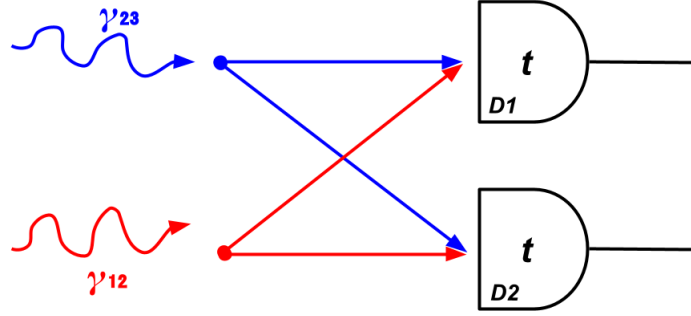


Figura 3.4: Detección simultánea de los fotones γ_{23} y γ_{12} en los detectores D_1 y D_2 .

2. $\tau > 0$. En este caso los $\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}$ conmutan con los operadores atómicos y tras aplicarse en los respectivos extremos según el ordenamiento normal se obtiene la nueva función de correlación temporal

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &+ |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &+ |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &+ |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &+ \mathbf{h}_{12i}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')^2 \mathbf{h}_{23i}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &+ \mathbf{h}_{12i}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')^2 \mathbf{h}_{23i}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &+ \mathbf{h}_{23i}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')^2 \mathbf{h}_{12i}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &+ \mathbf{h}_{23i}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')^2 \mathbf{h}_{12i}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \end{aligned} \quad (3.122)$$

Los primeros cuatro términos describen los siguientes escenarios 3.5:

- a) El primer término, $|\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle$, corresponde a la detección del fotón γ_{12} primero en el detector $D1$ en \mathbf{r}_1 al tiempo t y posteriormente en el detector $D2$ en \mathbf{r}_2 al tiempo $t + \tau$.
- b) El segundo término, $|\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle$, corresponde a la detección del fotón γ_{12} en el detector $D1$ en \mathbf{r}_1 al tiempo t y posteriormente la detección del fotón γ_{23} en el detector $D2$ en \mathbf{r}_2 al tiempo $t + \tau$.
- c) El tercer término, $|\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle$, corresponde a la detección del fotón γ_{23} en el detector $D1$ en \mathbf{r}_1 al tiempo t y posteriormente la detección del fotón γ_{12} en el detector $D2$ en \mathbf{r}_2 al tiempo $t + \tau$.
- d) El cuarto término, $|\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle$, corresponde a la detección del fotón γ_{23} primero en el detector $D1$ en \mathbf{r}_1 al tiempo t y posteriormente en el detector $D2$ en \mathbf{r}_2 al tiempo $t + \tau$.

Los cuatro términos restantes representan los términos coherentes del sistema completo en la detección de los dos fotones a tiempos distintos. Todos los valores esperados que aparecen en (3.122) se reducen a expresiones de la forma $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle$ y $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle$, las cuales se resuelven en función de $\tau > 0$ utilizando el teorema de la regresión aplicado al átomo de tres niveles (véase el apéndice C.2.4). La ecuación de movimiento de la función de correlación que involucra a $\hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau)$ está dada por

$$\frac{d}{d\tau} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle = -\Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (3.123)$$

con la solución

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle = e^{-\Gamma_{23}\tau} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle, \quad \tau \gg \tau_L, \quad (3.124)$$

en donde τ_L es el tiempo de correlación de los operadores \hat{L}_{ij} cuando el campo está inicialmente en su estado de vacío, también visto como el ancho temporal de la función de memoria de los operadores atómicos en el átomo de tres niveles (véase C.2.4). Análogamente para el operador $\hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau)$ se obtiene la ecuación de movimiento

$$\frac{d}{d\tau} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle = -\Gamma_{12} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle + \Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle, \quad (3.125)$$

para $i, j, k, l = 1, 2, 3$. Notando los valores de i, j, k, l en $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle$ que aparecen en (3.122), se aprecia que las funciones de correlación de $\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{33}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle$ son todas igual a cero, reduciendo (3.125) a la ecuación

$$\frac{d}{d\tau} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle = -\Gamma_{12} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle, \quad (3.126)$$

con la solución

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle = e^{-\Gamma_{12}\tau} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r) \hat{\sigma}_{kl}(t_r) \rangle, \quad \tau \gg \tau_L. \quad (3.127)$$

Sustituyendo (3.124) y (3.127) en (3.122) resulta [27]

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) &= |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &= |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &= |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 e^{-\Gamma_{12}\tau} \langle \hat{\sigma}_{33}(t - r''/c) \rangle, \quad \tau \gg \tau_L \\ &= |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 e^{-\Gamma_{12}\tau} e^{-\Gamma_{23}[(t-r''/c)-t_0]} \langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle, \quad t - r''/c \geq t_0 \\ &= |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 e^{-\Gamma_{12}\tau} e^{-\Gamma_{23}[(t-r''/c)-t_0]}, \quad \langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle = 1 \end{aligned} \quad (3.128)$$

con

$$|\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 = \left(\frac{\omega_{21}^2}{r''^2 c^2} \right) |\hat{\mathbf{D}}_{21}|^2 \sin^2 \theta_2, \quad |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 = \left(\frac{\omega_{32}^2}{r''^2 c^2} \right) |\hat{\mathbf{D}}_{32}|^2 \sin^2 \theta_1, \quad \Gamma_{12} = \frac{4\omega_{21}^3 |\hat{\mathbf{D}}_{21}|^2}{3\hbar c^3}, \quad (3.129)$$

con θ_1 el ángulo entre \mathbf{r}_1'' y $\hat{\mathbf{D}}_{23}$, θ_2 el ángulo entre \mathbf{r}_2'' y $\hat{\mathbf{D}}_{12}$, y Γ_{12} el coeficiente de decaimiento espontáneo del estado intermedio $|2\rangle$. Nótese que el teorema de la regresión reduce los cuatro escenarios discutidos previamente que describen la detección de los fotones al caso c) correspondiente a la detección de γ_{23} en $D1$ al tiempo t y la detección de γ_{12} en $D2$ al tiempo $t + \tau$.

3.4.3. La Interpretación de la Cascada atómica en Términos de Saltos cuánticos

Existen dos tiempos de interés en la evolución del electrón durante la cascada atómica: el tiempo inicial $t = t_0$ en donde el átomo se encuentra en el estado más excitado ($\langle \hat{\sigma}_{33}(t = t_0) \rangle = 1$), y el tiempo $t = t^*$ al cual se detecta el fotón señal γ_{23} en $D1$. t^* se define como $\tau = 0$ y partiendo de

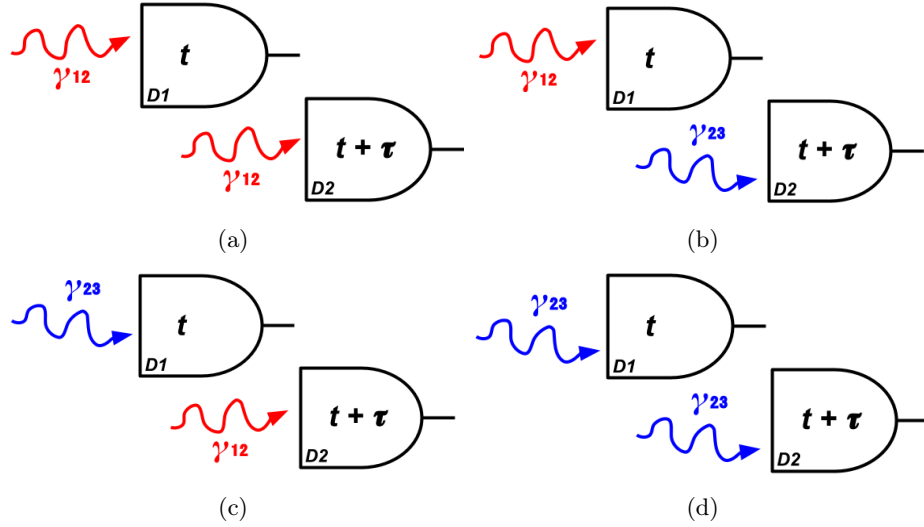


Figura 3.5: Escenarios que modelan la detección de los fotones γ_{23} y γ_{12} en los detectores $D1$ y $D2$ a tiempos con una diferencia temporal τ . Figura a): El fotón γ_{12} se detecta al tiempo t en $D1$ y posteriormente al tiempo $t + \tau$ al tiempo $t + \tau$ en $D2$. Figura b): El fotón γ_{12} se detecta al tiempo t en $D1$ y posteriormente el fotón γ_{23} al tiempo $t + \tau$ en $D2$. Figura c): El fotón γ_{23} se detecta al tiempo t en $D1$ y posteriormente el fotón γ_{12} al tiempo $t + \tau$ en $D2$. Figura d): El fotón γ_{23} se detecta en $D1$ al tiempo t y posteriormente al tiempo $t + \tau$ en $D2$.

este tiempo se mide el $\tau > 0$ al cual se detecta el fotón acompañante γ_{12} en $D2$ (véase la figura 3.3). Nótese que, aplicando el teorema de la regresión, $\langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle$ satisface la ecuación de movimiento (véase (C.23b) y (C.24))

$$\left\langle \dot{\hat{\sigma}}_{22}(\tau) \right\rangle = -\Gamma_{12} \langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle + \Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{33}(\tau) \rangle, \quad (3.130)$$

con la solución general

$$\langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle = e^{-\Gamma_{12}\tau} \langle \hat{\sigma}_{22}(0) \rangle + \frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{23} - \Gamma_{12}} \langle \hat{\sigma}_{33}(0) \rangle [e^{-\Gamma_{12}\tau} - e^{-\Gamma_{23}\tau}], \quad \tau \geq 0. \quad (3.131)$$

En el caso particular cuando $\langle \hat{\sigma}_{22}(0) \rangle = 1$ se obtiene la solución

$$\langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle = e^{-\Gamma_{12}\tau}, \quad \langle \hat{\sigma}_{22}(0) \rangle = 1. \quad (3.132)$$

Aplicando este resultado en (3.128) se puede factorizar $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau)$ en términos de la densidad de probabilidad temporal $G^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ (véase (3.91)). En este caso se tienen dos transiciones entre dos niveles [27]

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = G_{23}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) G_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_2, \tau + r''/c), \quad \tau \geq 0, \quad (3.133a)$$

$$G_{23}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{33}(t_r) \rangle, \quad t_r \geq t_0, \quad \langle \hat{\sigma}_{33}(t_0) \rangle = 1, \quad (3.133b)$$

$$G_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_2, \tau + r''/c) = |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_2'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle, \quad \tau \geq 0, \quad \langle \hat{\sigma}_{22}(\tau = 0) \rangle = 1, \quad (3.133c)$$

en donde los subíndices $G_{ij}^{(1)}$ representan la transición entre los estados $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ a la cual corresponden las funciones. Este resultado se analiza en las siguientes observaciones.

1. La descomposición de (3.133a) como el producto de las densidades de probabilidad asociadas a las respectivas transiciones atómicas significa que las detecciones de los fotones señal y acompañante son eventos estadísticamente independientes [27] que están condicionados por la causalidad de la detección inicial del fotón señal al tiempo t . Esta causalidad significa que $G^{(2)} = 0$ si no hay detección del fotón señal γ_{23} en \mathbf{r}_1 al tiempo t .
2. El argumento temporal de $G_{12}^{(1)}$ es $\tau + r''/c$ porque el tiempo que tarda el fotón acompañante γ_{12} en llegar a $D2$ no forma parte de la correlación temporal que existe entre la emisión de los fotones.
3. En el límite temporal cuando $\tau \rightarrow 0^+$, $\langle \hat{\sigma}_{22}(\tau) \rangle \rightarrow 1$. Esto significa que la detección del fotón señal al tiempo $\tau = 0$, o equivalentemente al tiempo $t = t^*$, proyecta al átomo en el estado intermedio $|2\rangle$ al tiempo retardado t_r . Este resultado es una interpretación de la dinámica del electrón en el efecto cascada según las detecciones de los fotones correspondientes (véase la figura 3.6).
4. La relación del resultado anterior con los saltos cuánticos se presenta cuando se observa que $G_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_2, \tau + r''/c)$ tiende a su máximo conforme $\tau \rightarrow 0^+$, siendo entonces la probabilidad de detección del fotón acompañante máxima cuando $\tau \rightarrow 0^+$. Como la detección del fotón señal proyecta al átomo en el estado intermedio $|2\rangle$ y la detección del fotón acompañante en el estado base $|1\rangle$, se concluye que el salto cuántico $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ tiende a ser instantáneo o prácticamente imperceptible en la escala temporal $\tau \gg \tau_L$ porque la máxima probabilidad a la cual se puede detectar el fotón acompañante γ_{12} es cuando $\tau \rightarrow 0^+$.

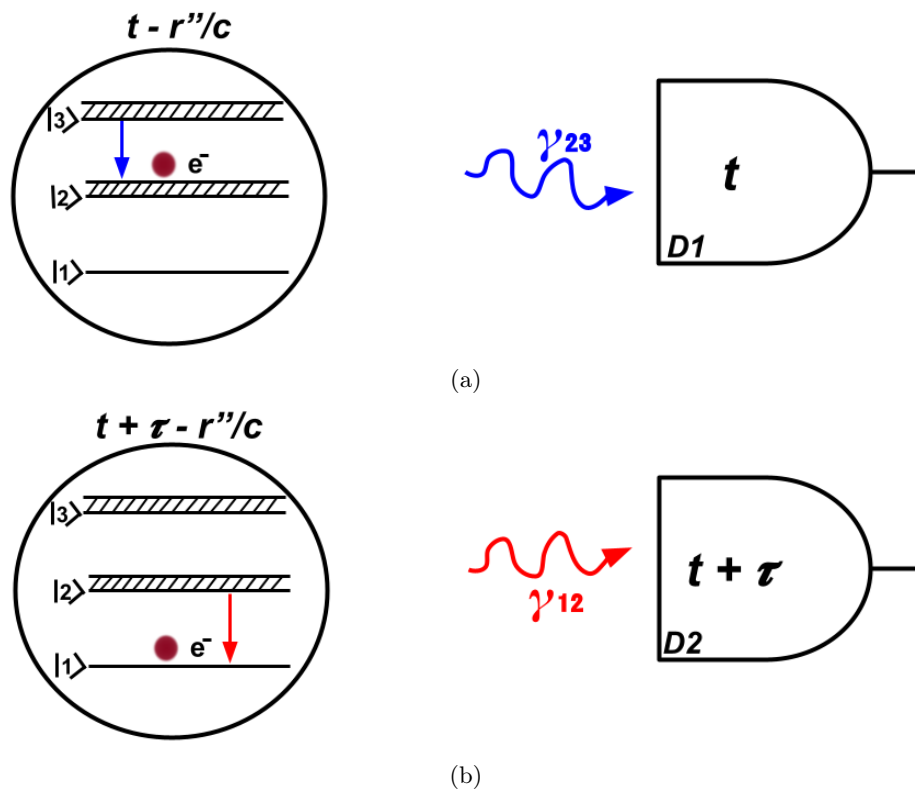


Figura 3.6: Efecto cascada del átomo de tres niveles. Figura (a): La detección del fotón señal γ_{23} al tiempo t define el tiempo $\tau = 0$ y proyecta al electrón en el estado $|2\rangle$ al tiempo t_r . Figura (b): La detección del fotón acompañante γ_{12} al tiempo $t + \tau$ proyecta al electrón en el estado base $|1\rangle$ al tiempo $t_r + \tau$.

Capítulo 4

Conclusiones y Perspectivas

La aproximación markoviana que se aplica en el trabajo presente consiste en estudiar la dinámica de un sistema abierto S embebido en un sistema complementario A (de un número muy grande de grados de libertad), también llamado los alrededores de S , en una escala temporal τ_M que es mucho mayor que el tiempo de correlación τ_C de los alrededores, pero mucho menor que el tiempo de relajación o disipación τ_R del sistema S

$$\tau_C \ll \tau_M \ll \tau_R. \quad (4.1)$$

Para ejemplificar la aplicación de esta aproximación en sistemas abiertos clásicos y cuánticos se desarrolla brevemente en el capítulo uno la teoría sobre el movimiento browniano en ambos tratamientos.

En el tratamiento clásico se presentan dos modelos sobre el movimiento browniano; en el primero, el modelo o formalismo de Langevin, se definen las escalas temporales τ_C como la duración promedio de una colisión con la partícula browniana y $\tau_R = \gamma^{-1}$ como el inverso del coeficiente de fricción o disipación de momento que experimenta la partícula al estar suspendida en el fluido. En el desarrollo de este modelo se introduce la ecuación de Langevin, válida en la escala temporal (4.1), y se muestra cómo se calculan las propiedades estadísticas del momento y la posición de la partícula (en una dimensión) utilizando las propiedades que satisface la fuerza de Langevin en la escala temporal (4.1), así como en el caso $\tau_R \ll \tau_M$. Uno de los resultados más importantes que satisfacen el momento y la posición en la escala (4.1) es el teorema de la regresión, en el cual las ecuaciones de las funciones de correlación del momento y la posición satisfacen las mismas ecuaciones del promedio del momento y de la posición, respectivamente.

En el segundo modelo clásico, el modelo de Caldeira-Leggett, se reemplaza al fluido por un baño térmico de osciladores armónicos unidimensionales. Se resuelven las ecuaciones de la posición y momento de cada oscilador, se sustituyen en la ecuación del momento de la partícula libre que

representa a la partícula browniana, y se integra por partes para reescribir la ecuación final del momento como una ecuación integro-diferencial. La parte integral de esta ecuación representa la convolución durante el intervalo temporal de evolución $[t_0, t]$ del momento de la partícula $p(t)$ con la función $\gamma(t - s)$ que se define como la función de memoria del momento de la partícula. La interpretación física de esta función de memoria se obtiene de la suposición de equilibrio térmico del baño de osciladores, en cuyo caso se satisface

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{\beta} \langle\langle \xi(t + \tau)\xi(t) \rangle\rangle, \quad \beta^{-1} = k_B T, \quad (4.2)$$

con $k_B T$ es la energía promedio de cada oscilador, $\langle\langle - \rangle\rangle$ el promedio sobre el ensamble térmico y $\xi(t)$ la fuerza que ejerce el baño de osciladores sobre la partícula browniana. Según (4.2), la memoria del momento corresponde a la autocorrelación temporal del baño térmico de osciladores y la suposición de cierta la duración temporal de dicha memoria τ_γ determina entonces la duración temporal de la influencia del baño de osciladores τ_C sobre la partícula. La existencia de este ancho temporal τ_γ depende explícitamente de la intensidad de acoplamiento de la partícula con los osciladores, lo cual no se estudia en el trabajo presente porque en esta exposición solo se busca visualizar cómo se aproxima la ecuación integro-diferencial del momento en la escala τ_M que satisface (4.1). En efecto, suponiendo que τ_γ existe, la función de memoria es prácticamente nula en el intervalo de observación salvo para $s \approx t$ cuando se observa la evolución de la partícula en la escala τ_M . Bajo esta condición se aproxima la parte integral de la ecuación del momento como

$$-\frac{1}{m} \int_{t_0}^t ds \gamma(t - s) p(s) \approx -\frac{1}{m} \int_0^\infty d\tau \gamma(\tau) p(t - \tau) \approx -\gamma p(t), \quad \tau = t - s, \quad (4.3)$$

suponiendo que el coeficiente de fricción γ existe y es igual a la integral de la función de memoria sobre todo el dominio temporal

$$\gamma = \frac{1}{m} \int_0^\infty d\tau \gamma(\tau) = \frac{1}{m\beta} \int_0^\infty d\tau \langle\langle \xi(t + \tau)\xi(t) \rangle\rangle. \quad (4.4)$$

La aproximación markoviana de la forma (4.3), bajo la suposición de (4.1), es la principal aplicación que se utiliza en el trabajo presente como un método para aproximar ecuaciones integro-diferenciales por ecuaciones diferenciales válido en el contexto hasta ahora expuesto. De esta aplicación se sigue que la función $\xi(t)$ satisface las mismas propiedades estadísticas de la fuerza de Langevin por la igualdad (4.2) y, consecuentemente, la nueva ecuación del momento se puede operar de la misma forma que la ecuación de Langevin para calcular las propiedades estadísticas del momento y de la posición.

Con este esquema de la aproximación markoviana presentado en el tratamiento clásico del movimiento browniano, se procedió a desarrollar el tratamiento cuántico del mismo fenómeno (utilizando el modelo cuántico de Caldeira-Leggett) para observar si la noción clásica de la aproximación marko-

viana es igualmente aplicable en el tratamiento cuántico. Por la definición de las observables físicas en la mecánica cuántica como operadores hermitianos que corresponden a la observable física en la mecánica clásica, la ecuación integro-diferencial del operador de momento en el esquema de Heisenberg es la misma que la del momento de la partícula clásica y, consecuentemente, la función de memoria del operador de momento corresponde a la función de memoria clásica. Por este resultado, la aplicación de la aproximación markoviana en términos de la función de memoria aproxima la parte integral de la ecuación del operador de momento análogamente a (4.3) y resulta la ecuación diferencial del operador de momento

$$\dot{\hat{p}}(t) = -\gamma\hat{p}(t) + \hat{\xi}(t), \quad (4.5)$$

válida en (4.1), en donde el coeficiente de fricción γ se define en (4.4) únicamente como la integral sobre todo el dominio temporal de la función de memoria.

La principal diferencia entre el tratamiento clásico y cuántico de este modelo sobre el movimiento browniano es que la función de autocorrelación $\langle\langle\hat{\xi}(t)\hat{\xi}(t+\tau)\rangle\rangle$ es una función compleja (véase la expresión (1.101)) en donde la componente real es simétrica respecto al tiempo y depende explícitamente de la distribución de los cuantos de energía que están presentes en el baño de osciladores al tiempo inicial en función de la temperatura; la componente imaginaria es antisimétrica respecto al tiempo y diverge linealmente en función de la frecuencia de los osciladores que componen al baño. En el límite de altas temperaturas, cuando la energía promedio de cada oscilador $k_B T$ es mucho mayor que $\hbar\omega$, la componente imaginaria es despreciable y se recupera el resultado clásico (4.2) junto con las propiedades clásicas de la partícula browniana. Por esta diferencia entre las funciones de memoria clásica y cuántica, no se satisface la igualdad (4.2) a cualquier temperatura arbitraria y la ecuación (4.5) no se puede operar de la misma forma que la ecuación de Langevin clásica para calcular las propiedades estadísticas de la partícula browniana. Este resultado motiva a cuestionarse qué resultados son característicos del movimiento browniano cuántico y las condiciones bajo las cuales se reproducen los resultados clásicos presentados previamente en la sección 1.1.2. Utilizando (4.5) se obtiene la ecuación del conmutador $[\hat{S}(t), \hat{\xi}(t)]$ (véase (1.118)), en donde $\hat{S}(t)$ es cualquier operador arbitrario de la partícula browniana. Aplicando la aproximación markoviana como se aplica en el cálculo de (4.5), cuando se observa la evolución del conmutador en una escala temporal τ_M mucho mayor que el ancho temporal τ_γ de la función de memoria, se preserva la regla de conmutación $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)] = i\hbar$. Nótese que, si τ_M fuera del orden del ancho temporal τ_γ de la función de memoria, tanto la estructura de la ecuación (4.5) como la del conmutador $[\hat{x}(t), \hat{p}(t)]$ podría verse afectada.

Con esta breve exposición sobre la aplicación de la aproximación markoviana en el movimiento browniano se procedió a aplicar el mismo formalismo en el estudio de los saltos cuánticos, en particular, en la relación existente entre esta aproximación y la instantaneidad de los saltos cuánticos. Niels Bohr introdujo este concepto en 1913 para describir la transición entre diferentes estados esta-

cionarios de los átomos; la interpretación moderna desarrollada por Richard Cook, Peter Zoller, Jeff Kimble y Peter Milonni (por nombrar a algunos) consiste en definir un salto cuántico como la observación de la transición o cambio entre diferentes estados estacionarios de los sistemas físicos. Esto es, si la medición de una observable física al tiempo t resulta en el valor λ y a un tiempo posterior $t + \tau$ resulta el nuevo valor μ , se dice que el sistema realizó un salto cuántico entre los dos estados propios (no degenerados) asociados a los valores propios λ y μ de la observable física. Para estudiar la duración temporal de estos saltos se calcula la correlación temporal entre los fotones emitidos espontáneamente en una cascada atómica de tres niveles $|3\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |1\rangle$, en donde $|3\rangle$ es el estado más energético, en el cual se supone que el electrón se encuentra el tiempo inicial de observación, $|2\rangle$ el estado intermedio y $|1\rangle$ el estado base. La hipótesis en la cual se basa este trabajo para relacionar la correlación temporal entre los fotones emitidos espontáneamente con los saltos cuánticos es que, si la detección del fotón señal γ_{23} (asociado a la transición $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$) indica que el electrón se encuentra en el estado intermedio $|2\rangle$ al tiempo $\tau = 0$ y la medición del fotón acompañante γ_{12} (asociado a la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$) indica que el electrón se encuentra en el estado base $|1\rangle$ al tiempo $\tau > 0$, entonces, se espera que la correlación temporal entre los fotones alcance su máximo (en función de τ) a un tiempo $\tau = \tau_{SC} > 0$ si y solo si la duración temporal del salto cuántico $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ es del orden de τ_{SC} . El resultado que se obtiene en el trabajo presente es que bajo la aplicación de la aproximación markoviana de la forma (4.1), con τ_{SC} el tiempo de correlación del vacío y τ_R el tiempo promedio de decaimiento del estado intermedio $|2\rangle$, la correlación temporal entre los fotones tiende a su máximo en el límite $\tau_{SC} \rightarrow 0^+$ y, consecuentemente, la duración temporal del salto es instantánea o imperceptible en la escala τ_M .

Para demostrar este resultado se aplica la aproximación markoviana en el fenómeno de la emisión espontánea análogamente al tratamiento realizado en el movimiento browniano, cambiando la partícula browniana por un átomo de dos o tres niveles y el baño térmico de osciladores armónicos por el campo de radiación cuantizado en su estado de vacío. El átomo está descrito por la base de operadores $\hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle\langle j|$, también llamados operadores de salto o transición, que proyectan al átomo del estado $|j\rangle$ al estado $|i\rangle$ y que se utilizan para expandir a cualquier operador atómico. En el caso de dos niveles se utiliza la base base de cuatro operadores $\{\hat{\sigma}_{22}, \hat{\sigma}_{11}, \hat{\sigma}_{12}, \hat{\sigma}_{21}\}$ y en el caso de tres niveles la base de nueve operadores $\{\hat{\sigma}_{33}, \hat{\sigma}_{22}, \hat{\sigma}_{11}, \hat{\sigma}_{32}, \hat{\sigma}_{31}, \hat{\sigma}_{23}, \hat{\sigma}_{21}, \hat{\sigma}_{13}, \hat{\sigma}_{12}\}$. El campo está descrito por el potencial vectorial $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ en la norma de Coulomb y está compuesto por un conjunto arbitrariamente grande de modos de oscilación, en donde cada modo está etiquetado por (\mathbf{k}, λ) , con \mathbf{k} el vector de onda o de propagación principal del modo y $\lambda = 1, 2$ el subíndice del correspondiente vector de polarización ϵ_λ . Suponiendo que los modos del campo se distribuyen en el espacio isotrópicamente, la densidad de modos por unidad de volumen, frecuencia y ángulo sólido corresponde a $\rho(\omega) = \omega^2/(2\pi c)^3$, el cual viene acompañado de la suma sobre los dos posibles vectores de polarización en vez de multiplicarse por 2. En este caso se modela el espacio como una cavidad infinitamente

grande, pero es importante mencionar que la emisión espontánea de átomos que se encuentran en cavidades ópticas finitas puede manifestar cambios en el coeficiente de decaimiento espontáneo por una densidad de modos distinta a la $\rho(\omega)$ presentada en este trabajo (efecto Purcell).

La interacción entre el campo de radiación y el átomo corresponde al Hamiltoniano de acoplamiento mínimo que describe procesos en donde solo se emite y/o absorbe un fotón. Esta interacción se desarrolla aplicando dos aproximaciones (véase la sección 2.3):

1. La aproximación de onda larga o de dipolo eléctrico, en la cual se supone que el átomo interactúa únicamente con modos del campo que tienen una longitud de onda mucho mayor que la escala del radio de Bohr. En esta aproximación se desprecia la variación espacial del campo entre el núcleo y el electrón y se introduce simbólicamente una longitud de onda mínima λ_{DE} que satisface esta aproximación. Suponiendo que los modos del campo satisfacen la relación de dispersión $\omega = ck$, λ_{DE} define análogamente a ω_{DE} como la frecuencia máxima del campo a la cual interactúan los modos y con el átomo y satisfacen esta aproximación.
2. La aproximación de onda rotante, o RWA por sus siglas en inglés (Rotating Wave Approximation), en la cual se desprecian los términos altamente oscilantes de la interacción entre el átomo y el campo que promedian a cero en la escala temporal de observación. Estos términos corresponden en este trabajo a las transiciones de un electrón entre dos estados discretos no-degenerados del átomo ($|a\rangle, |b\rangle, E_b < E_a$) en donde se absorbe un fotón del campo en la transición $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ y se emite un fotón en la transición $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$.

El resultado característico de la teoría de Wigner-Weisskopf sobre la emisión espontánea es el decaimiento exponencial de la probabilidad de que el electrón haga una transición entre dos estados discretos del átomo y emita un fotón irreversiblemente al vacío. El procedimiento que se utiliza para aplicar la aproximación markoviana en la emisión espontánea y reproducir los resultados de la teoría de Wigner-Weisskopf es análogo al presentado en el movimiento browniano; se resuelven las ecuaciones de los operadores de creación y aniquilación de cada modo de oscilación y se sustituyen en las ecuaciones de los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{ij}(t)$ para reescribir sus ecuaciones como ecuaciones integro-diferenciales. Por ejemplo, en el átomo de dos niveles, la ecuación del operador $\hat{\sigma}_{12}(t)$ está dada por

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21}\hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t) + \int_0^{(t-t_0)} d\tau g(\tau) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{12}(t - \tau), \quad (4.6)$$

en donde $\hat{L}_{12}(t)$ representa la influencia del campo en su estado inicial sobre el operador (el cual depende de los operadores de creación y aniquilación al tiempo inicial y de operadores atómicos al tiempo t , véase (3.43)) y $g(\tau)$ corresponde a la función de memoria

$$g(\tau) = \left(\frac{\Gamma}{2\pi\omega_{21}} \right) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \omega e^{-i\omega\tau}. \quad (4.7)$$

En general, $g(\tau)$ y su complejo conjugado $g^*(\tau)$ son las funciones de memoria que aparecen en las ecuaciones de los operadores atómicos. Γ corresponde al coeficiente de decaimiento espontáneo y ω_{21} la frecuencia de Bohr asociada a la transición $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$.

Aplicar la aproximación markoviana en la ecuación (4.6) consiste en suponer a priori que el ancho temporal τ_g de la función de memoria $g(\tau)$ existe y que la función está centrada en $s = t$ según como aparece en (4.6). Si a la aproximación markoviana se le agrega la suposición de que el átomo evoluciona lentamente o interactúa débilmente en la escala temporal τ_M en la cual se observa, el operador $\hat{\sigma}_{12}(s)$ que aparece en la parte integral se puede aproximar por

$$\hat{\sigma}_{12}(t - \tau) \approx e^{i\omega_{21}\tau} \hat{\sigma}_{12}(t), \quad (4.8)$$

centrando al operador en $\tau = 0$ en donde $g(\tau)$ es distinta de cero por la diferencia $\tau_g \ll \tau_M$ entre las escalas temporales; la parte integral se aproxima con esta suposición como

$$\int_0^{(t-t_0)} d\tau g(\tau) \hat{\sigma}_{12}(t - \tau) \approx \hat{\sigma}_{12}(t) \left(\int_0^\infty d\tau g(\tau) e^{i\omega_{21}\tau} \right) = \hat{\sigma}_{12}(t) \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21} \right), \quad (4.9)$$

y se obtiene la ecuación diferencial

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) \approx - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega'_{21} \right) \hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t), \quad \omega'_{21} = \omega_{21} - \delta\omega_{21}, \quad (4.10)$$

válida en la escala τ_M que satisface $\tau_g \ll \tau_M \ll \Gamma^{-1}$, en donde la evolución irreversible se muestra en la dependencia del coeficiente real $-\Gamma/2$. La función de correlación temporal entre los operadores \hat{L}_{ij} , con excepción de los casos en los que es igual a cero, se puede escribir de forma general como

$$\langle \hat{L}_{ij}(t) \hat{L}_{lm}(s) \rangle \approx g(t - s) \langle \hat{\sigma}_{pq}(t) \hat{\sigma}_{rs}(s) \rangle, \quad (4.11)$$

en donde $\langle - \rangle$ representa el valor esperado con el estado inicial $|\Psi(t_0)\rangle = |2, \mathbf{0}\rangle$, con el átomo en el estado excitado $|2\rangle$ y el campo de radiación en su estado de vacío (las propiedades de los operadores \hat{L}_{ij} se encuentran en la sección 3.3.3). Las funciones de correlación (4.11) heredan la irreversibilidad del átomo en la escala temporal Γ^{-1} por la dependencia explícita del valor esperado del producto de operadores atómicos entre los tiempos t y s . No obstante, nótese que la dependencia explícita de la función de memoria de la forma $g(t - s)$ entre los tiempos t y s implica que el ancho temporal $\tau_g \ll \Gamma^{-1}$ define el tiempo de correlación τ_C de $\langle \hat{L}_{ij}(t) \hat{L}_{lm}(s) \rangle$ en el vacío. Al ser ω_{DE} la frecuencia máxima del campo a la cual interactúan los modos con el átomo, introducida en la aproximación de onda larga o de dipolo eléctrico, se estima que el tiempo de correlación τ_C es del orden de ω_{DE}^{-1} (véanse las secciones 3.3.1 y 3.3.2).

El resultado (4.11) (junto con los resultados de la sección 3.3.3) es la motivación principal para tratar a las ecuaciones de la forma (4.6) como ecuaciones de Langevin y operarlas de la misma forma para calcular las propiedades estadísticas del átomo; esta aplicación se complementa por la aproximación (4.8), la cual se define en la literatura como aproximación adiabática, para operar a los operadores atómicos que aparecen en (4.11). De los resultados obtenidos con la aplicación de la aproximación markoviana en la dinámica del átomo, nótese en las secciones 3.3.3 y C.2.4 la importancia del teorema de la regresión en el estudio de los saltos cuánticos aquí presentado. Este teorema aproxima la evolución de funciones de correlación que involucran el producto de tres operadores atómicos $\langle \hat{\sigma}_{pq}(t_r) \hat{\sigma}_{ij}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{rs}(t_r) \rangle$ en función de $\tau \geq 0$, con t_r el tiempo retardado, los cuales surgen naturalmente en el cálculo de las funciones de correlación del campo de radiación entre los tiempos t y $t + \tau$. En particular, la correlación temporal de los fotones emitidos en la cascada atómica de tres niveles es directamente proporcional a la función de correlación

$$G^{(2)}(t, t + \tau) \propto \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle = \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{22}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \approx e^{-\Gamma_{12}\tau} \langle \hat{\sigma}_{33}(t_r) \rangle, \quad (4.12)$$

la cual alcanza su máximo en el límite $\tau \rightarrow 0^+$, demostrando que en la escala $\tau_M \gg \tau_C$ es imperceptible el tiempo $\tau_{SC} > 0$ al cual la correlación alcanza su máximo. Este estudio de los saltos cuánticos se presenta en la sección 3.4, con la cual se concluye el trabajo presente.

Existen varias propuestas de trabajo futuro para continuar con el estudio de los temas expuestos:

1. La noción de la aproximación markoviana que se utiliza en este trabajo está basada únicamente en su aplicación en el estudio del movimiento browniano clásico, principalmente en el formalismo de Langevin. Es necesario entender cómo se deriva esta noción de la aproximación del concepto más general de markovianidad que se emplea comúnmente en procesos estocásticos y en ecuaciones diferenciales estocásticas. El concepto de markovianidad en el contexto cuántico es un tema en desarrollo actual.
2. Se pueden utilizar varios métodos para estudiar la dinámica del átomo de dos o tres niveles sin la aplicación de la aproximación markoviana, lo cual se reduce a resolver las ecuaciones integro-diferenciales que aparecen a lo largo del desarrollo expuesto o aproximarlas de tal forma que se pueda estudiar la dinámica del átomo en la escala temporal del tiempo de correlación del vacío.
3. En materia de sistemas abiertos, existen varias técnicas que se aplican en la actualidad para estudiar los posibles efectos disipativos por parte de sistemas cuánticos y su evolución temporal al estar en constante observación. Ejemplo de éstas son la teoría de trayectorias, ecuaciones tipo Lindblad, el método de Monte Carlo de la función de onda (por mencionar algunas), las

cuales se aplican actualmente en la investigación activa sobre los saltos cuánticos.

Apéndice

Apéndice A

Movimiento browniano

A.1. El Espacio Fase del Baño de Osciladores armónicos

Cada uno de los osciladores armónicos que conforma a los alrededores está completamente caracterizado a cada tiempo t por su posición $q_\alpha(t)$ y momento $p_\alpha(t)$; todos los posibles valores (q_α, p_α) definen el espacio fase de dos dimensiones Γ_α del α -ésimo oscilador. De esta forma, el espacio fase de los alrededores Γ se construye como el producto cartesiano de los N espacios fase Γ_α de los osciladores

$$\Gamma = \prod_{\alpha=1}^N \Gamma_\alpha,$$

en donde cada punto $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$ en Γ representa un posible estado de los alrededores. Cuando la dinámica del sistema está descrita por el Hamiltoniano H_A definido en (1.32), el estado al tiempo t está descrito por el punto $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = (q_1(t), \dots, q_N(t); p_1(t), \dots, p_N(t))$ y evoluciona según las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}_\alpha(t) = \frac{\partial H_A}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha(t) = -\frac{\partial H_A}{\partial q_\alpha}. \quad (\text{A.1})$$

Suponiendo que existe un número infinito de estados $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ que satisface el estado de equilibrio impuesto por un conjunto de variables que describen macroscópicamente al baño de osciladores a todo tiempo t , las observables físicas que se buscan observar se estudian estadísticamente utilizando una distribución de probabilidad $\rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ sobre el conjunto de todos los posibles estados en los cuales se puede encontrar el sistema a cada tiempo t . Esta distribución de probabilidad asume que [45]

$$\rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (\text{A.2})$$

representa la probabilidad de que el baño de osciladores se encuentre en el estado $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ al tiempo t , el cual está centrado en el volumen infinitesimal $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$. El sistema debe encontrarse en alguno de los estados accesibles, por lo que la integral sobre todo el espacio fase Γ es igual a uno

$$\int_{\Gamma} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 1. \quad (\text{A.3})$$

Para calcular explícitamente ρ_A , supóngase que el número de estados accesibles al sistema permanece constante; esto implica que la distribución de probabilidad ρ_A satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \nabla \cdot (\rho_A \mathbf{v}) = 0, \quad (\text{A.4})$$

en donde $(\rho \mathbf{v})$ representa la densidad de probabilidad que fluye a través del espacio fase. Como la evolución temporal de los estados está determinada por las ecuaciones de movimiento de Hamilton (A.1) que satisfacen la relación

$$\frac{\partial^2 H_A}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} = \frac{\partial^2 H_A}{\partial p_\alpha \partial q_\alpha}, \quad (\text{A.5})$$

se desarrolla la ec. de continuidad (A.4) sustituyendo (A.5), lo cual resulta en la ecuación de Liouville

$$\frac{d}{dt} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \{\rho_A, H_A\} = 0, \quad (\text{A.6})$$

en donde $\{\rho_A, H_A\}$ son los corchetes de Poisson

$$\{\rho_A, H_A\} = \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{\partial \rho_A}{\partial q_\alpha} \frac{\partial H_A}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial \rho_A}{\partial p_\alpha} \frac{\partial H_A}{\partial q_\alpha} \right].$$

La ecuación (A.6) se reescribe usualmente como

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \{H_A, \rho_A\} \quad (\text{A.7})$$

y es el resultado de suponer que el número de estados del baño de osciladores (consecuencia de la dinámica de las ecuaciones de Hamilton) no cambia conforme avanza el tiempo; esto implica que el ensamble permanece constante a lo largo de la trayectoria de los osciladores en el espacio fase, comportándose como un fluido incompresible.

Un caso particular de esta ecuación es cuando el ensamble depende explícitamente de H_A

$$\rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho_A(H_A(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad \Longrightarrow \quad \{\rho_A, H_A\} = \frac{\partial \rho_A}{\partial H_A} \{H_A, H_A\} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0$$

en donde se demuestra que el ensamble no depende explícitamente del tiempo y depende únicamente del estado inicial $(\mathbf{q}(t_0), \mathbf{p}(t_0))$. En este trabajo se estudian las propiedades del baño de osciladores en equilibrio térmico, con T la temperatura del sistema, el cual está representado por el ensamble canónico

$$\rho_A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{CZ} e^{-\beta H_A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}, \quad Z = \frac{1}{C} \int_{\Gamma} d\mathbf{q} d\mathbf{p} e^{-\beta H_A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}, \quad (\text{A.8})$$

en donde C es un factor de corrección en la cuenta de osciladores en el ensamble que pueden repetir la frecuencia, Z es el factor de normalización del ensamble que representa el volumen total que ocupa ρ_A en el espacio fase Γ , y $e^{-\beta H_A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ representa el factor de Boltzmann que describe el decaimiento de la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\mathbf{q}(t_0), \mathbf{p}(t_0))$ según su energía $H_A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ en dicho punto.

A.2. Propiedades de la Función $\xi(t)$

A.2.1. Promedio $\langle \xi(t) \rangle$

Utilizando la definición (1.40b), el promedio $\langle \langle \xi(t) \rangle \rangle$ es igual a la suma de los promedios de $q_\alpha(t_0) = q_\alpha$ y $p_\alpha(t_0) = p_\alpha$

$$\langle \langle \xi(t) \rangle \rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \left\{ \langle \langle q_\alpha \rangle \rangle \cos[\omega_\alpha(t - t_0)] + \frac{\langle \langle p_\alpha \rangle \rangle}{m_\alpha \omega_\alpha} \sin[\omega_\alpha(t - t_0)] \right\}.$$

Utilizando el ensamble de los osciladores armónicos en equilibrio térmico (A.8), los respectivos valores promedios se reducen al cálculo de las integrales

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_\alpha q_\alpha e^{-\beta m_\alpha \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 / 2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha p_\alpha e^{-\beta p_\alpha^2 / 2m_\alpha}.$$

La exponencial con el argumento cuadrático es una función par y la función identidad es una función impar; el integrando se reduce a una función impar que al integrar sobre cualquier intervalo simétrico, se reduce a cero la integral. Por esta observación, se obtienen el resultado deseado

$$\langle \langle q_\alpha \rangle \rangle = \langle \langle p_\alpha \rangle \rangle = 0 \implies \langle \xi(t) \rangle = 0. \quad (\text{A.9})$$

A.2.2. Función de Autocorrelación temporal $\langle \xi(t)\xi(s) \rangle$

Utilizando la definición (1.40b) la función de autocorrelación temporal $\langle \xi(t)\xi(s) \rangle$ se reduce a la expresión

$$\begin{aligned} \langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle &= \sum_{\alpha,\beta=1}^N c_\alpha c_\beta \left\{ \langle\langle q_\alpha q_\beta \rangle\rangle \cos[\omega_\alpha(t-t_0)] \cos[\omega_\beta(s-t_0)] + \frac{\langle\langle q_\alpha p_\beta \rangle\rangle}{m_\beta \omega_\beta} \cos[\omega_\alpha(t-t_0)] \sin[\omega_\beta(s-t_0)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle\langle p_\alpha q_\beta \rangle\rangle}{m_\alpha \omega_\alpha} \sin[\omega_\alpha(t-t_0)] \cos[\omega_\beta(s-t_0)] + \frac{\langle\langle p_\alpha p_\beta \rangle\rangle}{m_\alpha m_\beta \omega_\alpha \omega_\beta} \sin[\omega_\alpha(t-t_0)] \sin[\omega_\beta(s-t_0)] \right\}. \end{aligned}$$

Por los argumentos expuestos en el cálculo de $\langle\langle \xi(t) \rangle\rangle$, los promedios que involucran productos cruzados se reducen a cero; los términos distintos de cero son los que involucran p_α^2 y q_α^2

$$\langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha^2 \left\{ \langle\langle q_\alpha^2 \rangle\rangle \cos[\omega_\alpha(t-t_0)] \cos[\omega_\alpha(s-t_0)] + \frac{\langle\langle p_\alpha^2 \rangle\rangle}{m_\alpha^2 \omega_\alpha^2} \sin[\omega_\alpha(t-t_0)] \sin[\omega_\alpha(s-t_0)] \right\}.$$

$\langle\langle q_\alpha \rangle\rangle$ y $\langle\langle p_\alpha \rangle\rangle$ satisfacen el teorema de equipartición de la energía

$$\frac{\langle\langle p_\alpha^2 \rangle\rangle}{2m_\alpha} = \frac{1}{2} m_\alpha \omega_\alpha^2 \langle\langle q_\alpha^2 \rangle\rangle = \frac{k_B T}{2} = \frac{1}{2\beta},$$

que al sustituir en $\langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle$ resulta en

$$\langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \{ \cos[\omega_\alpha(t-t_0)] \cos[\omega_\alpha(s-t_0)] + \sin[\omega_\alpha(t-t_0)] \sin[\omega_\alpha(s-t_0)] \}.$$

Por último, utilizando las propiedades trigonométricas

$$\cos[\omega_\alpha(t-t_0)] \cos[\omega_\alpha(s-t_0)] = \frac{1}{2} \{ \cos[\omega_\alpha(t-s)] + \cos[\omega_\alpha(t+s-2t_0)] \},$$

$$\sin[\omega_\alpha(t-t_0)] \sin[\omega_\alpha(s-t_0)] = \frac{1}{2} \{ \cos[\omega_\alpha(t-s)] - \cos[\omega_\alpha(t+s-2t_0)] \},$$

se simplifican los términos que involucran el argumento temporal $t+s-2t_0$ y se obtiene el resultado deseado

$$\langle\langle \xi(t)\xi(s) \rangle\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \langle\langle H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha) \rangle\rangle \cos[\omega_\alpha(t-s)] = \frac{1}{\beta} \gamma(t-s), \quad H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha) = \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} q_\alpha^2. \quad (\text{A.11})$$

A.3. Propiedades del Operador $\hat{\xi}(t)$

En la sección presente se muestran los cálculos del valor esperado $\langle\langle\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$ y la función de autocorrelación $\langle\langle\hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s)\rangle\rangle$ que se introducen en la sección 1.2.2.

A.3.1. Promedio $\langle\langle\hat{\xi}(t)\rangle\rangle$

Utilizando la definición $\hat{\xi}(t)$ en (1.93c) se obtiene la expresión a calcular

$$\langle\langle\hat{\xi}(t)\rangle\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \sqrt{\frac{\hbar c_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}} \left\{ \langle\langle\hat{a}_{\alpha}(t_0)\rangle\rangle e^{-i\omega_{\alpha}(t-t_0)} + \langle\langle\hat{a}_{\alpha}^{\dagger}(t_0)\rangle\rangle e^{i\omega_{\alpha}(t-t_0)} \right\}. \quad (\text{A.12})$$

El promedio $\langle\langle\hat{a}_{\alpha}(t_0)\rangle\rangle$ está dado por

$$\langle\langle\hat{a}_{\alpha}(t_0)\rangle\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}_A \{ \hat{\rho}_A \hat{a}_{\alpha}(t_0) \} = \frac{1}{Z} \sum_{n_1, \dots, n_N} \langle n_N, \dots, n_1 | \hat{\rho}_A \hat{a}_{\alpha}(t_0) | n_1, \dots, n_N \rangle.$$

Los estados $|n_1, \dots, n_N\rangle$ son estados propios del Hamiltoniano \hat{H}_A y son consecuentemente estados propios del operador operador de densidad $\hat{\rho}_A$. El operador $\hat{a}_{\alpha}(t_0)$ actúa sobre el α -ésimo oscilador como

$$\hat{a}_{\alpha}(t_0) |n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_{\alpha}} |n_1, \dots, n_{\alpha} - 1, \dots, n_N\rangle.$$

El nuevo estado $|n_1, \dots, n_{\alpha} - 1, \dots, n_N\rangle$ es estado propio de $\hat{\rho}_A$ y como no coincide con el bra $\langle n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_N |$, el braket se reduce a cero y $\langle\langle\hat{a}_{\alpha}(t_0)\rangle\rangle = 0$. Los argumentos anteriores se aplican igualmente para el operador de creación que actúa sobre el α -ésimo oscilador como

$$\hat{a}_{\alpha}^{\dagger}(t_0) |n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_{\alpha} + 1} |n_1, \dots, n_{\alpha} + 1, \dots, n_N\rangle$$

que no coincide con el bra $\langle n_N, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_1 |$, reduciendo el braket a cero. De esta forma, se obtiene el resultado esperado

$$\langle\langle\hat{\xi}(t)\rangle\rangle = 0. \quad (\text{A.13})$$

A.3.2. Función de Autocorrelación temporal $\langle\langle\hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s)\rangle\rangle$

Utilizando la definición (1.93c) se obtiene la expresión a calcular

$$\begin{aligned}
 \langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle &= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar}{2} \frac{c_\alpha c_\beta}{\sqrt{m_\alpha m_\beta \omega_\alpha \omega_\beta}} \left\{ \langle\langle \hat{a}_\alpha(t_0)\hat{a}_\beta(t_0) \rangle\rangle e^{-i[\omega_\alpha(t-t_0)+\omega_\beta(s-t_0)]} + \langle\langle \hat{a}_\alpha(t_0)\hat{a}_\beta^\dagger(t_0) \rangle\rangle e^{-i[\omega_\alpha(t-t_0)-\omega_\beta(s-t_0)]} \right. \\
 &\quad \left. + \langle\langle \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)\hat{a}_\beta(t_0) \rangle\rangle e^{i[\omega_\alpha(t-t_0)-\omega_\beta(s-t_0)]} + \langle\langle \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)\hat{a}_\beta^\dagger(t_0) \rangle\rangle e^{i[\omega_\alpha(t-t_0)+\omega_\beta(s-t_0)]} \right\}.
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

Por los argumentos mostrados en el cálculo de $\langle\langle \hat{\xi}(t) \rangle\rangle$ todos los términos cruzados ($\alpha \neq \beta$) son nulos. Bajo el mismo argumento los términos proporcionales a $\langle\langle \hat{a}_\alpha^2(t_0) \rangle\rangle$ y $\langle\langle \hat{a}_\alpha^{\dagger 2}(t_0) \rangle\rangle$ se reducen a cero. Con estas observaciones se reduce la función al resultado

$$\langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\hbar c_\alpha^2}{2m_\alpha \omega_\alpha} \right) \left\{ \langle\langle \hat{a}_\alpha(t_0)\hat{a}_\alpha^\dagger(t_0) \rangle\rangle e^{-i\omega_\alpha(t-s)} + \langle\langle \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)\hat{a}_\alpha(t_0) \rangle\rangle e^{i\omega_\alpha(t-s)} \right\}. \tag{A.15}$$

Aplicando la regla de conmutación (1.88) se reescribe la función como

$$\langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \left\{ \hbar\omega_\alpha \left[\langle\langle \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)\hat{a}_\alpha(t_0) \rangle\rangle + \frac{1}{2} \right] \cos[\omega_\alpha(t-s)] - i \left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2} \right) \sin[\omega_\alpha(t-s)] \right\}.$$

Notando que

$$\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} n_\alpha e^{-\beta\hbar\omega_\alpha(n_\alpha+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha/2} e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha})^2},$$

y utilizando la función de partición (1.98) se obtiene

$$\langle\langle \hat{a}_\alpha^\dagger(t_0)\hat{a}_\alpha(t_0) \rangle\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1}.$$

Sumando 1/2 al resultado anterior

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth \left[\frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2} \right], \tag{A.16}$$

y sustituyendo en $\langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle$ resulta la función deseada

$$\begin{aligned}
 \langle\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \rangle\rangle &= \gamma_{ET}(t-s), \\
 &= \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \right) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2} \right) \coth \left[\frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2} \right] \cos[\omega_\alpha(t-s)] - i \left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2} \right) \sin[\omega_\alpha(t-s)] \right\}.
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

A.3.3. Correspondencia con el Caso clásico

En esta sección se demuestra la correspondencia con el caso clásico de las propiedades (1.122) que se presentaron en el análisis del movimiento browniano cuántico. Todas las funciones se integran primero temporalmente y se utiliza la relación

$$\left(\frac{c^2(\omega)g(\omega)}{\omega^2}\right) = \left(\frac{2m\gamma}{\pi}\right), \quad (\text{A.18})$$

correspondiente al caso de ruido blanco clásico (1.51c) para obtener los resultados mostrados en la sección 1.1.2. Los resultados clásicos se obtienen por los límites (1.106) y (1.107)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \text{Re} \left\{ \left\langle \left\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle \right\} = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \left\langle \left\langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(s) \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{\beta}\gamma(t-s).$$

Función de Correlación $\left\langle \left\langle \hat{p}(t')\hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle$

La expresión a calcular en el límite clásico de la función de correlación entre $\hat{p}(t')$ y $\hat{\xi}(t)$ es

$$\left\langle \left\langle \hat{\xi}(t)\hat{p}(t') \right\rangle \right\rangle = \left(\frac{2m\gamma}{\beta\pi}\right) \int_0^\infty d\omega \int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \cos[\omega(t-s)]. \quad (\text{A.19})$$

La integral temporal se resuelve reescribiendo el coseno según la identidad de Euler

$$\int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \cos[\omega(t-s)] = \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2}\right) \left\{ \gamma \left(\cos[\omega(t-t')] - e^{-\gamma(t'-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] \right) - \omega \left(\sin[\omega(t-t')] - e^{-\gamma(t'-t_0)} \sin[\omega(t-t_0)] \right) \right\} \quad (\text{A.20})$$

y en el límite markoviano $(t-t_0) \gg \gamma^{-1}$ resulta

$$\int_{t_0}^{t'} ds e^{-\gamma(t'-s)} \cos[\omega(t-s)] = \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2}\right) \left\{ \gamma \cos[\omega(t-t')] - \omega \sin[\omega(t-t')] \right\}. \quad (\text{A.21})$$

El siguiente paso es realizar la integral sobre las frecuencias del baño de osciladores de la expresión anterior, las cuales se resuelven en los siguientes puntos.

- La integral I_1 está definida por

$$I_1 = \int_0^\infty dx \frac{\cos(xy)}{1+x^2} = \frac{\pi}{2} e^{-|y|}. \quad (\text{A.22})$$

Para demostrar este resultado, nótese que la paridad de la función coseno implica que I_1 es una función del valor absoluto $|y|$. Utilizando el teorema del residuo, la integral sobre el contorno A.1 de la función $e^{iz|y|}/(z^2+1)$ se escribe como

$$\int_{-R}^R dx \frac{e^{ix|y|}}{1+x^2} + \int_{C_R} dz \frac{e^{iz|y|}}{1+z^2} = 2\pi i \operatorname{Res}_{z=i} \left[\frac{e^{iz|y|}}{1+z^2} \right] = \pi e^{-|y|}. \quad (\text{A.23})$$

Cuando $z \in C_R$, nótese que

$$z = Re^{i\theta}, \theta \in [0, \pi] \implies e^{iz|y|} = e^{i|y|R[\cos\theta + i\sin\theta]} = e^{i|y|R\cos\theta} e^{-|y|R\sin\theta} \implies \left| e^{iz|y|} \right| = e^{-|y|R\sin\theta} \leq 1.$$

Igualmente, nótese que

$$z = Re^{i\theta}, \theta \in [0, \pi] \implies |z^2| = R^2 < |1+z^2| \implies \frac{1}{|1+z^2|} < \frac{1}{R^2}. \quad (\text{A.24})$$

Con estas observaciones, la norma de la integral sobre la semicircunferencia C_R está acotada por

$$\left| \int_{C_R} dz \frac{e^{iz|y|}}{1+z^2} \right| \leq \int_{C_R} dz \left| \frac{e^{iz|y|}}{1+z^2} \right| \lesssim \frac{\pi R}{R^2} = \frac{1}{R}, \quad z \in C_R.$$

Aplicando el límite $R \rightarrow \infty$, tomando la parte real y utilizando la propiedad de paridad de la componente real, se obtiene el resultado deseado (A.22).

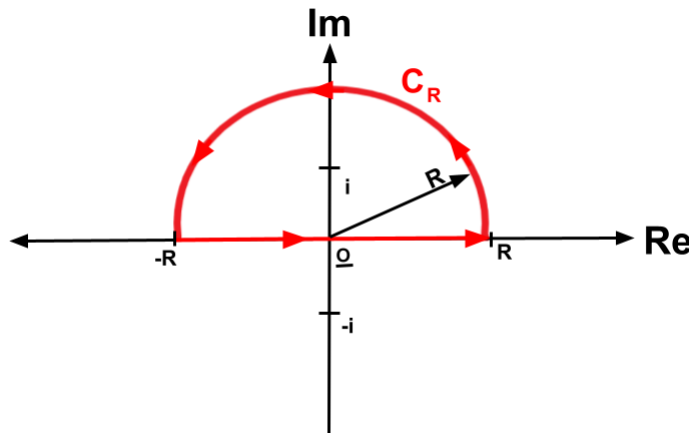


Figura A.1: Contorno de integración que se utiliza en (A.23).

- La integral I_2 está definida por

$$I_2 = \int_0^\infty dx \frac{x \sin(xy)}{1+x^2} = \frac{\pi}{2} \frac{y}{|y|} e^{-|y|}. \quad (\text{A.25})$$

Para demostrarlo, nótese que la imparidad de la función seno implica que I_2 cambia de signo para $y < 0$; suponiendo primero que $y > 0$, se utiliza el contorno A.1 para integrar la función

$$ze^{izy}/(z^2 + 1)$$

$$\int_{-R}^R dx \frac{xe^{ixy}}{1+x^2} + \int_{C_R} dz \frac{ze^{izy}}{1+z^2} = 2\pi i \text{Res}_{z=1} \left[\frac{ze^{izy}}{1+z^2} \right] = i\pi e^{-y}.$$

Por el argumento (A.24), la norma de la función $z/(1+z^2)$ está acotada por

$$\left| \frac{z}{1+z^2} \right| < \frac{R}{R^2} = \frac{1}{R}, \quad z \in C_R,$$

el cual tiende a cero conforme $R \rightarrow \infty$. Con este resultado se aplica el lema de Jordan y la integral sobre el contorno C_R tiende a cero en el límite

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{C_R} dz \frac{ze^{izy}}{(1+z^2)} = 0.$$

Aplicando este límite y usando la paridad de la parte imaginaria, se obtiene el resultado deseado (A.25).

Con estos resultados se obtienen

$$\left(\frac{2m\gamma^2}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{\cos[\omega(t-t')]}{\gamma^2 + \omega^2} = \left(\frac{m\gamma}{\beta} \right) e^{-\gamma|t-t'|}, \quad (\text{A.26a})$$

$$- \left(\frac{2m\gamma}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{\omega \sin[\omega(t-t')]}{\gamma^2 + \omega^2} = - \left(\frac{m\gamma}{\beta} \right) \frac{(t-t')}{|t-t'|} e^{-\gamma|t-t'|}, \quad (\text{A.26b})$$

que al sumar resulta en la solución general de (A.19)

$$\langle \langle \hat{\xi}(t) \hat{p}(t') \rangle \rangle = \left(\frac{m\gamma}{\beta} \right) \left[1 - \frac{(t-t')}{|t-t'|} \right] e^{-\gamma|t-t'|}, \quad (\text{A.27})$$

el cual se reduce a los dos casos clásicos presentados en (1.17).

Función de Correlación $\langle \langle \hat{x}(t') \hat{\xi}(t) \rangle \rangle$

La expresión a calcular en el límite clásico de la función de correlación entre $\hat{x}(t')$ y $\hat{\xi}(t)$ es

$$\text{Re} \left\{ \langle \langle \hat{x}(t') \hat{\xi}(t) \rangle \rangle \right\} = \frac{1}{\gamma m} \left(\frac{2m\gamma}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \int_{t_0}^{t'} ds'' [1 - e^{-\gamma(t'-s'')}] \cos[\omega(t-s'')]. \quad (\text{A.28})$$

La integral temporal se resuelve escribiendo el coseno usando la identidad de Euler

$$\int_{t_0}^{t'} ds'' [1 - e^{-\gamma(t'-s'')}] \cos[\omega(t-s'')] = \frac{1}{\omega} \{ \sin[\omega(t-t_0)] - \sin[\omega(t-t')] \}$$

$$- \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) \left\{ \gamma (\cos[\omega(t-t')] - e^{-\gamma(t'-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)]) - \omega (\sin[\omega(t-t')] - e^{-\gamma(t'-t_0)} \sin[\omega(t-t_0)]) \right\},$$

y en el límite $(t' - t_0) \gg 1$ los términos proporcionales a $e^{-\gamma(t'-t_0)}$ se reducen a cero y se obtiene la integral

$$\int_{t_0}^{t'} ds'' [1 - e^{-\gamma(t'-s'')}] \cos[\omega(t-s'')] = \frac{1}{\omega} \{ \sin[\omega(t-t_0)] - \sin[\omega(t-t')] \} - \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) \left\{ \gamma \cos[\omega(t-t')] - \omega \sin[\omega(t-t')] \right\}. \quad (\text{A.29})$$

La integral respecto a ω del tercer término del lado derecho se resuelve utilizando el siguiente resultado.

- La integral I_4 está definida por

$$I_4 = \int_0^\infty dx \frac{\sin(xy)}{x} = \frac{\pi}{2} \frac{y}{|y|}. \quad (\text{A.30})$$

Para $y > 0$, integrando la función e^{izy}/z en el contorno A.2 y aplicando el teorema de Cauchy-Goursat, se obtiene

$$\int_{L_2} dz \frac{e^{izy}}{z} + \int_{C_\rho} dz \frac{e^{izy}}{z} + \int_{L_1} dz \frac{e^{izy}}{z} + \int_{C_R} dz \frac{e^{izy}}{z} = 0, \quad (\text{A.31})$$

lo cual se reescribe como

$$\int_{L_2} dz \frac{e^{izy}}{z} + \int_{L_1} dz \frac{e^{izy}}{z} = - \int_{C_\rho} dz \frac{e^{izy}}{z} - \int_{C_R} dz \frac{e^{izy}}{z}.$$

Las integrales sobre L_2 y L_1 están dadas por

$$z \in L_2 \implies z = re^{i\pi} = -r, \quad R \leq r \leq \rho, \implies \int_{L_2} dz \frac{e^{izy}}{z} = - \int_\rho^R dr \frac{e^{-ir}}{r},$$

$$z \in L_1 \implies z = re^{i0} = r, \quad \rho \leq r \leq R, \implies \int_{L_1} dz \frac{e^{izy}}{z} = \int_\rho^R dr \frac{e^{ir}}{r},$$

y sumándose, se obtiene

$$\int_{L_2} dz \frac{e^{izy}}{z} + \int_{L_1} dz \frac{e^{izy}}{z} = 2i \int_\rho^R dr \frac{\sin(ry)}{r}.$$

Alrededor de $z = 0$, la función compleja e^{iz}/z se expande como

$$\frac{e^{iz}}{z} \approx \frac{1}{z} \left\{ 1 + (iz) + \frac{(iz)^2}{2!} + \frac{(iz)^3}{3!} + \dots \right\} \approx \frac{1}{z} + i + \frac{(i)^2 z}{2!} + \frac{i^3 z^2}{3!} + \dots,$$

por lo que el residuo de la función en $z = 0$ está dado por

$$B_0 = \text{Res}_{z=0} \left[\frac{e^{izy}}{z} \right] = 1.$$

Con este resultado, en el límite $\rho \rightarrow 0$, se obtiene

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{C_\rho} dz \frac{e^{izy}}{z} = -B_0 \pi i = -\pi i.$$

Por el teorema de Jordan, la norma de la integral sobre la semicircunferencia C_R tiende a cero conforme $R \rightarrow \infty$. Con esta observación se obtiene el resultado esperado

$$\int_0^\infty dr \frac{\sin r}{r} = \frac{\pi}{2},$$

y por la imparidad de la función seno respecto a y , se obtiene la integral (A.30).

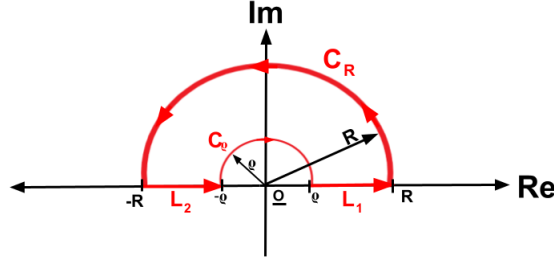


Figura A.2: Contorno de integración que se utiliza en (A.31).

Aplicando los resultados (A.22), (A.25) y (A.30) se obtienen

$$\left(\frac{2}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{1}{\omega} \{ \sin[\omega(t-t_0)] - \sin[\omega(t-t')] \} = \frac{1}{\beta} \left[1 - \frac{(t-t')}{|t-t'|} \right], \quad (t-t_0) > 0,$$

$$- \left(\frac{2\gamma}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{\cos[\omega(t-t')]}{\gamma^2 + \omega^2} = -\frac{1}{\beta} e^{-\gamma|t-t'|},$$

$$\left(\frac{2}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \frac{\omega \sin[\omega(t-t')]}{\gamma^2 + \omega^2} = \frac{1}{\beta} \frac{(t-t')}{|t-t'|} e^{-\gamma|t-t'|}.$$

Sumando los resultados anteriores se obtiene

$$Re \left\{ \left\langle \left\langle \hat{x}(t') \hat{\xi}(t) \right\rangle \right\rangle \right\} = \frac{1}{\beta} \left[1 - \frac{(t-t')}{|t-t'|} \right] + \frac{1}{\beta} \left[\frac{(t-t')}{|t-t'|} - 1 \right] e^{-\gamma|t-t'|}, \quad (\text{A.32})$$

el cual se reduce a los dos resultados clásicos mostrados en (1.19).

Varianza del Momento $\sigma_{\hat{p}}^2(t)$

La expresión a calcular en el límite clásico de la varianza del momento es

$$\sigma_{\hat{p}}^2(t) = \left(\frac{2m\gamma}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' e^{-\gamma(2t-s-s')} \cos[\omega(s-s')]. \quad (\text{A.33})$$

La integral temporal se resuelve independientemente del orden de integración entre s y s' , utilizando la identidad de Euler para reescribir la función coseno

$$\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' e^{-\gamma(2t-s-s')} \cos[\omega(s-s')] = \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) [1 - 2e^{-\gamma(t-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] + e^{-2\gamma(t-t_0)}]. \quad (\text{A.34})$$

Usando el resultado

$$\int_0^\infty d\omega \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} = \frac{\pi}{2\gamma},$$

y la integral (A.22) se obtienen

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2m\gamma}{\pi\beta} \right) \int_0^\infty d\omega \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) [1 + e^{-2\gamma(t-t_0)}] = \frac{m}{\beta} [1 + e^{-2\gamma(t-t_0)}], \\ & - \left(\frac{4m\gamma}{\pi\beta} \right) e^{-\gamma(t-t_0)} \int_0^\infty d\omega \frac{\cos[\omega(t-t_0)]}{\gamma^2 + \omega^2} = - \left(\frac{2m}{\beta} \right) e^{-2\gamma(t-t_0)}. \end{aligned}$$

Sumando los resultados anteriores se obtiene el resultado clásico (1.23)

$$\sigma_{\hat{p}}^2(t) = \frac{m}{\beta} [1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}]. \quad (\text{A.35})$$

Varianza de la Posición $\sigma_{\hat{x}}^2(t)$

La expresión a calcular en el límite clásico de la varianza de la posición es

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t) = \frac{1}{(\gamma m)^2} \left(\frac{2m\gamma}{\beta\pi} \right) \int_0^\infty d\omega \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' [1 - e^{-\gamma(t-s)}] [1 - e^{-\gamma(t-s')}] \cos[\omega(s-s')]. \quad (\text{A.36})$$

La integral temporal se divide en tres partes

$$A_1 = \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' \cos[\omega(s-s')] = \frac{4 \sin^2[\omega(t-t_0)/2]}{\omega^2},$$

$$A_2 = - \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' e^{-\gamma(t-s)} \cos[\omega(s-s')] = - \frac{2 \sin^2[\omega(t-t_0)/2]}{\gamma^2 + \omega^2} [1 + e^{-\gamma(t-t_0)}] - \frac{\gamma \sin[\omega(t-t_0)]}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}],$$

$$A_3 = \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' e^{-\gamma(2t-s-s')} \cos[\omega(s-s')] = \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) \left(1 - 2e^{-\gamma(t-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] + e^{-2\gamma(t-t_0)} \right),$$

y sumando los resultados anteriores se obtiene la integral temporal

$$\int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' [1 - e^{-\gamma(t-s)}][1 - e^{-\gamma(t-s')}] \cos[\omega(s-s')] = I(\omega), \quad (\text{A.37})$$

$$I(\omega) = \left(\frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} \right) \left\{ 4 \sin^2[\omega(t-t_0)/2] \left(\frac{\gamma^2}{\omega^2} - e^{-\gamma(t-t_0)} \right) - \frac{2\gamma}{\omega} \sin[\omega(t-t_0)] (1 - e^{-\gamma(t-t_0)}) + (1 - 2e^{-\gamma(t-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] + e^{-2\gamma(t-t_0)}) \right\}.$$

Para desarrollar la integral sobre ω se presenta el siguiente resultado.

- La integral I_5 está definida por

$$I_5 = \int_0^\infty d\omega \frac{\sin^2(xy)}{x^2(1+x^2)} = \int_0^\infty dx \frac{\sin^2(xy)}{x^2} - \int_0^\infty dx \frac{\sin^2(xy)}{x^2+1} = \frac{\pi}{2}|y| - \frac{\pi}{4}(1 - e^{-2|y|}). \quad (\text{A.38})$$

Para calcular la primera integral, considérese la integral de la función $g(z) = (e^{2izy} - 1)/z^2$ sobre el contorno A.2; aplicando el teorema de Cauchy-Goursat, resulta

$$\int_{L_2} dz g(z) + \int_{L_1} dz g(z) = - \int_{C_\rho} dz g(z) - \int_{C_R} dz g(z).$$

Las integrales L_2 y L_1 están dadas por

$$z \in L_2 \implies z = -r, \quad R \leq r \leq \rho, \implies \int_{L_2} dz g(z) = \int_\rho^R dr \frac{(e^{-2iry} - 1)}{r^2},$$

$$z \in L_1 \implies z = r, \quad \rho \leq r \leq R, \implies \int_{L_1} dz g(z) = \int_\rho^R dr \frac{(e^{2iry} - 1)}{r^2}.$$

Sumando estos resultados se obtiene

$$\int_{L_2} dz g(z) + \int_{L_1} dz g(z) = \int_{\rho}^R dr \frac{(e^{2iry} + e^{-2iry} - 2)}{r^2} = -4 \int_{\rho}^R dr \frac{\sin^2(ry)}{r^2}.$$

Expandiendo $g(z)$ alrededor de $z = 0$

$$g(z) = \frac{e^{2izy} - 1}{z^2} \approx \frac{1}{z^2} \left\{ 1 - 1 + (2izy) + \frac{(2izy)^2}{2!} + \frac{(2izy)^3}{3!} + \dots \right\} = \frac{2iy}{z} + \frac{(2iy)^2}{2!} + \frac{(2iy)^3}{3!} z + \dots$$

por lo que el residuo de $g(z)$ en $z = 0$ corresponde a

$$B_0 = \text{Res}_{z=0}[g(z)] = 2iy,$$

y el límite $\rho \rightarrow 0$ de la integral sobre C_{ρ} se reduce a

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{C_{\rho}} dz g(z) = -\pi i B_0 = 2\pi y.$$

Por el Lema de Jordan, la norma de la integral sobre la semicircunferencia C_R tiende a cero conforme $R \rightarrow \infty$ y con estos resultados se obtiene

$$\int_0^{\infty} dr \frac{\sin^2(ry)}{r^2} = \frac{\pi}{2} |y|.$$

La segunda integral se calcula integrando la función $h(z) = (1 - e^{2izy})/2(z^2 + 1)$ sobre el contorno de integración A.1, en donde se aplica el teorema del residuo y se obtiene

$$\int_{-R}^R dx h(x) + \int_{C_R} dz h(z) = 2\pi i \text{Res}_{z=i}[h(z)] = \frac{\pi}{2} (1 - e^{-2y}).$$

Por el lema de Jordan, la integral de $h(z)$ sobre la semicircunferencia C_R tiende a cero conforme $R \rightarrow \infty$ y tomando la parte real, se obtiene el resultado

$$\int_0^{\infty} dx \frac{\sin^2(xy)}{x^2 + 1} = \frac{\pi}{4} (1 - e^{-2|y|}).$$

Usando los resultados expuestos hasta este punto se obtiene

$$\left(\frac{2}{\beta m \pi \gamma} \right) 4\gamma^2 \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sin^2[\omega(t-t_0)/2]}{\omega^2(\gamma^2 + \omega^2)} = \left(\frac{2}{\beta m \gamma} \right) \left\{ (t-t_0) - \frac{1}{\gamma} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}] \right\}, \quad (\text{A.39a})$$

$$-\left(\frac{2}{\beta m \pi \gamma}\right) 4e^{-\gamma(t-t_0)} \int_0^\infty d\omega \frac{\sin^2[\omega(t-t_0)/2]}{\gamma^2 + \omega^2} = \left(\frac{2}{\beta m \gamma}\right) \frac{1}{\gamma} [e^{-2\gamma(t-t_0)} - e^{-\gamma(t-t_0)}], \quad (\text{A.39b})$$

$$-\left(\frac{2}{\beta m \pi \gamma}\right) 2\gamma(1 - e^{-\gamma(t-t_0)}) \int_0^\infty d\omega \frac{\sin[\omega(t-t_0)]}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)} = -\left(\frac{2}{\beta m \gamma}\right) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma(t-t_0)})^2, \quad (\text{A.39c})$$

$$\left(\frac{2}{\beta m \pi \gamma}\right) \int_0^\infty d\omega \frac{1}{(\gamma^2 + \omega^2)} (1 - 2e^{-\gamma(t-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] + e^{-2\gamma(t-t_0)}) = \left(\frac{2}{\beta m \gamma}\right) \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}), \quad (\text{A.39d})$$

y sumando los términos se obtiene el resultado clásico (1.28)

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t) = \frac{2}{m\gamma\beta} \left\{ (t-t_0) - \frac{2}{\gamma} [1 - e^{-\gamma(t-t_0)}] + \frac{1}{2\gamma} [1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}] \right\}. \quad (\text{A.40})$$

Expansión asintótica de $\sigma_{\hat{x}}^2(t)$

Nótese que de la primera integral (A.39a) se obtiene la dependencia temporal $(t-t_0)$ característica de la varianza de la posición de la partícula browniana. Esta es la motivación para estudiar la misma integral en el límite de bajas temperaturas $T \rightarrow 0$ cuando $\gamma(t-t_0) \gg 1$ en donde se aproxima por

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t)_{T \rightarrow 0} \approx \left(\frac{4\hbar\gamma}{m\pi}\right) \int_0^\infty d\omega \frac{\sin^2[\omega(t-t_0)/2]}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)}. \quad (\text{A.41})$$

Con el cambio de variable $\omega = \gamma x$ y usando la propiedad $\sin^2[\omega(t-t_0)/2] = (1 - \cos[\omega(t-t_0)])/2$, la integral corresponde a la parte real

$$\sigma_{\hat{x}}^2(t)_{T \rightarrow 0} \approx \left(\frac{4\hbar}{m\gamma\pi}\right) \int_0^\infty dx \frac{\sin^2[x\gamma(t-t_0)/2]}{x(1+x^2)} = \left(\frac{2\hbar}{m\gamma\pi}\right) \text{Re} \left\{ \int_0^\infty dx \frac{[1 - e^{ixy}]}{x(1+x^2)} \right\}, \quad y = \gamma(t-t_0). \quad (\text{A.42})$$

Expandiendo la integral e integrando por partes las funciones proporcionales a e^{ixy} , resulta

$$\int_0^\infty dx \frac{1}{x(1+x^2)} = \int_0^\infty dx \left[\frac{1}{x} - \frac{x}{1+x^2} \right] = \ln(x) \Big|_0^\infty - \ln(\sqrt{1+x^2}) \Big|_0^\infty,$$

$$\int_0^\infty dx \frac{e^{ixy}}{x} = \ln(x) e^{ixy} \Big|_0^\infty - iy \int_0^\infty dx e^{-ixy} \ln(x),$$

$$\int_0^\infty dx \frac{x}{x^2+1} e^{ixy} = \ln(\sqrt{x^2+1}) e^{ixy} \Big|_0^\infty - iy \int_0^\infty dx e^{ixy} \ln(\sqrt{x^2+1}),$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty dx \frac{[1 - e^{ixy}]}{x(x^2 + 1)} = [1 - e^{ixy}] \ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right) \Big|_0^\infty + iy \int_0^\infty dx e^{ixy} \ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right). \quad (\text{A.43})$$

La componente real del primer término en (A.43) es igual a cero en ambos límites de integración

$$2 \sin^2[\omega(t - t_0)/2] \ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right) \Big|_0^\infty = 0,$$

y la integral se reduce a la expresión

$$\text{Re} \left\{ \int_0^\infty dx \frac{[1 - e^{ixy}]}{x(1 + x^2)} \right\} = \text{Re} \left\{ iy \int_0^\infty dx e^{ixy} \ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right) \right\}.$$

Notando que el logaritmo natural se puede escribir como

$$\ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right) = \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right)^\epsilon \Big|_{\epsilon=0},$$

se reescribe la componente real

$$\text{Re} \left\{ iy \int_0^\infty dx e^{ixy} \ln \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right) \right\} = \text{Re} \left\{ iy \left[\frac{d}{d\epsilon} I(y; \epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=0} \right\}, \quad (\text{A.44a})$$

$$I(y; \epsilon) = \int_0^\infty dx e^{ixy} \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + 1}} \right)^\epsilon. \quad (\text{A.44b})$$

Es en este punto en donde se expande asintóticamente la integral $I(y; \epsilon)$ aplicando el lema de Watson [18, 46]; notando que la componente real se puede escribir como

$$\text{Re} \left\{ iy \left[\frac{d}{d\epsilon} I(y; \epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=0} \right\} = -\text{Re} \left\{ iy \left[\frac{d}{d\epsilon} I(-y; \epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=0} \right\},$$

se expande asintóticamente la integral $I(-y; \epsilon)$, en donde el término dominante de la expansión corresponde a

$$I(-y; \epsilon) \sim \int_0^\infty dx e^{-(iy)x} x^\epsilon, \quad (\text{A.45})$$

y haciendo el cambio de variable $s = (iy)x$, resulta

$$\int_0^\infty dx e^{-(iy)x} x^\epsilon = \frac{1}{(iy)^{\epsilon+1}} \int_0^\infty ds e^{-s} s^{\epsilon+1-1} = \frac{\Gamma(1 + \epsilon)}{(iy)^{1+\epsilon}}. \quad (\text{A.46})$$

De esta forma, la componente real se aproxima por

$$iy \left[\frac{d}{d\epsilon} I(-y; \epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=0} \sim \frac{d}{d\epsilon} \frac{\Gamma(1 + \epsilon)}{(iy)^\epsilon} \Big|_{\epsilon=0} = -\ln(iy) + \Gamma'(1), \quad (\text{A.47})$$

y se obtiene

$$-Re \left\{ iy \left[\frac{d}{d\epsilon} I(-y; \epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=0} \right\} \sim \ln(iy) = \ln(i\gamma(t - t_0)). \quad (\text{A.48})$$

Con este desarrollo se obtiene el resultado deseado

$$\sigma_x^2(t)_{T \rightarrow 0} \sim \left(\frac{2\hbar}{m\gamma\pi} \right) \ln |\gamma(t - t_0)|. \quad (\text{A.49})$$

Apéndice B

Interacción entre Radiación y Materia

B.1. Cuantización del Campo de Radiación

B.1.1. Densidad de Modos del Campo de Radiación en el Vacío

Una consecuencia de extender el volumen de la cavidad infinitamente es que el vector de propagación \mathbf{k} se puede definir en cualquier punto del espacio; una forma de parametrizar el espacio recíproco es utilizando las coordenadas esféricas

$$\mathbf{k} = k(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad |\mathbf{k}| = k \in [0, \infty), \quad \theta \in [0, \pi], \quad \phi \in [0, 2\pi], \quad (\text{B.1})$$

con el elemento de volumen definido por

$$d\mathbf{k} = k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi = k^2 dk d\Omega. \quad (\text{B.2})$$

Suponiendo que los modos del campo de radiación satisfacen la relación de dispersión $\omega = ck$, se reescribe el elemento de volumen como

$$d\mathbf{k} = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega, \quad (\text{B.3})$$

Con el factor $V/(2\pi)^3$ que aparece en la transformación al caso continuo (2.36) se define la densidad de modos del campo de radiación en el vacío

$$\rho(\omega) d\omega d\Omega = \frac{V\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega d\Omega, \quad (\text{B.4})$$

que es igual al número de modos del campo que se encuentran en el diferencial de frecuencia $d\omega$ y ángulo sólido $d\Omega$. De esta forma, se reescribe (2.36) en términos de $\rho(\omega)$ como

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} (-) \iff \int_{4\pi} d\Omega \int d\omega \rho(\omega) \sum_{\lambda=1,2} (-). \quad (\text{B.5})$$

B.1.2. Modos transversales circulares

Para complementar las reglas de selección que se presentan en la sección B.2.5 se introduce la base esférica respecto a la cual se pueden descomponer los modos del campo de radiación. Tomando como referencia el vector de propagación \hat{k} de los modos del campo de radiación, primero se introducen dos vectores unitarios reales \hat{e}_1 y \hat{e}_2 ortogonales a \hat{k} , de tal forma que la base $\{\hat{k}, \hat{e}_1, \hat{e}_2\}$ forma una base ortonormal. Utilizando esta base se define la base esférica por los vectores unitarios

$$\hat{e}^{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 - i\hat{e}_2), \quad \hat{e}^0 = \hat{k}, \quad \hat{e}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 + i\hat{e}_2), \quad (\text{B.6})$$

respecto a la cual se describe la polarización circular de los modos transversales del campo de radiación, etiquetando los vectores ϵ_λ como

$$\epsilon_1 = \hat{e}^{+1}, \quad \epsilon_2 = \hat{e}^{-1}. \quad (\text{B.7})$$

Respecto a la base esférica se interpreta el campo de radiación (2.37c) de la siguiente forma; el primer modo corresponde a la aniquilación de un fotón con polarización ϵ_1

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t)\epsilon_1 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0)\hat{e}^{+1} e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(t-t_0)]} = -\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0)e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(t-t_0)]} \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 - i\hat{e}_2), \quad (\text{B.8})$$

y evoluciona según la expresión

$$\text{Re} \left\{ -e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(t-t_0)]} \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 - i\hat{e}_2) \right\} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{e}_1 - \sin[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{e}_2 \right),$$

La polarización de este modo se define como polarización circular derecha, la cual gira en sentido de las manecillas del reloj o dextrógiramente viendo la radiación de frente. Por ende, el primer modo corresponde a la aniquilación de un fotón que se propaga en la dirección \mathbf{k} con polarización circular derecha. Análogamente, el modo

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t)\hat{e}^{+1*} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0)e^{-i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(t-t_0)]} \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_1 + i\hat{e}_2), \quad (\text{B.9})$$

está descrito por

$$\text{Re} \left\{ -e^{-i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(t-t_0)]} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{e}}_1 + i\hat{\mathbf{e}}_2) \right\} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{\mathbf{e}}_1 - \sin[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{\mathbf{e}}_2 \right).$$

Esto es, el modo (B.9) corresponde a la creación de un fotón que se propaga en la dirección \mathbf{k} con polarización circular derecha. La descripción del campo de radiación con el segundo vector de polarización está descrito por los modos

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \hat{\mathbf{e}}^{-1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\mathbf{e}}^{-1*} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.10})$$

que están descritos por la polarización circular izquierda o levógira

$$\text{Re} \{ \hat{\mathbf{e}}^{-1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \} = \text{Re} \{ \hat{\mathbf{e}}^{-1*} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{\mathbf{e}}_1 + \sin[\omega(t-t_0) - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \hat{\mathbf{e}}_2 \right).$$

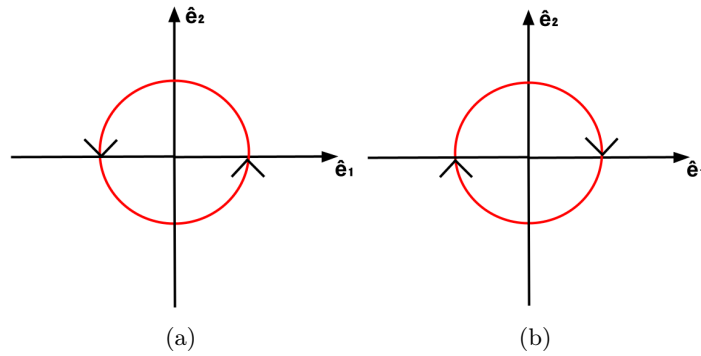


Figura B.1: Polarización circular de los modos transversales del campo de radiación vistos de frente. Figura (a): Polarización circular izquierda o levógira. Figura (b): Polarización circular derecha o dextrógira.

B.2. Estructura atómica

B.2.1. Aproximación de Campo central

La ecuación (2.45) representa la ecuación más general de los estados estacionarios del átomo, en donde los números cuánticos y las funciones de onda se construyen según el Hamiltoniano \hat{H}_S . El primer caso a estudiar corresponde al punto 1 de la sección 2.2, el cual está representado por el Hamiltoniano \hat{H}_S^1 definido como

$$\hat{H}_S^1 = \sum_{i=0}^Z \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^Z \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_0) + \sum_{i<j}^Z \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\sum_{i=0}^Z \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0|} + \sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{B.11})$$

en donde $m_0 = M$ es la masa del núcleo, $m_1 = m_2 = \dots = m_Z = m$ es la masa del electrón y \hat{V} representa al operador de energía potencial correspondiente al potencial de Coulomb. Partiendo de la estructura de la ecuación (2.45), los estados estacionarios de este átomo satisfacen la ecuación

$$\hat{H}_S^1 \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = E_{\mathbf{n}_a}^T \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z), \quad (\text{B.12})$$

en donde cada función de onda está definida por las variables espaciales de los electrones. La estructura de las funciones de onda con la inclusión del espín se muestra en la sección B.2.2. Nótese que el Hamiltoniano anterior se puede descomponer en un problema del centro de masas y las posiciones relativas de los Z electrones respecto al núcleo mediante las transformaciones

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_{i=0}^Z m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=0}^Z m_i} = \frac{m_0 \mathbf{r}_0 + m \sum_{i=1}^Z \mathbf{r}_i}{m_0 + Zm}, \quad (\text{B.13a})$$

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0, \quad i = 1, 2, \dots, Z. \quad (\text{B.13b})$$

\mathbf{R} y \mathbf{r}'_i corresponden a la posición del centro de masas y a la posición relativa del i -ésimo electrón respecto al núcleo, respectivamente. Utilizando las definiciones anteriores se calculan los gradientes

$$\nabla_0 = \left(\frac{M}{M + Zm} \right) \nabla_{\mathbf{R}} - \sum_{i=1}^Z \nabla_{\mathbf{r}'_i}, \quad \nabla_i = \left(\frac{m}{M + Zm} \right) \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla_{\mathbf{r}'_i}, \quad (\text{B.14})$$

y al sustituir en (B.11), se obtiene

$$\hat{H}_S^1 = \hat{H}_S^{1,CM} + \hat{H}_S^{1,e}, \quad (\text{B.15a})$$

$$\hat{H}_S^{1,CM} = -\frac{\hbar^2}{2(M + Zm)} \nabla_{\mathbf{R}}^2, \quad (\text{B.15b})$$

$$\hat{H}_S^{1,e} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^Z \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i<j}^Z \nabla_{\mathbf{r}'_i} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}'_i|} + \sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|}, \quad \mu = \frac{mM}{m+M}. \quad (\text{B.15c})$$

$\hat{H}_S^{1,CM}$ corresponde a la energía cinética del centro de masas, el cual se comporta como un cuerpo libre con la posición \mathbf{R} y la masa total del átomo $M + Zm$. $\hat{H}_S^{1,e}$ representa la suma de la energía cinética de los electrones con la masa reducida μ , y el tercer término resulta del movimiento del núcleo y se conoce en la literatura [21] como el término de polarización de la masa. Al descomponerse el Hamiltoniano como la suma (B.15a) se presume que la energía total $E_{\mathbf{n}_a}$ se descompone como la suma de energías

$$E_{\mathbf{n}_a}^T = E_{CM} + E_{\mathbf{n}_a}, \quad (\text{B.16})$$

con E_{CM} la energía cinética del centro de masas y $E_{\mathbf{n}_a}$ la energía del estado estacionario definido por los números cuánticos \mathbf{n}_a por parte de los electrones. Igualmente, se presume que la función de onda $\psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z)$ se factoriza como el producto de funciones

$$\psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = \psi(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z), \quad (\text{B.17})$$

en donde $\psi(\mathbf{R})$ es la función de onda del centro de masas que satisface la ecuación de movimiento

$$\hat{H}_S^{1,CM} \psi(\mathbf{R}) = E_{CM} \psi(\mathbf{R}), \quad (\text{B.18})$$

y $\psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z)$ representa la función de onda de las posiciones relativas de los electrones respecto al núcleo, la cual satisface la ecuación

$$\hat{H}_S^{1,e} \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = E_{\mathbf{n}_a} \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z). \quad (\text{B.19})$$

La ecuación anterior describe el movimiento relativo de los electrones respecto al núcleo, lo cual corresponde al problema de interés cuando el átomo está aislado de cualquier influencia externa. Nótese que bajo la suposición de un núcleo infinitamente masivo en comparación a la masa total de todos los electrones que conforman al átomo, $\mu \rightarrow m$ y (B.19) se simplifica como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^Z \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}'_i|} + \sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} \right] \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = E_{\mathbf{n}_a} \psi_{\mathbf{n}_a}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z). \quad (\text{B.20})$$

El primer intento de solución a la ecuación (B.20) se basa en la aproximación de campo central, la cual se consiste en la siguiente suposición [21]:

- Cada electrón experimenta un potencial efectivo que representa la atracción con el núcleo y el efecto promedio repulsivo a causa de los otros $Z - 1$ electrones. Fijando el i -ésimo electrón, el efecto neto repulsivo de los otros $Z - 1$ electrones consiste en disminuir la atracción entre el núcleo y el i -ésimo electrón. Bajo estas suposiciones, se define el potencial efectivo $V_{ef}(\mathbf{r}'_i)$ del i -ésimo electrón bajo los siguientes límites:

$$V_{ef}(\mathbf{r}'_i) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}'_i|}, & |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j| \simeq |\mathbf{r}'_j|, \\ -\frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i|}, & |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j| \simeq |\mathbf{r}'_i|. \end{cases} \quad (\text{B.21})$$

De esta forma, agregando y restando la suma de los potenciales efectivos $V_{ef}(\mathbf{r}'_i)$ a (B.11), se descompone $\hat{H}_S^{1,e}$ en dos partes

$$\hat{H}_S^{1,e} = \hat{H}_S^{CF} + \hat{H}'_S, \quad (\text{B.22a})$$

$$\hat{H}_S^{CF} = \sum_{i=1}^Z \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 + V_{ef}(\mathbf{r}'_i) \right\}, \quad (\text{B.22b})$$

$$\hat{H}'_S = \sum_{i < j}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} - \sum_{i=1}^Z \left\{ \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}'_i|} + V_{ef}(\mathbf{r}'_i) \right\}. \quad (\text{B.22c})$$

\hat{H}_S^{CF} corresponde al Hamiltoniano del átomo bajo la aproximación de campo central, en donde el potencial efectivo depende de su posición \mathbf{r}'_i cuando se satisfacen los límites (B.21). \hat{H}'_S se define como la primera corrección a los estados estacionarios del átomo bajo la aproximación del campo central. La perturbación por parte de \hat{H}'_S se revisa en la sección B.2.4.

El primer intento de solución bajo la aproximación de campo central consiste en sustituir $\hat{H}_S^{1,e} \rightarrow \hat{H}_S^{CF}$ en (B.19)

$$\hat{H}_S^{CF} \psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 + V_{ef}(\mathbf{r}'_i) \right] \psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} \psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z), \quad (\text{B.23})$$

que es una ecuación separable en Z ecuaciones, cada una correspondiente a la ecuación de cada electrón constituyente del átomo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + V_{ef}(\mathbf{r}') \right] \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') = E_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}'), \quad (\text{B.24})$$

en donde se ignora el subíndice i para simplificar la notación. \mathbf{n} son los números cuánticos que definen el estado estacionario de cada electrón, los cuales conforman al conjunto de todos los estados estacionarios de los electrones que constituyen al estado estacionario \mathbf{n}_a^{CF} del átomo bajo la

aproximación de campo central

$$\mathbf{n}_a^{CF} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_Z). \quad (\text{B.25})$$

$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')$ y $E_{\mathbf{n}}$ son la función de onda y la energía de cada electrón en el estado estacionario \mathbf{n} , respectivamente. La suma de todas las energías constituye a la energía $E_{\mathbf{n}_a^{CF}}$ del estado estacionario del átomo

$$E_{\mathbf{n}_a^{CF}} = \sum_{\mathbf{n}} \nu_{\mathbf{n}} E_{\mathbf{n}}, \quad (\text{B.26})$$

con $\nu_{\mathbf{n}}$ el número de electrones con el número cuántico \mathbf{n} y la suma sobre todos los valores de \mathbf{n} distintos que componen a \mathbf{n}_a^{CF} , como se muestra en (B.25). La función de onda del sistema completo $\psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z)$ se construye multiplicando las funciones de onda de todos los electrones que componen al átomo en su respectivo estado estacionario

$$\psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{r}'_1) \cdots \psi_{\mathbf{n}_Z}(\mathbf{r}'_Z). \quad (\text{B.27})$$

Al ser el $V_{ef}(\mathbf{r}')$ un potencial central, la función de onda de cada electrón $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')$ se factoriza como de dos funciones normalizadas que representan las partes radial y angular

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') = R_{nl}(r') Y_{lm}(\theta', \phi'), \quad (\text{B.28})$$

en donde se define \mathbf{n} de cada electrón por los números cuánticos principal n , azimutal l y magnético m_l

$$\mathbf{n} = (n, l, m_l), \quad \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\ m_l = -l, -(l - 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l - 1), l. \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

$R_{nl}(r')$ son las funciones radiales que satisfacen la ecuación

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{2}{r'} \frac{d}{dr'} - \frac{l(l+1)}{r'^2} \right] R_{nl}(r') + V_{ef}(\mathbf{r}') R_{nl}(r') = E_{nl} R_{nl}(r'), \quad (\text{B.30})$$

y $Y_{lm_l}(\theta', \phi')$ son los armónicos esféricos

$$Y_{lm_l}(\theta', \phi') = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} e^{im_l\phi'} P_l^{m_l}(\cos(\theta')), \quad \epsilon = \begin{cases} (-1)^{m_l}, & m_l \geq 0, \\ 1, & m_l \leq 0, \end{cases} \quad (\text{B.31})$$

con $P_l^{m_l}(x)$ las funciones asociadas de Legendre y $P_l(x)$ los polinomios de Legendre

$$P_l^{m_l}(x) = (1-x^2)^{|m_l|/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m_l|} P_l(x), \quad P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2-1)^l. \quad (\text{B.32})$$

En la notación de Dirac, la función de onda $\psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z)$ es la representación en el espacio de configuraciones del ket

$$\psi_{\mathbf{n}_a^{CF}}(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z) = \langle \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_Z | \mathbf{n}_a^{CF} \rangle, \quad |\mathbf{n}_a^{CF}\rangle = |\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_Z\rangle = |\mathbf{n}_1\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{n}_Z\rangle, \quad (\text{B.33})$$

en donde $|\mathbf{n}\rangle = |n, l, m_l\rangle$ es el ket de cada electrón, que al proyectar en el respectivo espacio de configuraciones resulta la función de onda $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')$

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') = \langle \mathbf{r}' | \mathbf{n} \rangle, \quad |\mathbf{n}\rangle = |n, l, m_l\rangle. \quad (\text{B.34})$$

B.2.2. El Principio de Exclusión de Pauli

Introducir el espín $s = 1/2$ en las funciones de onda de los electrones implica asociar a cada $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}')$ con su correspondiente espinor $\chi_{1/2, m_s}$, en donde $m_s = \pm 1/2$ es el número cuántico del espín. Estos dos números se agregan a la definición de los números cuánticos individuales de los electrones y se redefine \mathbf{n} por

$$\mathbf{n} = (n, l, m_l, s = 1/2, m_s). \quad (\text{B.35})$$

La función de onda completa de cada electrón se expresa como el producto de funciones

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{q}) = \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}') \chi_{1/2, m_s} = R_{nl}(r') Y_{lm_l}(\theta', \phi') \chi_{1/2, m_s}, \quad (\text{B.36})$$

que en la notación de Dirac, se redefine el ket $|\mathbf{n}\rangle$ como

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{q} | \mathbf{n} \rangle \quad |\mathbf{n}\rangle = |n, l, m_l, s = 1/2, m_s\rangle. \quad (\text{B.37})$$

Con la suposición (B.27) se construye un conjunto de soluciones del átomo, en donde cualquier combinación lineal del producto de funciones es igualmente solución de la ecuación (B.23). Cuando las partículas que conforman al sistema son distinguibles, la solución general de la función de onda es equivalente a la solución (B.27); en el caso de un conjunto de fermiones indistinguibles, se debe satisfacer el principio de exclusión de Pauli. Este principio enuncia que ningún par de electrones en el átomo puede ser descrito por los mismos números cuánticos; dos electrones pueden compartir el mismo número cuántico $\mathbf{n} = (n, l, m_l)$, pero deben tener el número cuántico de espín distinto.

Algebraicamente se interpreta lo anterior como la antisimetría de la función de onda $\psi_{\mathbf{n}_a}$ en el intercambio de coordenadas \mathbf{q}_i y \mathbf{q}_j de los electrones

$$\psi_{\mathbf{n}_a}^{CF}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_Z) = -\psi_{\mathbf{n}_a}^{CF}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_Z). \quad (\text{B.38})$$

La forma más general de expresar la función de onda $\psi_{\mathbf{n}}$ que satisfaga el principio de exclusión de Pauli es utilizando el determinante de Slater; en las columnas se fijan los estados y se varían las coordenadas ($\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{q}_1) \cdots \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{q}_Z)$) y en los renglones se fija la coordenada y varían los estados ($\psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{q}) \cdots \psi_{\mathbf{n}_Z}(\mathbf{q})$). En símbolos, se expresa el determinante de Slater como

$$\psi_{\mathbf{n}_a}^{CF}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{q}_1) & \psi_{\mathbf{n}_2}(\mathbf{q}_1) & \dots & \psi_{\mathbf{n}_Z}(\mathbf{q}_1) \\ \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{q}_2) & \psi_{\mathbf{n}_2}(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{n}_Z}(\mathbf{q}_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \psi_{\mathbf{n}_1}(\mathbf{q}_Z) & \psi_{\mathbf{n}_2}(\mathbf{q}_Z) & \dots & \psi_{\mathbf{n}_Z}(\mathbf{q}_Z) \end{vmatrix}, \quad (\text{B.39})$$

en donde el factor $(Z!)^{-1/2}$ es un factor de normalización que hace referencia a las $Z!$ permutaciones de las coordenadas $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z)$.

B.2.3. Configuración electrónica

Al ser el potencial efectivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ esféricamente simétrico, se realizan las siguientes suposiciones sobre la energía de cada estado estacionario de los electrones

1. La energía de cada estado estacionario de los electrones no depende del número cuántico magnético m_l . Esto motiva a redefinir $E_{\mathbf{n}_a}$ en la aproximación de campo central como

$$E_{\mathbf{n}_a}^{CF} = \sum_{(n,l)} \nu_{(n,l)} E_{(n,l)}, \quad (\text{B.40})$$

con la suma sobre los distintos valores del par de números cuánticos (n, l) del estado definido por los números cuánticos $\mathbf{n} = (n, l, m_l, s = 1/2, m_s)$, $\nu_{(n,l)}$ el número de electrones con el par de números cuánticos (n, l) y $E_{(n,l)}$ la energía de cada electrón en el estado estacionario con los números n y l .

2. $E_{(n,l)}$ es directamente proporcional a los números n y l ; la energía de cada electrón aumenta conforme más alejado se encuentra del núcleo, en donde la repulsión con los otros $(Z - 1)$ electrones disminuye la atracción electrostática con el núcleo.

Utilizando la notación usual de espectroscopía, en donde el número cuántico principal n permanece como número entero y l se asocia con una letra según su valor ($l = 0$ con s , $l = 1$ con p , $l = 2$ con d , $l = 3$ con f y los valores sucesivos $l = 4, 5, \dots$ con el resto de las letras en orden alfabético g, h, \dots), el orden energético de los estados estacionarios de los electrones respecto a los números n y l , de menor a mayor energía, corresponde a la estructura mostrada de la figura B.2.

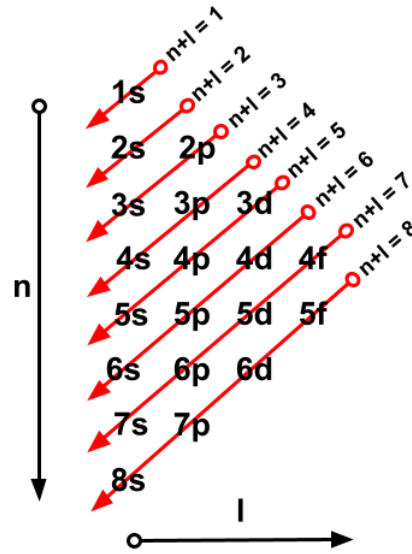


Figura B.2: Ordenamiento de las energías de los estados estacionarios de los electrones. $E_{(n,l)}$ es una función de los números cuánticos principal n y azimutal l . Fijando n , la energía incrementa conforme l aumenta; fijando l , la energía aumenta conforme n incrementa. En consecuencia, la energía E_{nl} de cada electrón en el estado estacionario $\mathbf{n} = (n, l, m_l, s = 1/2, m_s)$ es directamente proporcional a la suma $n + l$.

La distribución de los Z electrones respecto a los números cuánticos n y l que conforman al estado estacionario del átomo definido por \mathbf{n}_a en (B.25) se define como la configuración electrónica del átomo. Cada valor del número cuántico principal n define una capa del átomo, en donde el número máximo de electrones que comparten la n -ésima capa corresponde a $2n^2$. Cada par de números cuánticos (n, l) definen una subcapa del átomo y su configuración se representa en símbolos por

$$(nl)^{\nu(n,l)} \quad (\text{B.41})$$

en donde el número máximo de electrones que la comparten es $2(2l + 1)$ y se nombran electrones equivalentes. En símbolos, el conjunto de (B.41) de todas las subcapas del átomo en donde hay electrones presentes es lo que define la configuración electrónica del átomo, en donde

$$\sum_{(n,l)} \nu(n,l) = Z. \quad (\text{B.42})$$

El estado base se construye llenando progresivamente las subcapas del átomo en el orden de la figura B.2 hasta llegar a la subcapa más energética que puede o no estar completa. Los electrones que se encuentran en esta subcapa se definen como electrones de valencia.

Cada configuración electrónica viene acompañada de una degeneración dada por los números cuánticos m_l y m_s de los electrones. Definiendo a $\delta_l = 2(2l + 1)$ como la degeneración de la subcapa (n, l) , el número de estados que pueden conformar los $\nu_{(n,l)}$ electrones está dado por

$$d_{(n,l)} = \binom{\delta_l}{\nu_{(n,l)}} = \frac{\delta_l!}{\nu_{(n,l)}!(\delta_l - \nu_{(n,l)})!}. \quad (\text{B.43})$$

Nótese que en el caso particular de una subcapa llena, $\nu_{(n,l)} = \delta_l$ y $d_{(n,l)} = 1$, por lo que las subcapas completas no están degeneradas. La degeneración completa g de la configuración electrónica consiste en multiplicar todos los $d_{(n,l)}$ de las respectivas subcapas (n, l) que conforman a la configuración electrónica

$$g = \prod_{(n,l)} d_{(n,l)}, \quad (\text{B.44})$$

que se reduce al producto de los $d_{(n,l)}$ en donde las subcapas no estén completas.

B.2.4. Correcciones a la Aproximación de Campo central

Para eliminar parcialmente la degeneración g de una configuración electrónica dada, es necesario introducir nuevos operadores que cambien la representación de los estados estacionarios del átomo. Al estar el átomo aislado, una de las magnitudes que se conserva es el momento angular total del átomo $\hat{\mathbf{F}}$ definido como la suma del momento angular total de los electrones $\hat{\mathbf{J}}$ y el momento angular total del núcleo $\hat{\mathbf{I}}$

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}}, \quad (\text{B.45})$$

en donde $\hat{\mathbf{J}}$ es la suma del momento angular orbital total $\hat{\mathbf{L}}$ y espín total $\hat{\mathbf{S}}$

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \quad (\text{B.46})$$

$\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ se definen como la suma de los operadores individuales de los electrones que conforman al átomo

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{L}}_i, \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{S}}_i. \quad (\text{B.47})$$

Estos operadores se introducen a continuación para eliminar progresivamente la degeneración g

de una configuración electrónica dada.

Acoplamiento L-S

$E_{\mathbf{n}_a}^{CF}$ representa la energía del estado estacionario del átomo bajo la aproximación de campo central con la degeneración g , en donde \mathbf{n}_a está definido por (B.25) y cada \mathbf{n} definido por (B.35). \hat{H}_S^{CF} conmuta con los operadores $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$, por lo que es posible construir una nueva representación de los estados estacionarios del átomo (bajo la aproximación de campo central) etiquetados por los nuevos números cuánticos

$$\mathbf{n}_a^{LS} = (\mathbf{n}_a^{CF}, L, S, M_L, M_S), \quad (\text{B.48})$$

y que sean estados propios simultáneos de \hat{H}_S^{CF} , $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}_z$, $\hat{\mathbf{S}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}_z$ (bajo la suposición de que el eje de cuantización del átomo es el eje Z), con las respectivas ecuaciones de valores propios

$$\hat{H}_S^{CF} \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.49a})$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = L(L+1)\hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.49b})$$

$$\hat{\mathbf{L}}_z \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = \hbar M_L \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.49c})$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = S(S+1)\hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.49d})$$

$$\hat{\mathbf{S}}_z \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = \hbar M_S \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.49e})$$

en donde L y S son los números cuánticos del momento angular orbital total y espín total de los electrones que conforman al estado estacionario del átomo, y M_L y M_S la suma de todas las proyecciones m_l y m_s de los electrones

$$M_L = \sum_{i=1}^Z m_{l_i}, \quad M_L = -L, -(L-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (L-1), L, \quad (\text{B.50a})$$

$$M_S = \sum_{i=1}^Z m_{s_i}, \quad M_S = -S, -(S+1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (S-1), S. \quad (\text{B.50b})$$

Cada posible par de números (L, S) define el término

$$^{2S+1}L, \quad (\text{B.51})$$

en donde L y S resultan de la suma de todos los momentos angulares de los electrones en las subcapas de la configuración electrónica. Esta suma se puede realizar calculando los valores (L, S) de cada subcapa y posteriormente sumar los valores de todas las subcapas. Nótese en particular que las subcapas llenas de cualquier configuración electrónica están representadas por los valores $L = S = 0$, por lo que las subcapas llenas no contribuyen a los términos finales que representen a la configuración electrónica salvo que todas las subcapas estén llenas. Esto es, los términos (B.51) asociados a una configuración electrónica provienen de los números cuánticos l y s de los electrones ópticamente activos que son los que se encuentran en las subcapas incompletas. L se escribe como la letra mayúscula $L = S, P, D, F\dots$ según el valor $L = 0, 1, 2, 3\dots$ y el número $2S + 1$ se define como la multiplicidad del término que puede ser igual a $1, 2, 3, \dots$ y se definen como singulete, doblete, triplete, etc.

La primera perturbación en reducir parcialmente la degeneración de $E_{\mathbf{n}_a}^{CF}$ respecto a los números L y S en la aproximación de campo central es el punto 2 de la introducción, el cual está representado por el Hamiltoniano \hat{H}'_S definido en (B.22c). \hat{H}'_S conmuta igualmente con los operadores $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z , $\hat{\mathbf{S}}^2$ y \hat{S}_z , por lo que la base de estados estacionarios $\psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z)$ es una buena base para demostrar el rompimiento en la degeneración de $E_{\mathbf{n}_a}^{CF}$ respecto a los números L y S . Esto se logra si se satisface la ecuación

$$\hat{H}'_S \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S)} \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.52})$$

en donde $E_{(L,S)}$ corresponde a la energía de perturbación del Hamiltoniano \hat{H}'_S que depende explícitamente de los números L y S . Agregando \hat{H}'_S al Hamiltoniano del campo central \hat{H}_S^{CF} , los estados estacionarios del átomo definidos por (B.48) satisfacen ahora la ecuación

$$(\hat{H}_S^{CF} + \hat{H}'_S) \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = \hat{H}_S^{1,e} \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{LS}} \psi_{\mathbf{n}_a^{LS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.53})$$

en donde $E_{\mathbf{n}_a^{LS}} = E_{\mathbf{n}_a}^{CF} + E_{(L,S)}$. Cada término (B.51) representa ahora un estado estacionario del átomo, el cual está ahora $(2L+1)(2S+1)$ veces degenerado por los números M_L y M_S . La suma sobre todos los pares (L, S) o los términos (B.51) del producto $(2L+1)(2S+1)$ es igual a la degeneración g de la configuración electrónica definida en (B.44)

$$\sum_{(L,S)} (2L+1)(2S+1) = g. \quad (\text{B.54})$$

Desde el punto de vista empírico, el término (B.51) menos energético de todos los posibles que están asociados a una configuración electrónica se determina según las primeras dos reglas de Hund:

- (Primera regla de Hund) Dada la configuración electrónica de un átomo y los posibles términos

(B.51) asociados a tal configuración, el término que representa el estado base es aquél que tiene la mayor multiplicidad del espín total S .

- (Segunda regla de Hund) Si más de un término con valores de L distintos satisfacen la primera regla de Hund, el símbolo que representa al estado base es aquél que tiene el mayor valor de L .

Estructura fina en el Acoplamiento L-S

El segundo término en eliminar parcialmente la degeneración de $E_{\mathbf{n}_a^{LS}}$ es el punto 2 de la introducción, la perturbación proveniente del acoplamiento espín-órbita de cada electrón que conforma al átomo. Esta perturbación está representada por el Hamiltoniano

$$\hat{H}_S^2 = A_{(L,S)} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (\text{B.55})$$

con $A_{(L,S)}$ una constante que depende de los números cuánticos L y S . Nótese que \hat{H}_S^2 no conmuta con los operadores \hat{L}_z y \hat{S}_z , por lo que los números cuánticos M_L y M_S no son buenos números cuánticos que formen parte de la descripción de los nuevos estados estacionarios del átomo. Los nuevos operadores que conmutan con \hat{H}_S^2 son $\hat{\mathbf{J}}$ y \hat{J}_z , los cuales conmutan igualmente con \hat{H}_S^{CF} , \hat{H}'_S , $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$. De esta forma, los nuevos estados estacionarios del átomo están etiquetados por los números cuánticos

$$\mathbf{n}_a^{FS} = (\mathbf{n}_a^{CF}, L, S, J, M_J), \quad (\text{B.56})$$

y satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$\hat{H}_S^{CF} \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57a})$$

$$\hat{H}'_S \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S)} \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57b})$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = L(L+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57c})$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = S(S+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57d})$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = J(J+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57e})$$

$$\hat{J}_z \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = \hbar M_J \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.57f})$$

en donde J y M_J son el número cuántico de momento angular total de los electrones y el número cuántico magnético de J , respectivamente, los cuales se calculan con las reglas usuales de la suma de momentos angulares

$$J = |L - S|, \dots, (L + S) - 1, (L + S), \quad (\text{B.58a})$$

$$M_J = -J, -(J - 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (J - 1), J. \quad (\text{B.58b})$$

Cada triada de números (L, S, J) define el nivel

$${}^{2S+1}L_J, \quad (\text{B.59})$$

el cual pierde la degeneración respecto a J cuando los nuevos estados estacionarios satisfacen

$$\hat{H}_S^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S,J)} \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.60})$$

en donde $E_{(L,S,J)}$ es la energía de perturbación del Hamiltoniano \hat{H}_S^2 que depende explícitamente de los números L , S y J . Agregando \hat{H}_S^2 a los Hamiltoniano \hat{H}_S^{CF} y \hat{H}_S' , los estados estacionarios definidos por (B.56) satisfacen la ecuación

$$(\hat{H}_S^{CF} + \hat{H}_S' + \hat{H}_S^2) \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{FS}} \psi_{\mathbf{n}_a^{FS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad E_{\mathbf{n}_a^{FS}} = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} + E_{(L,S)} + E_{(L,S,J)}. \quad (\text{B.61})$$

Cada nivel (B.59) representa ahora un estado estacionario del átomo $(2J + 1)$ veces degenerado por por el número cuántico M_J . La suma sobre todos los valores (L, S) y todos los valores de J de $(2J + 1)$ resulta en la degeneración g de la configuración electrónica

$$\sum_{(L,S)} \sum_{J=|L-S|}^{(L+S)} (2J + 1) = g. \quad (\text{B.62})$$

El nivel menos energético asociado a un término se determina por la tercera regla de Hund:

- (Tercera regla de Hund) Si más de un término con el mismo valor de L pero distinto valor de J satisface la primera regla de Hund, el símbolo que representa al estado base depende del número de electrones que ocupan la subcapa incompleta; si la subcapa está ocupada a la mitad o menos, el símbolo que representa el estado base es aquél con el menor valor de J . Si

la subcapa está ocupada más de la mitad, el símbolo que representa el estado base es aquél con el mayor valor de J .

Estructura hiperfina en el Acoplamiento L-S

El tercer término en eliminar parcialmente la degeneración de $E_{\mathbf{n}_{FS}}$ el punto 3 de la introducción, la perturbación proveniente de acoplamiento entre el momento angular total de los electrones con el espín del núcleo. Esta perturbación está representada por el Hamiltoniano

$$\hat{H}_S^3 = C_{(L,S,J)} (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}}), \quad (\text{B.63})$$

con $C_{(L,S,J)}$ una constante que depende de los números cuánticos L , S y J . Nótese que \hat{H}_S^3 no conmuta con \hat{J}_z , por lo que el número cuántico M_J no puede ser parte de la nueva descripción de los estados estacionarios. El nuevo operador que conmuta con \hat{H}_S^3 es el operador de momento angular total del átomo $\hat{\mathbf{F}}$, el cual conmuta igualmente con \hat{H}_S^{CF} , \hat{H}'_S , \hat{H}_S^2 , $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$ y $\hat{\mathbf{J}}^2$. Por ende, los nuevos estados estacionarios del átomo están etiquetados por los números cuánticos

$$\mathbf{n}_a^{HS} = (\mathbf{n}_a^{CF}, L, S, J, F, M_F), \quad (\text{B.64})$$

los cuales satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$\hat{H}_S^{CF} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65a})$$

$$\hat{H}'_S \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S)} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65b})$$

$$\hat{H}_S^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S,J)} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65c})$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = L(L+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65d})$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = S(S+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65e})$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = J(J+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65f})$$

$$\hat{\mathbf{F}}^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = F(F+1) \hbar^2 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65g})$$

$$\hat{F}_z \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = M_F \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.65h})$$

en donde F y M_F son el número cuántico de momento angular total del átomo y el número cuántico magnético de F , respectivamente, los cuales se calculan con las reglas usuales de los momentos angulares

$$F = |J - I|, \dots, (J + I) - 1, (J + I), \quad (\text{B.66a})$$

$$M_F = -F, -(F - 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (F - 1), F. \quad (\text{B.66b})$$

En la estructura hiperfina, los nuevos estados estacionarios del átomo satisfacen la ecuación

$$\hat{H}_S^3 \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{(L,S,J,F)} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad (\text{B.67})$$

en donde $E_{(L,S,J,F)}$ es la energía de perturbación del Hamiltoniano \hat{H}_S^3 que depende explícitamente de los números L , S , J y F . Agregando \hat{H}_S^3 a los Hamiltonianos \hat{H}_S^{CF} , \hat{H}_S' y \hat{H}_S^2 , los estados estacionarios definidos por (B.64) satisfacen la ecuación

$$(\hat{H}_S^{CF} + \hat{H}_S' + \hat{H}_S^2 + \hat{H}_S^3) \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z) = E_{\mathbf{n}_a^{HS}} \psi_{\mathbf{n}_a^{HS}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_Z), \quad E_{\mathbf{n}_a^{HS}} = E_{\mathbf{n}_a^{CF}} + E_{(L,S)} + E_{(L,S,J)} + E_{(L,S,J,F)}. \quad (\text{B.68})$$

Cada cuarteta de números (L, S, J, F) está $(2F + 1)$ veces degenerada por el número cuántico magnético M_F , en donde la suma sobre todos los valores de F de $(2F + 1)$ resulta en la degeneración g de la configuración electrónica

$$\sum_{(L,S)} \sum_{J=|L-S|}^{(L+S)} \sum_{F=|J-I|}^{(J+I)} (2F + 1) = g. \quad (\text{B.69})$$

B.2.5. Reglas de Selección

Las transiciones electrónicas entre los estados $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$ están completamente determinadas por los números complejos $D_{\mathbf{k}\lambda ij}$ y $D_{\mathbf{k}\lambda ij}^*$, los cuales son directamente proporcionales a los productos punto de la forma $(\epsilon_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij})$ y $(\epsilon_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}^*)$ que modelan la emisión y absorción de un fotón, respectivamente. La descomposición de dicho producto punto en términos de sus componentes esféricas proporciona las condiciones necesarias que deben satisfacer los números cuánticos \mathbf{n}_a^i ($i = CF, LS, FS, HS$) y $\mathbf{n}_a^{i'}$ ($i' = CF', LS', FS', HS'$) que definen a los estados estacionarios no degenerados del átomo $|i\rangle = |\mathbf{n}_a^i\rangle$ y $|j\rangle = |\mathbf{n}_a^{i'}\rangle$, respectivamente, para que ocurran transiciones electrónicas dipolares entre los dos estados. Definiendo al eje de cuantización del átomo en el espacio real paralelamente a la

dirección de propagación principal \hat{k} , se introduce la base esférica (B.6) de la sección B.1.2 respecto a la cual se descompone cualquier vector \mathbf{x} como

$$x^{+1} = (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{+1*}), \quad x^0 = (\mathbf{x} \cdot \hat{k}), \quad x^{-1} = (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}}^{-1*}). \quad (\text{B.70})$$

De esta forma, los productos punto $(\epsilon_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij})$ y $(\epsilon_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}^*)$ se expresan en términos de la base esférica como

$$(\epsilon_\lambda^* \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}) = \sum_{q=0,\pm 1} \epsilon_\lambda^{*q} \hat{D}_{ij}^q, \quad (\text{B.71a})$$

$$(\epsilon_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{ij}^*) = \sum_{q=0,\pm 1} \epsilon_\lambda^q \hat{D}_{ij}^{q*}. \quad (\text{B.71b})$$

que en este caso particular, $\epsilon_\lambda^0 = \epsilon_\lambda^{*0} = 0$. Con la descomposición del operador de dipolo eléctrico respecto la base esférica se estudia la transmisión de momento angular entre el átomo y los fotones que se absorben y/o emiten en las transiciones de dipolo eléctrico. En el acoplamiento L-S, el elemento de matriz \hat{D}_{ij}^q está dado por

$$\hat{D}_{ij}^q = \left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, S, M_L, M_S \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', S', M_{L'}, M_{S'} \right\rangle = \delta_{S,S'} \delta_{M_S, M_{S'}} \left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, M_L \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', M_{L'} \right\rangle \quad (\text{B.72})$$

en donde las deltas de Dirac $\delta_{S,S'}$ y $\delta_{M_S, M_{S'}}$ resultan de que el operador de dipolo eléctrico no actúa sobre los estados de espín del electrón. El elemento de matriz resultante se descompone utilizando el teorema de Wigner-Eckart [21, 47]

$$\left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, M_L \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', M_{L'} \right\rangle \propto \langle L' 1 M_{L'} q | L M_L \rangle = C_{M_{L'} q M_L}^{L' 1 L}, \quad (\text{B.73})$$

en donde $C_{M_{L'} q M_L}^{L' 1 L}$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan distinto de cero salvo en los casos

$$|L' - 1| \leq L \leq L' + 1, \quad L + L' \geq 1 \quad \implies \quad \Delta L = 0, \pm 1 \text{ (excepto } L = L' = 0) \quad (\text{B.74a})$$

$$M_{L'} + q = M_L \quad (q = 0, \pm 1) \quad \implies \quad \Delta M_L = 0, \pm 1. \quad (\text{B.74b})$$

Las condiciones (B.74) se definen como las reglas de selección estándar en las transiciones de dipolo eléctrico según el acoplamiento L-S. Nótese que el número 1 que aparece en la regla (B.74a) corresponde al grado k del tensor que realiza la transición entre los estados, en este caso siendo un operador vectorial ($k = 1$). El número q corresponde a la componente esférica del operador de dipolo

eléctrico que actúa en la transición; la regla (B.74b) se interpreta como el cambio en la proyección del momento angular M_L según la polarización de la emisión y/o absorción del respectivo fotón.

Según lo presentado en la sección B.1.2, la emisión de un fotón con polarización circular derecha/izquierda en la transición $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ es directamente proporcional al producto $\epsilon_\lambda^{+1*} \hat{D}_{ij}^{+1} / \epsilon_\lambda^{-1*} \hat{D}_{ij}^{-1}$ en donde el operador de dipolo eléctrico aumenta/reduce una unidad la componente de cuantizada del momento angular orbital (véase la fig. B.3). Para el caso de la absorción de fotones en la transición $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$, el término $\epsilon_\lambda^{+1} \hat{D}_{ij}^{+1*} / \epsilon_\lambda^{-1} \hat{D}_{ij}^{-1*}$ es directamente proporcional a la absorción de un fotón con polarización circular izquierda/derecha que aumenta/reduce en una unidad la componente cuantizada del momento angular orbital. El caso particular $q = 0$ significa que la emisión y/o absorción de luz polarizada paralelamente

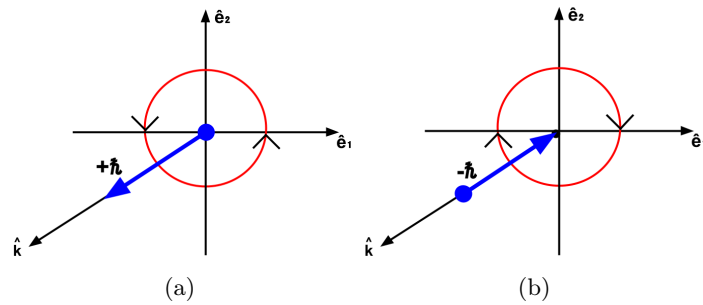


Figura B.3: Relación entre la polarización circular de los modos del campo de radiación y el espín del fotón. Figura (a): Los fotones con polarización circular izquierda tienen la componente magnética del espín paralela al vector de propagación \hat{k} con el valor $+\hbar$. Figura (b): Los fotones con polarización circular derecha tienen la componente magnética del espín antiparalela al vector de propagación \hat{k} con el valor $-\hbar$.

Nótese que las reglas de selección no especifican los números cuánticos principales que deben satisfacer los estados iniciales y finales para que ocurran transiciones electrónicas; estos valores pueden ser arbitrarios, ya que las transiciones ocurren dentro de la misma capa o entre capas distintas. En el caso de interés cuando solo hay un electrón ópticamente activo, el número cuántico L se reduce al valor del número l de la subcapa del átomo en donde se encuentre el electrón. En este caso, la regla (B.74a) se reduce a

$$\Delta l = \pm 1, \quad (\text{B.75})$$

en donde el caso $\Delta l = 0$ no es válido debido a que la paridad entre los dos estados debe ser distinta cuando se tratan transiciones de dipolo eléctrico (regla de Laporte).

Con la exposición anterior se generalizan las correspondientes reglas de selección para la estructura fina e hiperfina de los átomos; en la estructura fina el elemento de matriz \hat{D}_{ij}^q está dado por

$$\hat{D}_{ij}^q = \left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, S, J, M_J \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', S', J', M_{J'} \right\rangle = \delta_{S,S'} \left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, J, M_J \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', J', M_{J'} \right\rangle, \quad (\text{B.76})$$

el cual se reduce según el teorema de Wigner-Eckart en términos de J y M_J análogamente a (B.73)

$$\left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, J, M_J \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', J', M_{J'} \right\rangle \propto \langle J' 1 M_{J'} q | J M_J \rangle = C_{M_{J'} q M_J}^{J' 1 J}, \quad (\text{B.77})$$

en donde el coeficiente de Clebsch-Gordan es distinto de cero salvo en los casos

$$|J' - 1| \leq J \leq J' + 1, \quad J + J' \geq 1 \quad \implies \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto } J = J' = 0) \quad (\text{B.78a})$$

$$M_{J'} + q = M_J \quad (q = 0, \pm 1) \quad \implies \quad \Delta M_J = 0, \pm 1, \quad (\text{B.78b})$$

válidas igualmente en el caso de un electrón ópticamente activo.

En la estructura hiperfina, el elemento de matriz \hat{D}_{ij}^q está dado por

$$\hat{D}_{ij}^q = \left\langle \mathbf{n}_a^{CF}, L, S, J, F, M_F \left| \hat{D}^q \right| \mathbf{n}_a^{CF'}, L', S', J', F', M_{F'} \right\rangle \propto \langle F' 1 M_{F'} q | F M_F \rangle = C_{M_{F'} q M_F}^{F' 1 F}, \quad (\text{B.79})$$

en donde el coeficiente de Clebsch-Gordan es distinto de cero salvo en los casos

$$|F' - 1| \leq F \leq F' + 1, \quad F + F' \geq 1 \quad \implies \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto } F = F' = 0) \quad (\text{B.80a})$$

$$M_{F'} + q = M_F \quad (q = 0, \pm 1) \quad \implies \quad \Delta M_F = 0, \pm 1, \quad (\text{B.80b})$$

válidas igualmente en el caso de un electrón ópticamente activo. En resumen, las condiciones (B.74), (B.78) y (B.80) son las reglas que deben satisfacer los estados estacionarios del átomo en las transiciones electrónicas de los electrones dipolares que involucren la emisión o absorción de un solo fotón. Con estas reglas se seleccionan los estados que componen al átomo de N niveles, según la corrección que se utilice en la descripción del átomo.

Apéndice C

Saltos cuánticos

C.1. Átomo de dos Niveles

C.1.1. El Conmutador $[\hat{A}^\pm(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)]$

En esta sección se desarrollan los distintos casos para t y s en los cuales se evalúa el conmutador (3.55).

1. $\tau_g \ll t_1 - t_2$. La función de memoria está centrada fuera del intervalo de integración y su ancho temporal τ_g es mucho menor que la distancia temporal entre t_1 y t_2 . La integral es cero para $t_0 \leq s \leq t_2$

$$[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] = - \int_{t_0}^{t_2} ds g(t_1 - s) [\hat{\sigma}_{12}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] = 0.$$

2. $t_1 - t_2 \lesssim \tau_g$. La función $g(t_1 - s)$ está centrada fuera del intervalo de integración pero no es cero dentro de éste. El valor máximo de $g(t_1 - s)$ dentro del intervalo se alcanza en $s = t_2$, por lo que se aproxima el operador $\hat{\sigma}_{12}(s)$ por

$$\hat{\sigma}_{12}(s) \approx e^{-i\omega_{21}(s-t_2)} \hat{\sigma}_{12}(t_2),$$

y el conmutador cambia a la expresión

$$[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] = -[\hat{\sigma}_{12}(t_2), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] \int_{t_0}^{t_2} ds g(t_1 - s) e^{-i\omega_{21}(s-t_2)}.$$

Haciendo el cambio de variable $\tau = t_1 - s$ y notando que $t_1 - t_2 \approx 0$ en comparación con $\tau_g \ll t_1 - t_0$, se aproxima la integral por

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2 \int_{t_0}^{t_2} ds e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t_1-s)} e^{-i\omega_{21}(s-t_2)} \approx e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} \left(\int_0^\infty d\tau f(\tau) \right) = e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21} \right),$$

y el conmutador resulta en la expresión

$$\left[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = -e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21} \right) [\hat{\sigma}_{12}(t_2), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)].$$

3. $t_1 = t_2 = t$. La función de memoria está centrada en el límite superior del intervalo de integración y $t_1 - t_2 = 0$. El resultado del punto 2. anterior se repite con esta modificación

$$\left[\hat{A}^+(t), \hat{\sigma}_{ij}(t) \right] = - \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21} \right) [\hat{\sigma}_{12}(t), \hat{\sigma}_{ij}(t)].$$

4. $t_2 - t_1 \lesssim \tau_g$. La función de memoria está centrada ahora dentro del intervalo de integración. Se repite el resultado del punto 2. pero intercambiando el tiempo t_2 del operador $\hat{\sigma}_{12}$ por t_1

$$\left[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = -e^{-i\omega_{21}(t_1-t_2)} \left(\frac{\Gamma}{2} - i\delta\omega_{21} \right) [\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)].$$

5. $\tau_g \ll t_2 - t_1$. La función de memoria es cero dentro del intervalo de integración salvo por la región $|t_1 - s| \lesssim \tau_g$ para $t_0 \leq s \leq t_2$. Haciendo el cambio de variable y suponiendo que $\tau_g \ll t_1 - t_0$ se aproxima la integral por

$$- \int_{t_0}^{t_2} ds g(t_1 - s) [\hat{\sigma}_{12}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] \approx -[\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] \left(\int_{-\infty}^\infty d\tau f(\tau) \right) = -\Gamma [\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)],$$

con la misma aproximación del operador atómico ocupada en el punto 2. Esto resulta en

$$\left[\hat{A}^+(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2) \right] = -\Gamma [\hat{\sigma}_{12}(t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)],$$

y se concluyen los cinco casos que se presentan en (3.56).

C.1.2. Operadores $\hat{\mathbf{A}}_S^{(\pm)}(\mathbf{r}, t)$

En esta sección se desarrollan los términos del campo de radiación (3.82) relacionados con la transición atómica $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ y se demuestran las expresiones (3.83). Sustituyendo el valor de $D_{\mathbf{k}\lambda 12}^*$ definido en (3.2b), nótese que la suma sobre las componentes del vector de polarización λ se puede reescribir como

$$\sum_{\lambda=1,2} (\boldsymbol{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\mathbf{D}}_{12}^*) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* = \sum_{\lambda=1,2} (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^*) \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^* = [\hat{\mathbf{D}}_{12} - (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}) \hat{k}], \quad (\text{C.1})$$

en donde los vectores $\{\boldsymbol{\epsilon}_1, \boldsymbol{\epsilon}_2, \hat{k}\}$ forman una base ortonormal, con \hat{k} el vector de propagación principal unitario. Aplicando el límite (2.36) para transformar la suma discreta sobre los vectores de propagación \mathbf{k} en la integral sobre el continuo de vectores de propagación $d\mathbf{k}$ y susituyendo los coeficientes A_k definidos en (3.82) se obtiene

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\omega_{21}}{(2\pi)^2} \right) \int_{t_0}^t ds \hat{\sigma}_{21}(s) e^{i\omega(t-s)} \int d\mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}''}}{k} [\hat{\mathbf{D}}_{12} - (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}) \hat{k}], \quad \mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{R}. \quad (\text{C.2})$$

La integral sobre los vectores de propagación

$$\int d\mathbf{k} \frac{1}{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}''} [\hat{\mathbf{D}}_{12} - (\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}) \hat{k}], \quad (\text{C.3})$$

se calcula parametrizando el espacio recíproco de los vectores \mathbf{k} en términos de las coordenadas esféricas

$$\mathbf{k} = k\hat{k} = k(\sin\theta \cos\phi \hat{k}_x + \sin\theta \sin\phi \hat{k}_y + \cos\theta \hat{k}_z), \quad k \in [0, k_{DE}), \quad \theta \in [0, \pi], \quad \phi \in [0, 2\pi], \quad (\text{C.4a})$$

$$d\mathbf{k} = dk d\Omega_{\mathbf{k}} = k^2 \sin\theta dk d\theta d\phi. \quad (\text{C.4b})$$

Al ser $\hat{\mathbf{D}}_{12}$ un vector constante, el primer término en (C.3) se reduce a la expresión

$$\hat{\mathbf{D}}_{12} \int dk \frac{1}{k} \int d\Omega_{\mathbf{k}} e^{-ikr'' \cos\theta} = \hat{\mathbf{D}}_{12} \int dk k \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{-ikr'' \cos\theta},$$

en donde se alinea \mathbf{r}'' paralelamente al eje \hat{k}_z y $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'' = kr'' \cos\theta$. La integral sobre el ángulo ϕ se reduce a 2π . La integral sobre el ángulo θ es igual a la función

$$\int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{-ikr'' \cos\theta} = \frac{1}{ikr''} e^{-ikr'' \cos\theta} \Big|_0^\pi = 2 \frac{\sin(kr'')}{kr''}.$$

Con estos dos resultados se reescribe el primer término de (C.3) como

$$\int d\mathbf{k} \frac{1}{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}''} \hat{\mathbf{D}}_{12} = (2\pi) \hat{\mathbf{D}}_{12} \int dk \left(2 \frac{\sin(kr'')}{r''} \right). \quad (\text{C.5})$$

Para el segundo término de (C.3) nótese que los vectores $\hat{\mathbf{D}}_{12}$ y \hat{k} se pueden descomponer como

$$\hat{\mathbf{D}}_{12} = \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x \hat{k}_x + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y \hat{k}_y + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z \hat{k}_z,$$

$$\hat{k} = k_x \hat{k}_x + k_y \hat{k}_y + k_z \hat{k}_z = \sin \theta \cos \phi \hat{k}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{k}_y + \cos \theta \hat{k}_z,$$

y el producto $\left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}\right) \hat{k}$ se descompone en los términos

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}\right) \hat{k} = & \left[\left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x k_x^2 + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y k_x k_y + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z k_x k_z \right] \hat{k}_x \\ & + \left[\left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x k_y k_x + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y k_y^2 + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z k_y k_z \right] \hat{k}_y + \left[\left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x k_z k_x + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y k_z k_y + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z k_z^2 \right] \hat{k}_z. \end{aligned}$$

La integración de los términos cruzados $k_i k_j$ con $i \neq j$ respecto al ángulo ϕ es igual a cero. Los términos distintos de cero se obtienen de las integrales de

$$\left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}\right) \hat{k} = \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x k_x^2 \hat{k}_x + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y k_y^2 \hat{k}_y + \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z k_z^2 \hat{k}_z.$$

Notando que

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos^2 \phi = \int_0^{2\pi} d\phi \sin^2 \phi = \pi,$$

solo es necesario resolver las integrales respecto al ángulo θ . Estas integrales se reducen a las funciones

$$\int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta e^{-ikr'' \cos \theta} = \frac{4}{(kr'')^2} \cos kr'' + \frac{4}{(kr'')^3} \sin kr'',$$

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta e^{-ikr'' \cos \theta} = \frac{2}{kr''} \sin kr'' + \frac{4}{(kr'')^2} \cos kr'' - \frac{4}{(kr'')^3} \sin kr''.$$

Con estos resultados se obtiene la segunda integral de (C.3)

$$\begin{aligned} - \int d\mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}''}}{k} \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{k}\right) \hat{k} = & -2\pi \left\{ \int dk \left[\left(\frac{2}{kr''^2}\right) \cos kr'' + \left(\frac{2}{k^2 r''^3}\right) \sin kr'' \right] \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_x \hat{k}_x \right. \\ & + \int dk \left[\left(\frac{2}{kr''^2}\right) \cos kr'' + \left(\frac{2}{k^2 r''^3}\right) \sin kr'' \right] \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_y \hat{k}_y \\ & \left. + \int dk \left[\left(\frac{2}{r''}\right) \sin kr'' + \left(\frac{4}{kr''^2}\right) \cos kr'' - \left(\frac{4}{k^2 r''^3}\right) \sin kr'' \right] \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z \hat{k}_z \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Conservando únicamente los términos proporcionales a $1/r''$ válidos en la zona de radiación se obtiene la integral

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) &= \left(\frac{\omega_{21}}{2\pi}\right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12} - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}\right)_z \hat{k}_z \right] \int_{t_0}^t ds \hat{\sigma}_{21}(s) \int dk \left(2 \sin kr'' e^{i\omega(t-s)}\right), \\
 &= \left(\frac{\omega_{21}}{2\pi}\right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12} - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{r}}''\right) \hat{\mathbf{r}}'' \right] \int_{t_0}^t ds \hat{\sigma}_{21}(s) \int dk \left(2 \sin kr'' e^{i\omega(t-s)}\right).
 \end{aligned} \tag{C.7}$$

El integrando respecto a k se descompone en el potencial retardado (proporcional a $t - r''/c$) y el potencial adelantado (proporcional a $t + r''/c$) usando la relación de dispersión $\omega = ck$

$$2 \sin kr'' e^{i\omega(t-s)} = i \left[e^{i\omega[(t-r'')/c]-s} - e^{i\omega[(t+r'')/c]-s} \right],$$

y se escoge el potencial retardado para conservar el principio de causalidad

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = i \left(\frac{\omega_{21}}{2\pi c}\right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12} - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{r}}''\right) \hat{\mathbf{r}}'' \right] \int_{t_0}^t ds \hat{\sigma}_{21}(s) F(s, t_r), \quad F(s, t_r) = \int_0^{\omega_{DE}} d\omega e^{-i\omega(s-t_r)}, \tag{C.8}$$

en donde $F(s, t_r)$ es la integral sobre las frecuencias del campo. Nótese que esta función es la superposición de modos del campo análogamente a la función de memoria $g(\tau)$ de los operadores atómicos, por lo que el ancho temporal τ_g define igualmente el ancho de la función $F(s, t_r)$. Para analizar esta integral, primero se realiza el cambio de variable $\tau = s - t_r$

$$\int_{-(t_r-t_0)}^{(t-t_r)} d\tau \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) F(t_r + \tau, t_r). \tag{C.9}$$

Supóngase que se observa la dinámica del campo en la escala temporal $\tau_M \gg \tau_g$ y que el tiempo retardado t_r satisface $t_0 < t_r < t$; a esta escala el átomo evoluciona lentamente de la forma

$$\hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \approx \hat{\sigma}_{21}(t_r) e^{i\omega_{21}\tau}, \tag{C.10}$$

según el análisis expuesto en la sección 3.3.2, y la integral se aproxima como

$$\begin{aligned}
 \int_{-(t_r-t_0)}^{(t-t_r)} d\tau \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) F(t_r + \tau, t_r) &\approx \hat{\sigma}_{21}(t_r) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau} \\
 &= \hat{\sigma}_{21}(t_r) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i(\omega-\omega_{21})\tau} \\
 &= 2\pi \hat{\sigma}_{21}(t_r) \int_0^{\omega_{DE}} d\omega \delta(\omega - \omega_{21}) \\
 &= 2\pi \hat{\sigma}_{21}(t_r).
 \end{aligned} \tag{C.11}$$

De forma operacional, se puede definir

$$F(s, t_r) = 2\pi\delta(s - t_r), \quad (\text{C.12})$$

y se debe aplicar únicamente bajo el contexto de la aproximación markoviana y de la evolución lenta del átomo en la escala temporal de observación, como el descrito previamente. Sustituyendo los resultados anteriores en (C.8) se obtiene el resultado deseado

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) = i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')\hat{\sigma}_{21}(t_r), \quad t_0 < t_r < t, \quad (\text{C.13a})$$

$$\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') = \left(\frac{\omega_{21}}{c}\right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12} - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{r}}'' \right) \hat{\mathbf{r}}'' \right], \quad (\text{C.13b})$$

$$\hat{\mathbf{A}}_S^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \left[\hat{\mathbf{A}}_S^{(-)}(\mathbf{r}, t) \right]^\dagger = -i \left(\frac{\omega_{21}}{c} \right) \frac{1}{r''} \left[\hat{\mathbf{D}}_{12}^* - \left(\hat{\mathbf{D}}_{12}^* \cdot \hat{\mathbf{r}}'' \right) \hat{\mathbf{r}}'' \right] \hat{\sigma}_{12}(t_r). \quad (\text{C.13c})$$

C.1.3. Función de Correlación temporal de segundo Orden $G^{(2)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t + \tau)$

En esta sección se desarrolla la función de correlación (3.95) de la sección 3.3.4. Para simplificar la notación se definen $1 = (\mathbf{r}, t)$, $2 = (\mathbf{r}, t + \tau)$ y $t_r = t - r''/c$ el tiempo retardado. Los términos resaltados en **amarillo** se vuelven cero por la aplicación de los operadores $\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}$ y $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}$ en los extremos derecho e izquierdo, respectivamente. En este caso particular G_1 , G_2 y G_3 se reducen a cero.

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = G_1 + G_2 + G_3 + G_4, \quad (\text{C.14a})$$

$$\begin{aligned} G_1 &= \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle \\ &+ \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.14b})$$

$$\begin{aligned} G_2 &= \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle \\ &+ \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.14c})$$

$$\begin{aligned} G_3 &= \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle \\ &+ \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.14d})$$

$$\begin{aligned}
 G_4 &= \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle \\
 &+ \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle + \left\langle \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\mu}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{S\lambda}^{(+)}(1) \right\rangle \\
 &= G_4^1 + G_4^2 + G_4^3 + G_4^4,
 \end{aligned} \tag{C.14e}$$

$$G_4^1 = |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \tag{C.14f}$$

$$G_4^2 = -i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}'') \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \tag{C.14g}$$

$$G_4^3 = i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}'') \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle, \tag{C.14h}$$

$$G_4^4 = |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'')|^4 \left\langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \right\rangle. \tag{C.14i}$$

C.2. Átomo de tres Niveles

C.2.1. Ecuaciones de Movimiento del Efecto Cascada

Se utilizan los resultados obtenidos en las secciones 3.2 y 3.3 correspondientes al átomo de dos niveles y se generalizan al átomo de tres niveles en forma de un sistema cascada, haciendo énfasis en los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{33}(t)$ y $\hat{\sigma}_{22}(t)$. El Hamiltoniano del sistema cerrado está dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \tag{C.15a}$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_A, \quad \hat{H}_S = E_3 \hat{\sigma}_{33} + E_2 \hat{\sigma}_{22} + E_1 \hat{\sigma}_{11}, \quad \hat{H}_A = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_k \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{\hat{I}}{2} \right], \tag{C.15b}$$

$$\hat{W} = i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{12} - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right) + i\hbar \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{\sigma}_{23} - D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \right). \tag{C.15c}$$

De esta forma, las ecuaciones de movimiento de los operadores atómicos están dadas por

$$\dot{\hat{\sigma}}_{33}(t) = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{23}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \right], \tag{C.16a}$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) = - \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left[D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{12}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \right] + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left[D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{23}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \right], \quad (\text{C.16b})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) = -\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) - \dot{\hat{\sigma}}_{33}(t), \quad (\text{C.16c})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21} \hat{\sigma}_{12}(t) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{13}(t), \quad (\text{C.16d})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{23}(t) = -i\omega_{32} \hat{\sigma}_{23}(t) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* [\hat{\sigma}_{33}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)] \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) - \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \hat{\sigma}_{13}(t), \quad (\text{C.16e})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{13}(t) = -i\omega_{31} \hat{\sigma}_{13}(t) + \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{23}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) - \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \quad (\text{C.16f})$$

y las ecuaciones de movimiento de los operadores de creación y aniquilación están dados por

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \hat{\sigma}_{12}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23} \hat{\sigma}_{23}(t), \quad (\text{C.17a})$$

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \hat{\sigma}_{21}(t) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \hat{\sigma}_{32}(t). \quad (\text{C.17b})$$

Las ecuaciones (C.16) muestran el acoplamiento no-lineal en la evolución del sistema completo átomo y radiación; estas expresiones se pueden reducir en términos únicamente de los operadores atómicos resolviendo los operadores de creación y aniquilación del campo

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = e^{-i\omega_k(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0) + D_{\mathbf{k}\lambda 12} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{12}(s) + D_{\mathbf{k}\lambda 23} \int_{t_0}^t ds e^{-i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{23}(s), \quad (\text{C.18a})$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) = e^{i\omega_k(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0) + D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{21}(s) + D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \int_{t_0}^t ds e^{i\omega_k(t-s)} \hat{\sigma}_{32}(s), \quad (\text{C.18b})$$

y sustituyendo las soluciones anteriores en las ecuaciones de los operadores atómicos, resultando en

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{33}(t) &= \hat{L}_{33}(t) - \int_{t_0}^t ds g_1(t-s) \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{\sigma}_{23}(s) - \int_{t_0}^t ds g_1^*(t-s) \hat{\sigma}_{32}(s) \hat{\sigma}_{23}(t) \\ &\quad - \int_{t_0}^t ds g_2(t-s) \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) - \int_{t_0}^t ds g_2^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{23}(t), \end{aligned} \quad (\text{C.19a})$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) &= \hat{L}_{22}(t) - \int_{t_0}^t ds g_3(t-s) \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) - \int_{t_0}^t ds g_3^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{12}(t) - \int_{t_0}^t ds g_4(t-s) \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{\sigma}_{23}(s) \\ &\quad - \int_{t_0}^t ds g_4^*(t-s) \hat{\sigma}_{32}(s) \hat{\sigma}_{12}(t) + \int_{t_0}^t ds g_1(t-s) \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{\sigma}_{23}(s) + \int_{t_0}^t ds g_1^*(t-s) \hat{\sigma}_{32}(s) \hat{\sigma}_{23}(t) \\ &\quad + \int_{t_0}^t ds g_2(t-s) \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) + \int_{t_0}^t ds g_2^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{23}(t), \end{aligned} \quad (\text{C.19b})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) = -\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) - \dot{\hat{\sigma}}_{33}(t), \quad (\text{C.19c})$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) &= -i\omega_{21} \hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t) + \int_{t_0}^t ds g_3(t-s) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{12}(s) \\ &\quad + \int_{t_0}^t ds g_4(t-s) [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)] \hat{\sigma}_{23}(s) + \int_{t_0}^t ds g_2^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{13}(t) + \int_{t_0}^t ds g_1^*(t-s) \hat{\sigma}_{32}(s) \hat{\sigma}_{13}(t), \end{aligned} \quad (\text{C.19d})$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{23}(t) &= -i\omega_{32} \hat{\sigma}_{23}(t) + \hat{L}_{23}(t) + \int_{t_0}^t ds g_2(t-s) [\hat{\sigma}_{33}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)] \hat{\sigma}_{12}(s) \\ &\quad + \int_{t_0}^t ds g_1(t-s) [\hat{\sigma}_{33}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)] \hat{\sigma}_{23}(s) - \int_{t_0}^t ds g_3^*(t-s) \hat{\sigma}_{21}(s) \hat{\sigma}_{13}(t) - \int_{t_0}^t ds g_4^*(t-s) \hat{\sigma}_{32}(s) \hat{\sigma}_{13}(t), \end{aligned} \quad (\text{C.19e})$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\sigma}}_{13}(t) &= -i\omega_{31} \hat{\sigma}_{13}(t) + \hat{L}_{13}(t) + \int_{t_0}^t ds g_3(t-s) \hat{\sigma}_{23}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) \\ &\quad + \int_{t_0}^t ds g_4(t-s) \hat{\sigma}_{23}(t) \hat{\sigma}_{23}(s) - \int_{t_0}^t ds g_2(t-s) \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{\sigma}_{12}(s) - \int_{t_0}^t ds g_1(t-s) \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{\sigma}_{23}(s), \end{aligned} \quad (\text{C.19f})$$

en donde se definen los operadores $\hat{L}_{ij}(t)$ (véase la sección C.2.4)

$$\hat{L}_{33}(t) = -\hat{\sigma}_{32}(t) \hat{A}_1^+(t) - \hat{A}_1^-(t) \hat{\sigma}_{23}(t), \quad (\text{C.20a})$$

$$\hat{L}_{22}(t) = -\hat{A}_2^-(t)\hat{\sigma}_{12}(t) - \hat{\sigma}_{21}(t)\hat{A}_2^+(t) + \hat{\sigma}_{32}(t)\hat{A}_1^+(t) + \hat{A}_1^-(t)\hat{\sigma}_{23}(t), \quad (\text{C.20b})$$

$$\hat{L}_{12}(t) = [\hat{\sigma}_{22}(t) - \hat{\sigma}_{11}(t)]\hat{A}_2^\dagger(t) + \hat{A}_1^-(t)\hat{\sigma}_{13}(t), \quad (\text{C.20c})$$

$$\hat{L}_{23}(t) = [\hat{\sigma}_{33}(t) - \hat{\sigma}_{22}(t)]\hat{A}_1^\dagger(t) - \hat{A}_2^-(t)\hat{\sigma}_{13}(t), \quad (\text{C.20d})$$

$$\hat{L}_{13}(t) = \hat{\sigma}_{23}(t)\hat{A}_2^\dagger(t) - \hat{\sigma}_{12}(t)\hat{A}_1^\dagger(t), \quad (\text{C.20e})$$

los operadores libres

$$\hat{A}_1^-(t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23} e^{i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0), \quad \hat{A}_1^+(t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \quad (\text{C.21a})$$

$$\hat{A}_2^-(t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12} e^{i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0), \quad \hat{A}_2^+(t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t_0), \quad (\text{C.21b})$$

y las funciones de memoria

$$g_1(t-s) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 23}|^2 e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} = \left[A_1^+(t), \hat{A}_1^-(s) \right], \quad (\text{C.22a})$$

$$g_2(t-s) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* D_{\mathbf{k}\lambda 12} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} = \left[A_1^+(t), \hat{A}_2^-(s) \right], \quad (\text{C.22b})$$

$$g_3(t-s) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} |D_{\mathbf{k}\lambda 12}|^2 e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} = \left[A_2^+(t), \hat{A}_2^-(s) \right] \quad (\text{C.22c})$$

$$g_4(t-s) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* D_{\mathbf{k}\lambda 23} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-s)} = \left[A_2^+(t), \hat{A}_1^-(s) \right]. \quad (\text{C.22d})$$

La principal diferencia con el átomo de dos niveles son las cuatro funciones de memoria de los operadores atómicos, en comparación con la función $g(t-s)$ definida en (3.44). Las frecuencias de interés en este caso son ω_{32} y ω_{21} , distintas entre sí, pero mucho menores que la frecuencia ω_{DE} . Definiendo τ_L como el ancho temporal de la familia de funciones $g_i(\tau)$ ($i = 1, 2, 3, 4$), es válido suponer que $\tau_L \simeq \omega_{DE}^{-1}$ por la desigualdad $\omega_{21}, \omega_{32} \ll \omega_{DE}$. Bajo la aproximación markoviana se estudia la dinámica del átomo en la escala $\tau_M \gg \tau_L$, por lo que las ecuaciones de movimiento (C.19)

se aproximan análogamente a las ecuaciones de la sección 3.3.2 como

$$\dot{\hat{\sigma}}_{33}(t) = \hat{L}_{33}(t) - \Gamma_{23}\hat{\sigma}_{33}(t), \quad (\text{C.23a})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) = \hat{L}_{22}(t) - \Gamma_{12}\hat{\sigma}_{22}(t) + \Gamma_{23}\hat{\sigma}_{33}(t). \quad (\text{C.23b})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{11}(t) = -\dot{\hat{\sigma}}_{22}(t) - \dot{\hat{\sigma}}_{33}(t), \quad (\text{C.23c})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{12}(t) = -i\omega_{21}\hat{\sigma}_{12}(t) + \hat{L}_{12}(t) - \left(\frac{\Gamma_{12}}{2} - i\delta\omega_{21}\right)\hat{\sigma}_{12}(t) + [\Gamma_{1223}^* + \Gamma_{2312}]\hat{\sigma}_{23}(t), \quad (\text{C.23d})$$

$$\Gamma_{1223}^* = \int_0^\infty d\tau g_4(\tau)e^{i\omega_{32}\tau}, \quad \Gamma_{2312} = \int_0^\infty d\tau g_2^*(\tau)e^{-i\omega_{32}\tau},$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{23}(t) = -i\omega_{32}\hat{\sigma}_{23}(t) + \hat{L}_{23}(t) + \left(-\frac{\Gamma_T}{2} + i\delta\Omega\right)\hat{\sigma}_{23}(t), \quad \Gamma_T = \Gamma_{23} + \Gamma_{12}, \quad \delta\Omega = \delta\omega_{32} - \delta\omega_{21}, \quad (\text{C.23e})$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_{13}(t) = -i\omega_{31}\hat{\sigma}_{13}(t) + \hat{L}_{13}(t) - \left(\frac{\Gamma_{23}}{2} - i\delta\omega_{32}\right)\hat{\sigma}_{13}(t). \quad (\text{C.23f})$$

De las ecuaciones anteriores se obtienen las respectivas ecuaciones de los valores esperados de los operadores atómicos notando que, cuando el estado inicial del campo de radiación es el vacío, los valores esperados $\langle \hat{L}_{ij}(t) \rangle$ de los operadores definidos en (C.20) se reducen a cero al aplicar los operadores (C.21) en los respectivos extremos

$$\langle \hat{L}_{ij}(t) \rangle = 0, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{C.24})$$

C.2.2. Función de Correlación temporal de segundo Orden $G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau)$

En esta sección se desarrolla la función de correlación (3.117) de la sección 3.4.2. Para simplificar la notación se definen $1 \equiv (\mathbf{r}_1, t)$, $2 \equiv (\mathbf{r}_2, t + \tau)$ y $t_r = t - r''/c$ como el tiempo retardado. Los términos resaltados en **amarillo** se vuelven cero por la aplicación de los operadores $\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}$ y $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}$ en los extremos derecho e izquierdo, respectivamente. En este caso particular G_1 , G_2 y G_3 se reducen a cero. Los términos resaltados en **rojo** son cero por el producto de operadores $\hat{\sigma}_{ij}(t_r + \tau)\hat{\sigma}_{kl}(t_r + \tau) = 0$ para $j \neq k$. Los términos que no están resaltados son los veintiocho

términos que se estudian en la siguiente sección.

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t + \tau) = G_1 + G_2 + G_3 + G_4, \quad (\text{C.25a})$$

$$\begin{aligned} G_1 &= \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle \\ &+ \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.25b})$$

$$\begin{aligned} G_2 &= \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle \\ &+ \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.25c})$$

$$\begin{aligned} G_3 &= \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle \\ &+ \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fi}^{(+)}(1) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.25d})$$

$$\begin{aligned} G_4 &= \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle \\ &+ \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Fj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle + \langle \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(-)}(1) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Sj}^{(+)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{Si}^{(+)}(1) \rangle \\ &= G_4^1 + G_4^2 + G_4^3 + G_4^4, \end{aligned} \quad (\text{C.25e})$$

$$\begin{aligned} G_4^1 &= |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle + \mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23\lambda}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &+ \mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12\lambda}^*(\mathbf{r}_1'') \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle + |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(2) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.25f})$$

$$\begin{aligned} G_4^2 &= -i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &- i \mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23\lambda}^*(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &- i |\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}_1'')|^2 \mathbf{h}_{23\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &- i \mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23\lambda}^*(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{23\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{21}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\ &- i \mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12\lambda}^*(\mathbf{r}_1'') \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle \\ &- i |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}_1'')|^2 \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}_2'') \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(2) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.25g})$$

$$\begin{aligned}
 & + |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'_1)|^2 \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}'_2) \mathbf{h}_{23\mu}^*(\mathbf{r}'_2) \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{21}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\
 & + |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'_1)|^2 \mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}'_2) \mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}'_2) \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r) \rangle \\
 & + \mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}'_1) \mathbf{h}_{12\lambda}^*(\mathbf{r}'_1) |\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'_2)|^2 \langle \hat{\sigma}_{32}(t_r) \hat{\sigma}_{32}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{23}(t_r + \tau) \hat{\sigma}_{12}(t_r) \rangle.
 \end{aligned}$$

C.2.3. El Conmutador $[\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)]$

El conmutador entre $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1)$ y $\hat{\sigma}_{ij}(t_2)$ se escribe análogamente a (3.97), escribiendo el operador de creación al tiempo inicial como

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_0) = e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t_2-t_0)} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t_2) - D_{\mathbf{k}\lambda 12}^* \int_{t_0}^{t_2} ds e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(s-t_0)} \hat{\sigma}_{21}(s) - D_{\mathbf{k}\lambda 23}^* \int_{t_0}^{t_2} ds e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(s-t_0)} \hat{\sigma}_{32}(s),$$

y utilizando el hecho de que los operadores de creación y aniquilación conmutan con los operadores atómicos al mismo tiempo, este conmutador resulta en la expresión

$$\begin{aligned}
 [\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] &= -i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') \int_{t_0}^{t_2} ds \delta[s-(t_1-r''/c)] [\hat{\sigma}_{21}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] - i\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'') \int_{t_0}^{t_2} ds \delta[s-(t_1-r''/c)] [\hat{\sigma}_{32}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)].
 \end{aligned} \tag{C.26}$$

De las propiedades de la delta de Dirac se siguen los resultados del conmutador

$$\begin{aligned}
 [\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}(\mathbf{r}, t_1), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] &= \begin{cases} 0, & t_2 < t_1 - r''/c, \\ -i\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{21}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] - i\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{32}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_0 < t_1 - r''/c < t_2, \\ -\frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{21}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)] - \frac{i}{2}\mathbf{h}_{23}(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{32}(t_1 - r''/c), \hat{\sigma}_{ij}(t_2)], & t_1 - r''/c = t_2, \end{cases}
 \end{aligned} \tag{C.27}$$

y calculando el conjugado hermitiano del conmutador anterior, resulta

$$\begin{aligned}
 [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}(\mathbf{r}, t_1)] &= \begin{cases} 0, & t_2 < t_1 - r''/c, \\ i\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{12}(t_1 - r''/c)] + i\mathbf{h}_{23}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{23}(t_1 - r''/c)], & t_0 < t_1 - r''/c < t_2, \\ \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{12}(t_1 - r''/c)] + \frac{i}{2}\mathbf{h}_{23}^*(\mathbf{r}'') [\hat{\sigma}_{ji}(t_2), \hat{\sigma}_{23}(t_1 - r''/c)], & t_1 - r''/c = t_2. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{C.28}$$

Con los operadores definidos, se resuelven los términos no resaltados de la función de correlación (C.25) para los dos casos $\tau \geq 0$.

1. $\tau = 0$. Definiendo los tiempos t_1 y t_2 como

$$t_1 = t \text{ y } t_2 = t_r, \implies t_1 - r''/c = t_2, \quad (\text{C.29})$$

se satisface el tercer caso de (C.27) y (C.28). En particular se utilizan los conmutadores

$$\hat{\sigma}_{21}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{21}(t_r) + \frac{i}{2}\mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}'')\hat{\sigma}_{31}(t_r), \quad (\text{C.30a})$$

$$\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{12}(t_r) = \hat{\sigma}_{12}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t) - \frac{i}{2}\mathbf{h}_{23\mu}^*(\mathbf{r}'')\hat{\sigma}_{13}(t_r), \quad (\text{C.30b})$$

$$\hat{\sigma}_{32}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(-)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{32}(t_r) - \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}'')\hat{\sigma}_{31}(t_r), \quad (\text{C.30c})$$

$$\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t)\hat{\sigma}_{23}(t_r) = \hat{\sigma}_{23}(t_r)\hat{\mathbf{A}}_{F\mu}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \frac{i}{2}\mathbf{h}_{12\mu}^*(\mathbf{r}'')\hat{\sigma}_{13}(t_r), \quad (\text{C.30d})$$

y ordenando los productos de los operadores según el ordenamiento normal con $\hat{\mathbf{A}}_F^{(+)}$ en el extremo derecho y $\hat{\mathbf{A}}_F^{(-)}$ en el extremo izquierdo, se reducen los veintiocho términos al resultado

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_2, t) = \frac{1}{4}|\mathbf{h}_{12\lambda}(\mathbf{r}_1'')\mathbf{h}_{23\mu}(\mathbf{r}_2'') + \mathbf{h}_{12\mu}(\mathbf{r}_2'')\mathbf{h}_{23\lambda}(\mathbf{r}_1'')|^2 \langle \hat{\sigma}_{33}(t_r) \rangle. \quad (\text{C.31})$$

2. $\tau > 0$.

Definiendo los tiempos t_1 y t_2 como

$$t_1 = t + \tau \text{ y } t_2 = t - r''/c \implies t_2 < t_1 - r''/c, \quad (\text{C.32})$$

se satisface el primer caso de (C.27) y (C.28) en donde $\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}(\mathbf{r}, t_r + \tau)$ conmuta con los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{ij}(t_r)$. La aplicación de $\hat{\mathbf{A}}_F^{(\pm)}$ en los respectivos extremos según el ordenamiento normal vuelve cero a los valores esperados en donde aparece, reduciendo (C.25) a la expresión (3.122).

C.2.4. El Teorema de la Regresión

Multiplicando las ecuaciones (C.23a) y (C.23b) por los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{ij}(t')$ y $\hat{\sigma}_{kl}(t')$ por la izquierda y derecha, respectivamente, se obtienen

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t')\hat{\sigma}_{33}(t)\hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = -\Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t')\hat{\sigma}_{33}(t)\hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle + \langle \hat{\sigma}_{ij}(t')\hat{L}_{33}(t)\hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle, \quad (\text{C.33a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = -\Gamma_{12} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle + \Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle + \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle \quad (\text{C.33b})$$

Análogamente a como se realizó en la sección 3.3.3, se expanden los valores esperados según las definiciones (C.20a) y (C.20b)

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{A}_1^+(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}_1^-(t) \hat{\sigma}_{23}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle, \quad (\text{C.34a})$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle &= - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}_2^-(t) \hat{\sigma}_{12}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle - \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{21}(t) \hat{A}_2^+(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle \\ &+ \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{32}(t) \hat{A}_1^+(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle + \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{A}_1^-(t) \hat{\sigma}_{23}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.34b})$$

El teorema de la regresión para el átomo de tres niveles se sigue de demostrar que los operadores $\hat{A}_{1,2}^\pm(t)$ (véase (C.21)) conmutan con los operadores atómicos $\hat{\sigma}_{ij}(t')$ o $\hat{\sigma}_{kl}(t')$ bajo la aproximación markoviana para tiempos $\tau_L \ll t - t'$, actuando sobre los extremos y reduciendo a cero los valores esperados. Para esto, nótese que el conmutador entre los operadores del campo y los operadores atómicos están dados por

$$[\hat{A}_1^+(t), \hat{\sigma}_{kl}(t')] = - \int_{t_0}^{t'} ds g_2(t-s) [\hat{\sigma}_{12}(s), \hat{\sigma}_{kl}(t')] - \int_{t_0}^{t'} ds g_1(t-s) [\hat{\sigma}_{23}(s), \hat{\sigma}_{kl}(t')], \quad (\text{C.35})$$

$$[\hat{\sigma}_{lk}(t'), \hat{A}_1^-(t)] = - \int_{t_0}^{t'} ds g_2^*(t-s) [\hat{\sigma}_{lk}(t'), \hat{\sigma}_{21}(s)] - \int_{t_0}^{t'} ds g_1^*(t-s) [\hat{\sigma}_{lk}(t'), \hat{\sigma}_{32}(s)], \quad (\text{C.36})$$

$$[\hat{A}_2^+(t), \hat{\sigma}_{ij}(t')] = - \int_{t_0}^{t'} ds g_3(t-s) [\hat{\sigma}_{12}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t')] - \int_{t_0}^{t'} ds g_4(t-s) [\hat{\sigma}_{23}(s), \hat{\sigma}_{ij}(t')], \quad (\text{C.37})$$

$$[\hat{\sigma}_{ji}(t'), \hat{A}_2^-(t)] = - \int_{t_0}^{t'} ds g_3^*(t-s) [\hat{\sigma}_{ji}(t'), \hat{\sigma}_{21}(s)] - \int_{t_0}^{t'} ds g_4^*(t-s) [\hat{\sigma}_{ji}(t'), \hat{\sigma}_{32}(s)]. \quad (\text{C.38})$$

Al suponer que $\tau_L \ll t - t'$, las funciones de memoria están centradas fuera del intervalo de integración y son nulas dentro de este, reduciendo a cero las integrales y demostrando la conmutación

entre los operadores para este caso. La aplicación de los operadores $\hat{A}_{1,2}^+(t)$ en el extremo derecho y $\hat{A}_{1,2}^-(t)$ en el extremo izquierdo reduce a cero los valores esperados y se obtiene

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = 0, \quad (\text{C.39})$$

$$\langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{L}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = 0, \quad (\text{C.40})$$

demostrando el teorema de la regresión para los operadores $\hat{\sigma}_{33}(t)$ y $\hat{\sigma}_{22}(t)$,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = -\Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle, \quad (\text{C.41a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle = -\Gamma_{12} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{22}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle + \Gamma_{23} \langle \hat{\sigma}_{ij}(t') \hat{\sigma}_{33}(t) \hat{\sigma}_{kl}(t') \rangle, \quad (\text{C.41b})$$

que se utiliza en la sección 3.4.2 en el cálculo de la correlación temporal del campo de radiación en términos de los operadores atómicos.

Bibliografía

- [1] Albert Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen[Concerning the motion, as required by the molecular-kinetic theory of heat, of particles suspended in liquids at rest]. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [2] Jean Perrin. *Brownian Movement and Molecular Reality*. Taylor and Francis, 1909.
- [3] Marian von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen [On the molecular theory of brownian motion and their suspensions]. *Annalen der Physik*, 326:756 – 780, 1906.
- [4] Paul Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien[On the theory of brownian motion]. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 146:530–533, 1908.
- [5] Adriaan Fokker. Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld. *Annalen der Physik*, 43:810 – 820, 1914.
- [6] Max Planck. Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften*, pages 324 – 341, 1917.
- [7] Crispin Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and Natural Sciences*. Springer, 1985.
- [8] Nico van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier, 2007.
- [9] George Uhlenbeck and Leonard Ornstein. On the Theory of Brownian Motion. *Physical Review*, 36(5):823–841, 1930.
- [10] Melvin Lax. Quantum Noise. XI. Multitime Correspondence between Quantum and Classical Stochastic Processes. *Physical Review*, 172:350–361, 1968.
- [11] J. Dupont-Roc C. Cohen-Tannoudji and G. Grynberg. *Atom-Photon Interactions. Basic Processes and Applications*. Wiley-VCH, 2004.

- [12] Peter Hänggi. Generalized langevin equations: A useful tool for the perplexed modeller of nonequilibrium fluctuations? In L. Schimansky-Geier and T. Pöschel, editors, *Stochastic Dynamics*, pages 15–22. Springer, 1997.
- [13] Noelle Pottier. *Nonequilibrium Statistical Physics. Linear Irreversible Processes*. Oxford, 2010.
- [14] Amir Ordacgi Caldeira and Anthony James Leggett. Quantum tunneling in a dissipative system. *Annals of Physics*, 149:374–456, 1983.
- [15] Robert Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 2001.
- [16] Nico G. van Kampen. Foreword: Probability in physics. In L. Schimansky-Geier and T. Pöschel, editors, *Stochastic Dynamics*, pages 1–4. Springer, 1997.
- [17] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Quantum Mechanics Volume I: Basic Concepts, Tools and Applications*. Wiley-VCH, 2020.
- [18] Crispin Gardiner. *Quantum Noise*. Springer, 1991.
- [19] Jun John Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1967.
- [20] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg. *Photons & Atoms. Introduction to Quantum Electrodynamics*. Wiley-VCH, 2004.
- [21] Brian Bransden and Charles Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, 1990.
- [22] Peter Milonni. *An Introduction to Quantum Optics and Quantum Fluctuations*. Oxford, 2019.
- [23] Peter Milonni. *The Quantum Vacuum. An Introduction to Quantum Electrodynamics*. Academic Press, 1944.
- [24] Niels Bohr. On the Quantum Theory of Radiation and the Structure of the Atom. *Philosophical Magazine Series 5*, 30:394–415, 1915.
- [25] Viktor Weisskopf and Eugene Wigner. Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie. *Zeitschrift für Physik*, 63:54–73, 1930.
- [26] William Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. Wiley, 1990.
- [27] Jeff Kimble, Anthony Mezzacappa, and Peter Milonni. Time Dependence of Photon Correlations in a three-level atomic cascade. *Physical Review A*, 31(6):3686–3697, 1985.
- [28] Nico van Kampen. Derivation of the Quantum Langevin Equation. *Journal of Molecular Liquids*, 71:97–105, 1997.

- [29] Roy Galuber. The Quantum Theory of Optical Coherence. *Physical Review*, 130(6):2529–2539, 1963.
- [30] Marlan Orvil Scully and Suhail Zubairy. *Quantum Optics*. Oxford, 2008.
- [31] Roy Glauber. Optical coherence and photon statistics. In A. Blandin C. DeWitt and C. Cohen-Tannoudji, editors, *Quantum Optics and Electronics*, pages 63–108. Gordon and Breach, New York, U.S.A, 1965.
- [32] Rainer Blatt and Peter Zoller. Quantum Jumps in Atomic Systems. *European Journal of Physics*, 9(4):250–256, 1988.
- [33] Richard J. Cook. What are Quantum Jumps? *Physica Scripta*, T21:49–51, 1988.
- [34] Warren Nagourney, Jon Sandberg, and Hans Dehmelt. Shelved Optical Electron Amplifier: Observation of Quantum Jumps. *Physical Review Letters*, 56(26):2797–2799, 1986.
- [35] Th. Sauter, Warren Neuhauser, Rainer Blatt, and Peter Toschek. Observation of Quantum Jumps. *Physical Review Letters*, 57(14):1696–1698, 1986.
- [36] James C. Bergquist, Randall G. Hulet, Wayne M. Itano, and David J. Wineland. Observation of Quantum Jumps in a Single Atom. *Physical Review Letters*, 57(14):1699–1702, 1986.
- [37] Richard J. Cook and H. Jeff Kimble. Possibility of Direct Observation of Quantum Jumps. *Physical Review Letters*, 54(10):1023–1026, 1985.
- [38] Claude Cohen-Tannoudji and Jean Dalibard. Single Atom Laser Spectroscopy. Looking for Dark Periods in Fluorescence Light. *Europhysics Letters*, 1(9):441–448, 1986.
- [39] Juha Javanainen. Possibility of Quantum Jumps in a Three Level System. *Physical Review A*, 33(3):2121–2123, 1986.
- [40] Juha Javanainen. Quantum Jumps in a Three Level System? *Physica Scripta*, T12:67–69, 1986.
- [41] David T. Pegg and Peter L. Knight. Interrupted Fluorescence, Quantum Jumps and Wavefunction Collapse. *Physical Review A*, 37(11):4303–4308, 1988.
- [42] David T. Pegg. Interrupted Fluorescence, Quantum Jumps and Wavefunction Collapse: II. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(10S):S128–S130, 1988.
- [43] David. T. Pegg. Wavefunction Collapse Time. *Physics Letters A*, 153(6-7):263–264, 1991.
- [44] Mathias Seidler, Ricardo Gutiérrez-Jáuregui, Alessandro Cerè, Rocío Jáuregui, and Christian Kurtsiefer. Upper Bound on the Duration of Quantum Jumps. *Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group)*, 2019.

- [45] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, 1987.
- [46] George Carrier, Max Krook, and Carl Pearson. *Functions of a Complex Variable. Theory and Technique*. SIAM, 2005.
- [47] D. M. Brink and G. R. Satchler. *Angular Momentum*. Clarendon Press, Oxford, 1968.