

O operador de dipolo elétrico para nosso átomo de dois estados

Para nosso átomo, temos a relação de completeza dada por

$$\begin{aligned}\sum_{k=0}^1 |k\rangle \langle k| &= |0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1| \\ &= \mathbb{I}_{at}.\end{aligned}$$

O operador de dipolo elétrico é dado por

$$\mathbf{d} \equiv q\mathbf{r}.$$

Então,

$$\begin{aligned}\mathbf{d} &= \mathbb{I}_{at}\mathbf{d}\mathbb{I}_{at} \\ &= (|0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1|)\mathbf{d}(|0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1|) \\ &= |0\rangle \langle 0|\mathbf{d}|0\rangle \langle 0| + |0\rangle \langle 0|\mathbf{d}|1\rangle \langle 1| \\ &\quad + |1\rangle \langle 1|\mathbf{d}|0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1|\mathbf{d}|1\rangle \langle 1|.\end{aligned}$$

O ponto a ser notado aqui é que os estados atômicos são, por exemplo, para o sódio e o potássio, orbitais do tipo s para $|0\rangle$ e p para $|1\rangle$. Então, por esses estados terem cada um sua paridade definida, sendo o orbital s par e o orbital p ímpar, segue que

$$\langle 0|\mathbf{d}|0\rangle = 0$$

e

$$\langle 1|\mathbf{d}|1\rangle = 0,$$

já que $\mathbf{d} = q\mathbf{r}$ e \mathbf{r} é um operador vetorial e, portanto, ímpar. Seja, então,

$$\mathbf{d}_{10} \equiv \langle 1|\mathbf{d}|0\rangle$$

e, escolhendo adequadamente as fases globais dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, que não vão alterar quaisquer observáveis, podemos escolher \mathbf{d}_{10} como sendo um vetor real. Assim,

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_{10}(|0\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 0|).$$

Podemos representar o operador $|0\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 0|$ por um operador de Pauli e, assim, vamos usar

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_{10}\sigma_x.$$

A nova hamiltoniana de interação

Agora podemos escrever a hamiltoniana de interação, na representação de Power & Zienau & Woolley, como

$$\begin{aligned}H_{int}(t) &= -\mathbf{d} \cdot [\mathbf{E}(\mathbf{0}) + \mathbf{E}_{cl}(t)] \\ &= -\sigma_x [\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{0}) + \mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{E}_{cl}(t)].\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{0}) &= \sum_{\lambda,s} i \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_s}{V}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\lambda,s} \cdot \mathbf{d}_{10} (a_{\lambda,s} - a_{\lambda,s}^\dagger) \\ &= \sum_{\lambda,s} i\hbar g_{\lambda,s} (a_{\lambda,s} - a_{\lambda,s}^\dagger),\end{aligned}$$

onde

$$g_{\lambda,s} \equiv \sqrt{\frac{2\pi\omega_s}{\hbar V}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\lambda,s} \cdot \mathbf{d}_{10}$$

são as constantes de acoplamento entre o átomo e os modos do vácuo eletromagnético. Também temos

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{E}_{cl}(t) &= i \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_L}{V}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_L \cdot \mathbf{d}_{10} [\alpha \exp(-i\omega_L t) - \alpha^* \exp(i\omega_L t)] \\ &= \hbar \left[\frac{\Omega_L}{2} \exp(-i\omega_L t) + \frac{\Omega_L^*}{2} \exp(i\omega_L t) \right],\end{aligned}$$

onde

$$\Omega_L \equiv 2i \sqrt{\frac{2\pi\omega_L}{\hbar V}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_L \cdot \mathbf{d}_{10} \alpha$$

é chamada frequência de Rabi. Para simplificar a notação e sem perda de generalidade, podemos escolher $i\alpha \in \mathbb{R}$ e aí $\Omega \in \mathbb{R}$ e definir

$$\mathcal{E} \equiv 2i \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_L}{V}} \alpha,$$

de forma que o campo elétrico clássico fica bem mais simples:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{cl}(t) &= \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_L \left[\frac{\mathcal{E}}{2} \exp(-i\omega_L t) + \frac{\mathcal{E}}{2} \exp(i\omega_L t) \right] \\ &= \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_L \mathcal{E} \cos(\omega_L t).\end{aligned}$$

Com essas definições, a hamiltoniana de interação pode ser escrita como

$$H_{int}(t) = -\hbar\Omega_L \sigma_x \cos(\omega_L t) - \hbar\sigma_x \sum_{\lambda,s} i g_{\lambda,s} (a_{\lambda,s} - a_{\lambda,s}^\dagger). \quad (1)$$

Revisão da representação de interação

Nossa equação de Schrödinger agora fica:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H_0 |\Psi(t)\rangle + H_{int}(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (2)$$

onde fizemos

$$H_0 \equiv H_{at} + H_{rad}.$$

Vamos considerar uma mudança de variável:

$$|\Psi_I(t)\rangle \equiv \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)|\Psi(t)\rangle.$$

Se derivarmos com relação ao tempo, podemos usar a derivada do produto:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\Psi_I(t)\rangle &= \frac{d}{dt}\left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)|\Psi(t)\rangle\right] \\ &= \left[\frac{d}{dt}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\right]|\Psi(t)\rangle \\ &\quad + \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\left[\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle\right].\end{aligned}$$

Mas,

$$\frac{d}{dt}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right) = \frac{i}{\hbar}H_0\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right),$$

como qualquer exponencial. Com isso, temos:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar}H_0\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)|\Psi(t)\rangle \\ &\quad + \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\left[\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle\right],\end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar}H_0|\Psi_I(t)\rangle \\ &\quad + \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\left[\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle\right].\end{aligned}$$

Usando também a Eq. (2), vem:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar}H_0|\Psi_I(t)\rangle \\ &\quad + \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\frac{1}{i\hbar}[H_0|\Psi(t)\rangle + H_{int}(t)|\Psi(t)\rangle],\end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar}H_0|\Psi_I(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)H_0|\Psi(t)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)H_{int}(t)|\Psi(t)\rangle.\end{aligned}$$

Agora, como a exponencial envolvendo H_0 é uma soma de potências de H_0 , segue que essa exponencial comuta com H_0 e, portanto,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} H_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) |\Psi(t)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) |\Psi(t)\rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) |\Psi(t)\rangle. \end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle &= -\frac{1}{i\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} H_0 |\Psi_I(t)\rangle \\ &= 0, \end{aligned}$$

implicando que

$$\frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) |\Psi(t)\rangle,$$

isto é,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (3)$$

Veja que o inverso do operador exponencial de alguma coisa é o operador exponencial do negativo dessa coisa, isto é,

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) = \mathbb{I}_{at} \otimes \mathbb{I}_{rad},$$

já que H_0 opera no espaço de Hilbert que é o produto tensorial do espaço de Hilbert do átomo pelo espaço de Hilbert dos fótons. Sendo assim, dada nossa definição do estado $|\Psi_I(t)\rangle$, podemos escrever agora que

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) |\Psi_I(t)\rangle &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) |\Psi(t)\rangle \\ &= \mathbb{I}_{at} \otimes \mathbb{I}_{rad} |\Psi(t)\rangle \\ &= |\Psi(t)\rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) |\Psi_I(t)\rangle.$$

Usando este resultado na Eq. (3), vem:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) |\Psi_I(t)\rangle.$$

Vamos definir a nova hamiltoniana, na representação de interação, assim:

$$H_I(t) \equiv \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H_{int}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right), \quad (4)$$

de forma que temos agora uma nova equação de Schrödinger para resolver:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_I(t)\rangle = H_I(t) |\Psi_I(t)\rangle.$$

Esta nova equação tem a vantagem de que sua hamiltoniana é proporcional à hamiltoniana de interação, $H_{int}(t)$, que, por sua vez, é proporcional às constantes de acoplamento que, por sua vez, são relativamente pequenas. Com isso podemos usar a chamada teoria de perturbação e resolver o problema com série perturbativa com termos cada vez menores por serem potências superiores das constantes de acoplamento.

Revisão de teoria de perturbação dependente do tempo

Nós não podemos pegar nossa equação de Schrödinger agora e exponenciar a hamiltoniana $H_I(t)$, pois este operador, por ser dependente do tempo, não comuta com ele mesmo em tempos diferentes. Esse é uma dificuldade técnica bastante chata. Para emissão espontânea, no entanto, podemos contornar essa complicação. Para isso, vamos integrar nossa equação de Schrödinger acima formalmente:

$$\int_{t_a}^{t_b} dt_1 \frac{d}{dt_1} |\Psi_I(t_1)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 H_I(t_1) |\Psi_I(t_1)\rangle.$$

O primeiro membro é fácil:

$$\begin{aligned} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \frac{d}{dt_1} |\Psi_I(t_1)\rangle &= [|\Psi_I(t_1)\rangle]_{t_a}^{t_b} \\ &= |\Psi_I(t_b)\rangle - |\Psi_I(t_a)\rangle. \end{aligned}$$

Logo, agora nossa equação integrada fica:

$$|\Psi_I(t_b)\rangle = |\Psi_I(t_a)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 H_I(t_1) |\Psi_I(t_1)\rangle. \quad (5)$$

Em particular, quando escolhemos $t_a = 0$ e $t_b = t_1$, obtemos:

$$|\Psi_I(t_1)\rangle = |\Psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_2) |\Psi_I(t_2)\rangle,$$

onde trocamos o nome da variável de integração para evitar confusão. Podemos colocar esta equação no lugar de $|\Psi_I(t_1)\rangle$ que aparece na integral da Eq. (5) e aí obtemos:

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t_b)\rangle &= |\Psi_I(t_a)\rangle \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 H_I(t_1) \left[|\Psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_2) |\Psi_I(t_2)\rangle \right], \end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t_b)\rangle &= |\Psi_I(t_a)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 H_I(t_1) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\Psi_I(t_2)\rangle. \end{aligned}$$

Escolhemos $t_a = 0$ e $t_b = t$ nesta equação, obtemos:

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t)\rangle &= |\Psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 H_I(t_1) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\Psi_I(t_2)\rangle. \end{aligned}$$

O que você acha que acontece agora quando continuarmos iterando esta equação, isto é, vamos pegar a Eq. (3) e fazer $t_a = 0$ e $t_b = t_2$, etc.? Ora, obviamente vamos ter uma série infinita de termos assim:

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t)\rangle &= |\Psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 H_I(t_1) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 H_I(t_1) H_I(t_2) H_I(t_3) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \dots \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n) |\Psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \dots, \end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t)\rangle &= \left[\mathbb{I}_{at} \otimes \mathbb{I}_{rad} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 H_I(t_1) \right. \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 H_I(t_1) H_I(t_2) H_I(t_3) \\ &\quad + \dots + \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \\ &\quad \left. \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n) + \dots \right] |\Psi_I(0)\rangle. \end{aligned} \tag{6}$$

Por serem as constantes de acoplamento pequenas, esta série infinita converge. Agora, qual é o valor dela?

Para responder esta questão, vamos definir o operador formal seguinte:

$$U_I(t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_I(t_1) \times H_I(t_2) \dots H_I(t_n), \quad (7)$$

onde, para tornar a notação compacta, entendemos que o termo para $n = 0$ é, por definição, $\mathbb{I}_{at} \otimes \mathbb{I}_{rad}$. Queremos calcular $U_I(t)$, também chamado de propagador. É muito importante notar aqui que, na soma que temos na Eq. (7), quando $n = 0$, por definição, o resultado deste particular termo da soma é, segundo a Eq. (6), $\mathbb{I}_{at} \otimes \mathbb{I}_{rad}$.

Sistemas quânticos abertos e o operador densidade

A questão agora é saber sobre a evolução do átomo sendo atuado pelo laser, ignorando os graus de liberdade do vácuo eletromagnético. Em outras palavras, qual seria a descrição do estado atômico, que é nosso sistema de interesse. Como não tem jeito de isolar o átomo do vácuo eletromagnético, isto é, há sempre a perturbação da flutuação do campo eletromagnético de ponto zero do vácuo que tem todos seus modos acoplados com o estado excitado atômico e, portanto, o átomo pode sofrer emissão espontânea. Se só queremos considerar como nosso sistema o átomo, mesmo com o inevitável acoplamento com o vácuo, temos o átomo como um sistema quântico aberto.

Em geral, o estado do sistema todo, incluindo o átomo e os fótons, é dado por

$$|\Psi_I(t)\rangle = |0\rangle \otimes |\Phi_0(t)\rangle + |1\rangle \otimes |\Phi_1(t)\rangle,$$

com

$$\langle \Phi_0(t) | \Phi_0(t) \rangle + \langle \Phi_1(t) | \Phi_1(t) \rangle = 1,$$

já que temos o produto tensorial entre os espaços de Hilbert do átomo e o dos fótons. Sempre podemos escrever o estado assim, pois $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ é a base completa para nosso modelo atômico. Em essência, queremos, por exemplo, saber qual a probabilidade de medirmos o átomo no estado $|0\rangle$, mas irrespectivamente do estado dos fótons, que não nos interessa. Então, o estado acima vai fornecer, para cada estado dos fótons, $|\text{fótons}\rangle$, a probabilidade

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0,\text{fótons}}(t) &= |(\langle 0| \otimes \langle \text{fótons}|) |\Psi_I(t)\rangle|^2 \\ &= |\langle \text{fótons} | \Phi_0(t) \rangle|^2. \end{aligned}$$

Como não nos interessa o estado dos fótons, somamos todas probabilidades de obtermos o estado fundamental do átomo e então

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0(t) &= \sum_{\text{fótons}} \mathcal{P}_{0,\text{fótons}}(t) \\ &= \sum_{\text{fótons}} |(\langle 0| \otimes \langle \text{fótons}|) |\Psi_I(t)\rangle|^2 \\ &= \sum_{\text{fótons}} |\langle \text{fótons} | \Phi_0(t) \rangle|^2. \end{aligned}$$

De forma análoga,

$$\mathcal{P}_1(t) = \sum_{\text{fótons}} \mathcal{P}_{1,\text{fótons}}(t)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\text{fótons}} |(\langle 1| \otimes \langle \text{fótons}|) |\Psi_I(t)\rangle|^2 \\
&= \sum_{\text{fótons}} |\langle \text{fótons}| \Phi_1(t)\rangle|^2.
\end{aligned}$$

O projetor associado ao estado $|\Psi_I(t)\rangle$ é dado por

$$\begin{aligned}
|\Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)| &= |0\rangle \langle 0| \otimes |\Phi_0(t)\rangle \langle \Phi_0(t)| + |0\rangle \langle 1| \otimes |\Phi_0(t)\rangle \langle \Phi_1(t)| \\
&\quad + |1\rangle \langle 0| \otimes |\Phi_1(t)\rangle \langle \Phi_0(t)| + |1\rangle \langle 1| \otimes |\Phi_1(t)\rangle \langle \Phi_1(t)|.
\end{aligned}$$

Se fizermos o valor esperado deste projetor no estado de fótons, teremos

$$\begin{aligned}
\langle \text{fótons}| \Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)| \text{fótons}\rangle &= |0\rangle \langle 0| |\langle \text{fótons}| \Phi_0(t)\rangle|^2 \\
&\quad + |0\rangle \langle 1| \langle \text{fótons}| \Phi_0(t)\rangle \langle \Phi_1(t)| \text{fótons}\rangle \\
&\quad + |1\rangle \langle 0| \langle \text{fótons}| \Phi_1(t)\rangle \langle \Phi_0(t)| \text{fótons}\rangle \\
&\quad + |1\rangle \langle 1| |\langle \text{fótons}| \Phi_1(t)\rangle|^2.
\end{aligned}$$

Somando sobre os estados de fótons dá

$$\begin{aligned}
\sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons}| \Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)| \text{fótons}\rangle &= |0\rangle \langle 0| \sum_{\text{fótons}} |\langle \text{fótons}| \Phi_0(t)\rangle|^2 \\
&\quad + |0\rangle \langle 1| \sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons}| \Phi_0(t)\rangle \langle \Phi_1(t)| \text{fótons}\rangle \\
&\quad + |1\rangle \langle 0| \sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons}| \Phi_1(t)\rangle \langle \Phi_0(t)| \text{fótons}\rangle \\
&\quad + |1\rangle \langle 1| \sum_{\text{fótons}} |\langle \text{fótons}| \Phi_1(t)\rangle|^2,
\end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{aligned}
\sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons}| \Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)| \text{fótons}\rangle &= |0\rangle \langle 0| \mathcal{P}_0(t) \\
&\quad + |0\rangle \langle 1| \mathcal{C}_{0,1}(t) \\
&\quad + |1\rangle \langle 0| \mathcal{C}_{1,0}(t) \\
&\quad + |1\rangle \langle 1| \mathcal{P}_1(t),
\end{aligned}$$

onde definimos

$$\begin{aligned}
\mathcal{C}_{0,1}(t) &\equiv \sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons}| \Phi_0(t)\rangle \langle \Phi_1(t)| \text{fótons}\rangle \\
&= \mathcal{C}_{1,0}^*(t).
\end{aligned}$$

Como $\{|\text{fótons}\rangle\}$ forma uma base dos estados dos fótons, o que temos acima é o chamado traço parcial do projetor $|\Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)|$ sobre os modos do campo eletromagnético. Este projetor total, $|\Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)|$, é o chamado operador densidade,

$$\rho_I(t) \equiv |\Psi_I(t)\rangle \langle \Psi_I(t)|,$$

na representação de interação. O traço parcial deste operador dá ainda um outro operador densidade, chamado de operador densidade reduzido do átomo, neste caso, ou seja,

$$\begin{aligned}
 \rho_{at}(t) &\equiv \text{Tr}_{\text{fótons}} [\rho_I(t)] \\
 &\equiv \sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons} | \rho_I(t) | \text{fótons} \rangle \\
 &= \sum_{\text{fótons}} \langle \text{fótons} | \Psi_I(t) \rangle \langle \Psi_I(t) | \text{fótons} \rangle.
 \end{aligned}$$

Quando representamos o operador densidade reduzido do átomo como uma matriz, obtemos o que é chamado de matriz densidade, isto é,

$$\rho_{at}(t) = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_0(t) & \mathcal{C}_{0,1}(t) \\ \mathcal{C}_{0,1}^*(t) & \mathcal{P}_1(t) \end{pmatrix}.$$

As probabilidades ficam na diagonal principal, de forma que o traço total desta matriz é a unidade. Já os elementos fora da diagonal principal são chamados de coerências. As probabilidades também são chamadas de populações de cada um dos estados atômicos, neste contexto da matriz densidade. Uma propriedade importante é que esta matriz densidade reduzida, como é o caso em sistemas abertos, não é um projetor como a matriz densidade total, não reduzida. Foi von Neumann quem inventou a matriz densidade.