

Helena Silva Gurgel do Amaral

Efeitos da Rotação na Interação Dispersiva entre Nanoesferas

Brasil

2025

Helena Silva Gurgel do Amaral

Efeitos da Rotação na Interação Dispersiva entre Nanoesferas

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da UFF para obtenção do grau de mestre em Física

Universidade Federal Fluminense

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Faria de Melo e Souza

Brasil

2025

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A485e	Amaral, Helena Silva Gurgel do Efeitos da Rotação na Interação Dispersiva entre Nanoesferas / Helena Silva Gurgel do Amaral. - 2025. 79 f.: il.
Orientador: Reinaldo Faria de Melo e Souza. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 2025.	
1. Força de Van der Waals. 2. Forças dispersivas. 3. Rotação. 4. Nanoesfera. 5. Produção intelectual. I. Souza, Reinaldo Faria de Melo e, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III. Título.	
CDD - XXX	

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Helena Silva Gurgel do Amaral

**EFEITOS DA ROTAÇÃO NA INTERAÇÃO
DISPERSIVA ENTRE NANOESFERAS**

Dissertação submetida ao curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovado em: 27/02/2025.

BANCA AVALIADORA

Membros titulares

Documento assinado digitalmente

 REINALDO FARIA DE MELO E SOUZA
Data: 20/03/2025 14:02:10-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Reinaldo Faria de Melo e Souza
(Orientador)
IF/UFF

Documento assinado digitalmente

 CARLOS FARINA DE SOUZA
Data: 26/03/2025 12:14:15-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Farina de Souza
UFRJ

Documento assinado digitalmente

 LUCAS MAURICIO SIGAUD
Data: 25/03/2025 15:01:06-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Mauricio Sigaud
IF/UFF

Documento assinado digitalmente

 DANIEL JONATHAN
Data: 25/03/2025 19:49:51-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Jonathan
IF/UFF

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Reinaldo Faria de Melo e Souza, por toda a ajuda, ideias e paciência para explicar cada detalhe quantas vezes e de quantas maneiras fosse necessário. Toda discussão com Reinaldo sempre traz à luz aspectos riquíssimos de física, além de, o que considero mais importante, levantar vários outros questionamentos, me motivando ainda mais a seguir na área que escolhi. A cada reunião me inspiro mais no meu orientador, e espero algum dia refletir a sua forma de ver física na minha atuação profissional.

Agradeço também aos colaboradores Prof. Dr. Paulo Américo, Prof. Dr. François Impens e Dra. Patrícia Abrantes que trabalharam conosco nesse tema. Em especial aos dois últimos pela ajuda com o software Mathematica, e, ainda mais especialmente, à terceira por ser sempre muito solícita ao me ajudar em qualquer dúvida que eu tivesse do software, respondendo sempre de imediato com muita paciência e dedicação.

Aos membros da banca Prof. Dr. Carlos Farina de Souza, Prof. Dr. Daniel Jonathan e Prof. Dr. Lucas Sigaud, agradeço, em primeiro lugar, por aceitarem avaliar o meu trabalho, mas, acima disso, agradeço pela atenção na leitura e por todas as sugestões, que tenho certeza que enriqueceram muito o meu texto. Aos dois primeiros, agradeço especialmente pelas aulas, sempre muito empolgantes e proveitosas, que sem dúvidas contribuíram de muitas formas para a realização dessa dissertação.

À minha família, em especial à minha mãe, meu pai, meu padastro e minha irmã, agradeço não só pelo incentivo e apoio emocional, mas também por toda a vivência relacionada à física, desde as conversas lúdicas quando eu era criança, que me incentivaram a fazer o curso, até os debates mais recentes, passando pelas mais extensas discussões sobre educação, até as conversas (mais unilaterais) sobre o tema dessa dissertação. Vocês me inspiram diariamente a estudar com pensamento crítico e buscar sempre interpretações físicas ao invés de apenas chegar a um resultado. Especialmente à minha irmã, agradeço por todo o apoio, carinho, momentos bobos que passamos juntas e pelo cuidado que temos uma com a outra. Você é, desde que eu nasci, a minha melhor amiga.

Ao meu namorado, Thales, agradeço enormemente por ser meu companheiro, meu conforto quando preciso e por não só me incentivar, mas também vibrar junto com minhas conquistas. Obrigada por estar ao meu lado em todas as situações, inclusive sendo, além de um namorado, uma ótima companhia de estudo, que está sempre disposto a conversar sobre os meus projetos de pesquisa com animação, interesse e sempre com ideias incríveis, que também contribuíram fortemente para o resultado dessa pesquisa.

Aos meus amigos, tanto que cruzaram meu caminho ao longo do mestrado, quanto os que já vinham desde antes e foram cultivados durante, obrigada por tornarem a minha trajetória acadêmica mais leve.

À UFF, em especial ao instituto de física, agradeço pelas oportunidades que me foram proporcionadas ao longo da graduação e mestrado.

À FAPERJ e CAPES, pelo apoio financeiro ao longo do mestrado.

Resumo

Motivados por experimentos recentes que têm sido capazes de pôr nanoesferas levitadas opticamente para girar rapidamente, neste trabalho consideramos duas esferas girantes e estudamos o efeito da rotação de cada esfera na força de London entre elas. Como é bem conhecido, a força de interação entre duas partículas paradas pode ser escrita em termos das suas polarizabilidades. No caso em que elas estão girando, mostramos que o sistema deixa de estar em equilíbrio térmico, e levamos em conta a rotação através de funções-resposta efetivas para a nanoesfera. Calculamos a força dispersiva entre as nanoesferas e mostramos que, para frequências angulares de rotação próximas a alguma ressonância interna do material, a rotação tem um efeito enorme na interação, podendo tornar, inclusive, a força dispersiva repulsiva. Discutimos também o papel de diferentes modelos de permissividade para a resposta do material e quantificamos as consequências da quebra do equilíbrio térmico.

Palavras-chaves: Força de Van der Waals, Forças dispersivas, Rotação, Nanoesfera, Polarizabilidade

Abstract

In this work, we consider two rotating spheres and study the effect of each sphere's rotation on the London force between them . As it is well known, the interaction force between two particles at rest can be written in terms of their polarizabilities. In the case where they are rotating, we show that the system is no longer in thermal equilibrium, and we may take the rotation into account through effective response functions for the nanosphere. We calculate the dispersive force between the nanospheres and show that, for angular frequencies close to some internal resonance of the material, rotation has a significant effect on the interaction, even making the dispersive force repulsive. We also discuss the role of different permittivity models for the materials response and quantify the consequences of breaking thermal equilibrium.

Key-words: Van der Waals Forces, Dispersive Forces, Rotation, Nanosphere, Polarizability

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	FORÇAS DISPERSIVAS	11
2.1	Forças de London	11
2.1.1	Quadro de interação.	16
2.1.2	Polarizabilidade	18
2.1.3	Energia de London em termos da polarizabilidade	23
2.2	Hamiltoniano efetivo de flutuação-dissipação	24
2.2.1	Derivação do hamiltoniano efetivo	25
2.2.2	Função de flutuação	27
2.2.3	Obtenção da interação de London	28
2.2.4	Modelo de 2 níveis	30
3	POLARIZABILIDADE DE UMA NANOESFERA	32
3.1	Conexão entre a polarizabilidade e a permissividade em uma nanoesfera	32
3.2	Modelo de permissividade	36
3.2.1	Permissividade com 1 ou 2 picos	39
4	EFEITOS DA ROTAÇÃO NA RESPOSTA DIELÉTRICA DOS MATERIAIS	43
4.1	Tratamento do Manjavacas	43
4.2	Demonstração alternativa da polarizabilidade de uma esfera em rotação	46
4.2.1	Dipolos em rotação	46
4.2.2	Obtenção da polarizabilidade e da função de flutuação	48
5	EFEITOS DE ROTAÇÃO NA FORÇA DE VAN DER WAALS	53
5.1	Energia considerando uma polarizabilidade sem dissipação	54
5.2	Energia levando em conta dissipação	57
5.3	Resultados	60
5.3.1	Efeito da rotação fora do equilíbrio	60
5.3.1.1	Energia utilizando um modelo de 1 pico	60
5.3.1.2	Energia com modelo de 2 picos	61
5.3.2	Energia de interação considerando equilíbrio térmico	63
5.4	Outras configurações	65

6	CONCLUSÃO	69
A	PROPRIEDADES DAS TRANSFORMADAS DE FOURIER DE FUN-	
	ÇÕES RESPOSTAS	71
B	ROTAÇÃO DE WICK	72
	REFERÊNCIAS	73

1 Introdução

As forças de London, que são um tipo particular de força de Van der Waals, são interações eletromagnéticas que existem, inclusive, entre corpos neutros sem multipolos permanentes, que surgem de flutuações quânticas em suas distribuições de carga e corrente. Apesar de terem sido originalmente obtidas por F. London em 1930 [1, 2], estas forças ainda são intensamente estudadas [3, 4, 5, 6]. Isto porque essas forças são onipresentes e desempenham um papel crucial não apenas em diferentes áreas da física, como física atômica e molecular, física da matéria condensada, teoria quântica de campos, astrofísica e cosmologia, mas também em engenharia, química e biologia [7].

Recentemente, muitos mecanismos têm sido propostos para controlar diversos efeitos eletrodinâmicos quânticos, baseados na manipulação da densidade de estados do campo eletromagnético na região espectral que contribui predominantemente para o efeito. Isso pode ser feito por meio da engenharia das propriedades ópticas dos materiais. Por exemplo, a transferência de energia por ressonância entre dois emissores quânticos pode ser ajustada aplicando-se um campo magnético em uma folha de grafeno próxima a eles [8], a emissão espontânea pode ser manipulada alterando-se a tensão em uma folha de fosforeno posicionada perto do emissor quântico [9], entre outros. A força de Van der Waals, no entanto, não pode ser controlada da mesma forma, pois é um efeito de banda larga, o que em princípio exigiria a modificação dos modos do campo ao longo de uma faixa espectral significativa. Recentemente, foi proposto o uso de campos eletrostáticos externos para controlar a interação de dispersão [10], mas, diferentemente dos exemplos anteriores, não é o efeito eletrodinâmico quântico que está sendo modificado; em vez disso, o que ocorre é que a força clássica entre os dipolos elétricos induzidos pelo campo supera a interação de dispersão quântica [11, 12, 13, 14]. Demonstramos aqui que a rotação do emissor quântico afeta a sua resposta elétrica ao longo de todo o seu espectro, sendo, assim, uma ferramenta eficiente para controlar a interação de London entre emissores quânticos e superfícies. Nossos resultados se aplicam tanto a átomos e moléculas quanto a objetos maiores como nanopartículas. Estas últimas são de grande interesse pois, nos últimos anos, um controle sem precedentes das interações luz-matéria em escala nanométrica deu início a uma nova era na pesquisa em optomecânica.

Por meio de nanopartículas levitadas opticamente, foram alcançadas frequências de rotação recordes acima de 5 GHz [15, 16, 17], abrindo caminho para o uso da rotação de partículas em diversos fenômenos nano-ópticos. Tal rotação pode induzir efeitos não inerciais no vácuo quântico, seja por meio da transferência de momento angular [18] ou pela indução de um efeito Sagnac no vácuo quântico [19]. Ela também pode desempenhar

um papel crítico no controle da transferência de calor radiativo em escala nanométrica [20], além de possibilitar um grande aumento no atrito do vácuo [21]. Nesta dissertação mostramos que rotações de nanoesferas podem influenciar substancialmente a força dispersiva não retardada entre elas , devido ao efeito doppler rotacional [23]. Como prova de conceito, avaliamos a força entre duas nanoesferas em rotação na aproximação dipolar, demonstrando que a rotação pode aumentar drasticamente, suprimir e até mesmo produzir forças de van der Waals repulsivas.

A busca por cenários em que a força de van der Waals seja repulsiva é uma longa jornada com uma infinidade de aplicações, que vão desde superlubrividade [22], levitação quântica [24, 25, 26] e até a prevenção de comportamentos indesejáveis em sistemas nanoeletromecânicos, como adesão e travamento [27, 28, 29, 30]. No entanto, é raro obter forças de dispersão repulsivas, devido à sua própria natureza: um dipolo flutuante induz, nos materiais vizinhos, cargas e correntes que são atraídas por ele. Ainda assim, foi demonstrado que a repulsão pode ser alcançada, mas, até agora, as propostas dependem de materiais [31]-[43] ou geometrias específicas [44]-[53]. Aqui mostramos que a rotação constitui uma receita independente de material, e motivaremos que também da geometria, para gerar forças de dispersão repulsivas - isso se deve ao fato de que a rotação efetivamente descorrelaciona as flutuações dipolares.

No capítulo 2 apresentaremos uma introdução às forças dispersivas, mais especificamente demonstrando a expressão obtida por London para a interação dispersiva entre átomos ou moléculas [1]. Trabalhamos na aproximação em que podemos tanto considerar os átomos/moléculas como dipolos puntiformes quanto considerar irrelevantes os efeitos de retardamento do campo eletromagnético. Para interpretar o mecanismo físico responsável pela força dispersiva, introduzimos o conceito de polarizabilidade, que caracteriza como o corpo responde a um campo elétrico incidente. Além disso, mostramos uma outra forma alternativa de se obter essa interação de Van der Waals, via um novo hamiltoniano efetivo que foi obtido em [54], que evidencia aspectos físicos que ficam ocultos no método anterior e mais tradicionalmente apresentado na literatura. Para este novo hamiltoniano introduzimos adicionalmente à polarizabilidade o conceito de função de flutuação e discutimos suas principais propriedades físicas.

No capítulo 3 mostramos como estender a discussão do capítulo anterior para nanoesferas, mostrando em particular como relacionar a polarizabilidade de nanoesferas com a permissividade do material que a compõe. Discutimos intitutoriamente diferentes modelagens para a permissividade do material.

O capítulo 4 é dedicado ao estudo das rotações, onde mostramos que todo o seu efeito pode ser computado de forma efetiva na resposta que a matéria apresenta a um campo incidente, ou seja, na polarizabilidade do corpo. Dessa forma, inicialmente revisamos uma forma de se obter a polarizabilidade efetiva de uma nanoesfera em rotação

por um caminho seguido por Manjavacas [55]. O método de Manjavacas não é suficiente para obter a função de flutuação. Na literatura obtém-se esta função a partir do teorema flutuação-dissipação [55, 56, 57, 58, 18]. Um dos resultados centrais nessa dissertação é mostrar que a rotação é incompatível com a hipótese de equilíbrio térmico e mostramos uma forma de quantificar a quebra do teorema de flutuação-dissipação.

Por fim, no capítulo 5 unimos os resultados obtidos nos dois capítulos anteriores e calculamos a energia de interação de London entre os corpos em rotação. Comparamos os resultados para diferentes modelos de permissividade do material e analisamos o papel da quebra do equilíbrio térmico.

2 Forças dispersivas

Classicamente, é esperado que corpos neutros simetricamente esféricos e sem nenhum momento de multipolo elétrico ou magnético permanente não interajam entre si. Ingenuamente, se poderia pensar que os elétrons e prótons do corpo poderiam induzir dipolos elétricos em um outro corpo, o que daria origem a uma interação. No entanto, devido à simetria esférica, isto não ocorre, já que os campos produzidos pelas cargas positivas e negativas necessariamente se cancelam, como pode ser visto pela lei de Gauss.

Por outro lado, se estivermos considerando um regime quântico o cenário se modifica completamente e passa a ser possível haver uma interação entre esses corpos. Isso porque nesse regime existem incertezas relacionadas às grandezas físicas, em especial na posição, e como o momento de dipolo é proporcional à distância entre as cargas, passa a existir uma incerteza também no momento de dipolo. Ou seja, por mais que ainda não exista um momento de dipolo permanente ($\langle \mathbf{d} \rangle = 0$), podem existir momentos de dipolo flutuantes ($\langle \mathbf{d}^2 \rangle \neq 0$). Nestas expressões $\langle \mathcal{O} \rangle$ denotam os valores esperados do operador \mathcal{O} em algum autoestado, em geral o estado fundamental. Isso significa que agora pode existir uma interação entre esses momentos de dipolo flutuantes que, devido a uma indução mútua, passam a flutuar de maneira correlacionada, gerando uma força, em geral atrativa, entre os dipolos flutuantes induzidos. Frisamos que estas forças de correlação quântica estão sempre presentes, mesmo quando há uma força clássica, como no caso em que moléculas com dipolo elétrico permanente (ditas polares) interagem entre si. Destacamos acima o caso em que não há força clássica pois aqui o efeito quântico é particularmente necessário mesmo para entender qualitativamente o que ocorre no sistema.

Nesse capítulo serão apresentadas duas formas distintas de se calcular a força entre esses dois corpos, sendo uma delas a forma tradicional, e uma outra alternativa que, além de simplificar os cálculos, evidencia aspectos físicos que ficam ocultos na primeira.

2.1 Forças de London

Nessa seção estaremos interessados em calcular a interação entre dois corpos neutros sem momento de dipolo permanente a partir de um campo de dipolo. Em um primeiro momento seguimos o tratamento mais usual oferecido na literatura, como por exemplo o apresentado no complemento C do capítulo *XI* do segundo volume do livro "Quantum Mechanics" de Cohen-Tannoudji et al [60]. Nesse caso, os corpos podem ser entendidos como átomos, moléculas ou esferas pequenas o suficiente para que os efeitos quânticos se tornem relevantes. Por simplicidade, nesse capítulo irei me referir a átomos, mas o mesmo

pode ser lido trocando átomos por moléculas ou nanoesferas. Consideramos duas hipóteses, não só neste cálculo, mas também em toda a dissertação: (i) os átomos estão longe o suficiente entre si para que possamos considerar cada átomo na aproximação de dipolo, ou seja, $r \gg a$, onde r é a distância dos átomos e a é o comprimento característico deles; (ii) os átomos estão próximos o suficiente para que se possa negligenciar os efeitos de retardamento do campo eletromagnético, ou seja, $\frac{1}{\omega_0} \gg \frac{r}{c}$, onde ω_0 é a frequência típica de transição eletrônica entre níveis energéticos dos átomos e c é a velocidade da luz (no caso de uma nanoesfera ω_0 corresponde a alguma ressonância na resposta dielétrica do material, voltaremos a este ponto adiante). Este limite significa que o tempo gasto pela luz para viajar de um átomo ao outro, $t_\gamma \sim r/c$, é pequeno comparado com a escala de tempo característica de flutuação do dipolo atômico, $t_d \sim 1/\omega_0$, de forma que podemos considerar que a informação viaja instantaneamente de um átomo ao outro frente ao tempo característico de flutuação, o que nos permite aproximar o campo produzido por cada átomo pela sua expressão eletrostática. Isso tem consequências profundas uma vez que não se torna necessário que se quantize o campo, já que uma interação instantânea não necessita de um mediador, o campo eletromagnético, bastando quantizar os átomos [61]. A interação entre os dois átomos no regime não-retardado foi originalmente calculada por London [1] seguindo um cálculo de segunda ordem em teoria de perturbação, como será mostrado a seguir.

Em nosso tratamento consideraremos os centros de massa atômicos de ambos átomos como variáveis clássicas, e os tomaremos como pontos base da expansão em multipolos para cada átomo. Denotando o operador dipolo elétrico do átomo ξ ($\xi = A, B$) por \mathbf{d}_ξ e por \mathbf{r} o vetor posição do centro de massa do átomo A com relação ao B , o campo elétrico gerado pelo átomo B na aproximação de dipolo elétrico na posição do centro de massa do átomo A é dado, em notação indicial, por

$$E_j^{(B)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3}(d_{Bj} - 3d_{Bk}\hat{r}_k\hat{r}_j). \quad (2.1)$$

Consideraremos em toda a dissertação que os índices latinos $i, j, k, l, m\dots$ representam as coordenadas espaciais x, y, z . Classicamente [62], a energia de interação entre um dipolo e um campo é dada por $-d_i E_i$, com o campo calculado no ponto base da expansão multipolar. Portanto, a energia de interação clássica armazenada devido à interação entre o átomo A e o campo gerado pelo dipolo do átomo B é dada por

$$U_{int} = -d_{Aj}E_j^{(B)}(r) = \frac{d_{Aj}d_{Bk}}{4\pi\epsilon_0 r^3}(\delta_{jk} - 3\hat{r}_j\hat{r}_k). \quad (2.2)$$

Fisicamente, esta energia pode ser demonstrada calculando-se o trabalho para trazer o dipolo A do infinito para sua posição final na presença do campo gerado pelo dipolo B . Note que, como esperado, a expressão final é simétrica na troca $A \leftrightarrow B$, significando

que obteríamos a mesma energia de interação caso tivéssemos calculado a energia da forma complementar, trazendo B do infinito na presença do campo gerado por A , que seria dado por $-d_{Bj}E_j^{(A)}(r)$. Como mencionado anteriormente, devido à natureza quântica da interação que desejamos investigar, os dipolos devem ser quantizados. Para isso, basta promovê-los a operadores, tornando a energia de interação em um Hamiltoniano de interação dado por

$$V = \frac{d_{Aj}d_{Bk}}{4\pi\epsilon_0 r^3}(\delta_{jk} - 3\hat{r}_j\hat{r}_k). \quad (2.3)$$

Aqui não modifiquei a notação do momento de dipolo para não sobrecarregar a equação, porém a partir da equação (2.3) $d_{\xi i}$ deve ser lido como componente i do operador do momento de dipolo do átomo ξ . Enfatizamos que na expressão acima apenas os momentos de dipolo elétrico \mathbf{d}_A e \mathbf{d}_B são operadores, o que significa que este Hamiltoniano atua nos espaços de Hilbert gerados pelos autoestados dos Hamiltonianos livres dos átomos A e B . Além disso, por atuarem em espaços de Hilbert distintos, os momentos de dipolo de A e B comutam. Orientando o eixo z de nosso sistema de coordenadas na direção da reta que liga os átomos teremos $\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{z}}$, e a equação anterior assume a forma

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3}(d_{Ax}d_{Bx} + d_{Ay}d_{By} - 2d_{Az}d_{Bz}). \quad (2.4)$$

O Hamiltoniano do sistema é dado por

$$H = H_A + H_B + V, \quad (2.5)$$

onde H_A e H_B são os hamiltonianos dos átomos A e B , respectivamente, quando eles estão isolados. Seus autoestados, na ausência de V são dados por

$$(H_A + H_B)|r, s\rangle = (\epsilon_r + \epsilon_s)|r, s\rangle, \quad (2.6)$$

onde $|r\rangle$ ($|s\rangle$) corresponde ao estado do átomo A (B) com energia ϵ_r (ϵ_s). Neste trabalho estamos interessados em estudar a interação entre átomos no estado fundamental, então daqui em diante consideramos $|g, g\rangle$ como o estado dos átomos. O efeito de V pode ser calculado perturbativamente. A validade do tratamento perturbativo pode ser justificada analisando as ordens de grandeza das energias envolvidas. As energias não perturbadas são interações de Coulomb entre os elétrons e os prótons que constituem o núcleo e, portanto, são proporcionais a $\frac{e^2}{a}$. Já para analisarmos a energia de interação consideramos que o momento de dipolo é da ordem de ea , o que leva aos elementos de matriz de (2.3) possuírem ordem de grandeza $\frac{(ea)^2}{r^3}$. Como estamos considerando a aproximação de dipolo, $\frac{1}{a} \gg \frac{a^2}{r^3}$ e, portanto, a energia de interação é muito menor do que a energia não perturbada dos átomos. Em outras palavras, a validade do regime perturbativo neste sistema que analisamos é uma consequência da validade da aproximação de dipolo, o que é intuitivo: podemos considerar um átomo como perturbação para o outro se estiver longe. Por outro

lado, quando a distância começa a ficar da ordem de grandeza do raio atômico aí não vale o regime perturbativo. Neste caso, entramos no domínio das ligações químicas e saímos do regime de forças dispersivas nas quais estamos interessados nesta dissertação.

A primeira ordem de correção na energia do estado fundamental é dada via teoria de perturbação por

$$\Delta E^{(1)} = \langle g, g | V | g, g \rangle. \quad (2.7)$$

Inserindo a equação (2.3) na expressão acima vemos que encontraremos elementos do tipo $\langle g | d_{\xi i} | g \rangle$, onde ξ e i indicam, respectivamente, o átomo e a coordenada espacial, que são nulos devido à simetria esférica do estado fundamental, ou seja, devido à inexistência de um momento de dipolo permanente nesse estado. Portanto, a primeira ordem de correção na energia é nula, e devemos calcular a correção de segunda ordem, que é dada por

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{r,s \neq 0} \frac{|\langle r, s | V | g, g \rangle|^2}{\hbar(\omega_{rg} + \omega_{sg})}, \quad (2.8)$$

onde $\hbar\omega_{rg} = \epsilon_r - \epsilon_g$ e $\hbar\omega_{sg} = \epsilon_s - \epsilon_g$. Note que com essa expressão fica claro que a energia será sempre negativa e proporcional a $\frac{1}{r^6}$. Isso significa que a interação reduz a energia do sistema e que quanto mais perto maior redução, mostrando que a força é, portanto, atrativa. Essa atração pode ser entendida por se tratar de uma força decorrente de dipolos mutuamente induzidos, já que sempre que um dipolo induzir um outro será de forma que as cargas negativas de um estarão próximas das cargas positivas do outro e vice-versa. Inserindo (2.4) na expressão acima, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= - \frac{1}{16\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \sum_{r,s \neq 0} \frac{|(d_{Ax}^{rg} d_{Bx}^{sg} + d_{Ay}^{rg} d_{By}^{sg} - 2d_{Az}^{rg} d_{Bz}^{sg})|^2}{\omega_{rg} + \omega_{sg}} \\ &= - \frac{1}{16\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \sum_{r,s \neq 0} \frac{1}{\omega_{rg} + \omega_{sg}} \left(|d_{Ax}^{rg}|^2 |d_{Bx}^{sg}|^2 + |d_{Ay}^{rg}|^2 |d_{By}^{sg}|^2 + 4|d_{Az}^{rg}|^2 |d_{Bz}^{sg}|^2 \right. \\ &\quad \left. + d_{Ax}^{rg} d_{Ay}^{gr} d_{Bx}^{sg} d_{By}^{gs} - 2d_{Ax}^{rg} d_{Az}^{gr} d_{Bx}^{sg} d_{Bz}^{gs} + d_{Ay}^{rg} d_{Ax}^{gr} d_{By}^{sg} d_{Bx}^{gs} \right. \\ &\quad \left. - 2d_{Ay}^{rg} d_{Az}^{gr} d_{By}^{sg} d_{Bz}^{gs} - 2d_{Az}^{rg} d_{Ax}^{gr} d_{Bz}^{sg} d_{Bx}^{gs} - 2d_{Az}^{rg} d_{Ay}^{gr} d_{Bz}^{sg} d_{By}^{gs} \right), \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde foi definido $\langle r | d_{Ai} | g \rangle = d_{Ai}^{rg}$ e $\langle s | d_{Bi} | g \rangle = d_{Bi}^{sg}$. Apesar do Hamiltoniano possuir simetria esférica, nem todos os seus estados compartilham da mesma simetria. No entanto, pode-se garantir que os estados que não possuem tal simetria são degenerados, e o conjunto dos estados com mesma energia é que possui a mesma simetria do Hamiltoniano. Portanto, a matriz cujos elementos são definidos da forma

$$T_{ij}^\xi = \sum_\zeta d_{\xi i}^{\zeta g} d_{\xi j}^{g\zeta}, \quad (2.10)$$

onde $\xi = A, B$ e o somatório é realizado sobre estados com mesma energia, possui simetria esférica, sendo invariante por rotações. Como a única matriz com tal propriedade é a

identidade, garantimos que $T_{ij}^\xi = C^\xi \delta_{ij}$. Podemos calcular o valor de C tomando o traço da matriz T_{ij}^ξ , obtendo $C^\xi = \sum_\zeta |\mathbf{d}_\xi^{\zeta g}|^2 / 3$. Desta forma, identificando os elementos dos tensores T^A e T^B na expressão 2.9 e lembrando que os elementos fora da diagonal são nulos, percebemos que, na segunda igualdade, apenas os termos da primeira linha são não nulos. Substituindo C^A e C^B na equação anterior e deixando implícito nos índices r e s a referência aos átomos A e B já que o índice r se refere aos níveis energéticos do átomo A e s aos níveis do átomo B , obtemos

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{2}{3\hbar(16\pi^2\epsilon_0^2 r^6)} \sum_{r,s \neq 0} \frac{|\mathbf{d}^{rg}|^2 |\mathbf{d}^{sg}|^2}{\omega_{rg} + \omega_{sg}}, \quad (2.11)$$

Essa é a energia de interação obtida por London, escrita em termos dos momentos de dipolo de transição de cada átomo.

Destacamos alguns aspectos importantes. Primeiramente, ela é atrativa, como havíamos antecipado, e cai com $1/r^6$. Fisicamente esta lei de potência pode ser diretamente compreendida da seguinte forma: a energia de interação dipolo-dipolo cai com $1/r^3$, como pode ser visto na equação (2.2). Considerando que os dipolos flutuassem descorrelacionadamente cada configuração atrativa tem uma análoga repulsiva de mesma energia, explicando o valor nulo encontrado em primeira ordem. Todo o efeito se dá pela correlação: o dipolo em A induz um dipolo em B proporcional ao campo que A produz nele, donde o dipolo induzido já cai com $1/r^3$ fazendo com que a energia de interação caia com $1/r^6$. Há também um termo de mesma ordem que vem do dipolo induzido em A por B . Demais termos são de ordem superior (por exemplo, o dipolo induzido em B também induz um dipolo em A etc.). A segunda coisa que gostaríamos de destacar é que apesar de termos de somar em todas os estados internos atômicos (inclusive, formalmente, até mesmo incluir a parte de espalhamento contínua do espectro atômico), na prática importa apenas os estados cuja energia está próxima do fundamental. Por duas razões: a presença da frequência de transição no denominador mas também (e principalmente) pelos elementos de matriz do dipolo. Estados com energia muito diferente do fundamental possuem uma sobreposição muito baixa com a função de onda do fundamental e o elemento de matriz fica pequeno. Isso sem contar que muitos estados não são conectados por regras de seleção. A presença do \hbar denota o caráter quântico da interação. Ingenuamente, parece que no limite clássico $\hbar \rightarrow 0$ teríamos força divergente, incompatível com a afirmação que fizemos de que classicamente não teria força. No entanto este aparente paradoxo é resolvido ao observarmos que neste limite os elementos de matriz de dipolo iriam para zero, como consequência do fato de que a função de onda colapsa na origem neste regime – não haveria sequer átomo no limite clássico.

Por fim, destacamos que uma vez que fomos até segunda ordem de teoria de perturbação, devemos comentar que em primeira ordem de perturbação a contribuição de

quadrupolo elétrico e de dipolo magnético são nulas em decorrência dos valores esperados destes momentos serem nulos. Portanto, o termo que obtivemos é de fato o termo dominante.

A forma de escrever a energia de interação na equação (2.11) não é a mais comum de se encontrar na literatura, sendo a mais comum escrita em termos das polarizabilidades de cada átomo. Nas próximas seções, será obtida essa expressão escrita em termos das polarizabilidades, mas para isso utilizaremos o quadro de interação, que será brevemente discutido na seção a seguir.

2.1.1 Quadro de interação.

Consideramos que o Hamiltoniano H_S de um sistema qualquer é escrito no quadro de Schrödinger da forma

$$H_S = H_0 + V_S \quad (2.12)$$

onde H_0 e V_S são dois operadores quaisquer que supomos para nossos propósitos independentes do tempo. Na prática, é conveniente escrever o hamiltoniano em duas parcelas deste jeito quando conhecemos os autovalores de H_0 e não de V_S , e o que faremos será particularmente útil quando V_S puder ser tratado como uma perturbação – mas a rigor o que faremos nesta seção não depende disso. Para os propósitos dessa dissertação, H_0 é o hamiltoniano livre, ou seja, descreve os átomos e o campo isolados, e V_S é o hamiltoniano de interação dado por (2.3). Podemos ir para um quadro diferente, chamado de quadro de interação, se aplicarmos nos estados a transformação definida pelo operador unitário

$$U_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \quad (2.13)$$

Para ganharmos intuição da física por trás desta transformação unitária lembremos que se $V_S = 0$ então a transformação anterior implementa o quadro de Heisenberg, no qual os estados não variam no tempo e toda a dinâmica é transferida para os operadores. Quando $V_S \neq 0$ a intuição é que cancelamos a evolução livre dos estados, deixando apenas a interação evoluir o estado - enquanto os operadores evoluirão como fariam na ausência de interação. Para formalizarmos esta intuição, denotaremos por $|\psi(t)\rangle_s$ e O_S um estado e um operador observável definidos no quadro de Schrödinger. Para que a atuação da transformação unitária (2.13) em $|\psi(t)\rangle_s$ implemente uma representação equivalente para a dinâmica do sistema quântico, devemos também transformar os operadores[63] de modo que as relações entre os estados e operadores em Schrödinger e no quadro de interação são dadas por

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi(t)\rangle_s; \\ O_I(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} O_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Podemos nos perguntar qual equação diferencial o estado $|\psi(t)\rangle_I$ satisfaz. Para tanto, derivamos no tempo a expressão acima para o estado:

$$\begin{aligned} i\hbar d_t |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar d_t (e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0 + V_S)t} |\psi(0)\rangle); \\ &= -e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} H_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0 + V_S)t} |\psi(0)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} (H_0 + V_S) e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0 + V_S)t} |\psi(0)\rangle, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde foi utilizada a notação $d_t = \frac{d}{dt}$. Percebendo que o primeiro termo cancela parte do segundo termo, e inserindo uma identidade do lado direito de V_S , chegamos em

$$i\hbar d_t |\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V_S e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0 + V_S)t} |\psi(0)\rangle, \quad (2.16)$$

onde podemos identificar o hamiltoniano de interação escrito no novo quadro: $V_I = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V_S e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$, e o estado $|\psi(t)\rangle_I$, também no quadro de interação, resultando em

$$i\hbar d_t |\psi(t)\rangle_I = V_I(t) |\psi(t)\rangle_I. \quad (2.17)$$

O resultado acima confirma a intuição apresentada anteriormente: a evolução do estado passa a depender exclusivamente da interação, que ressalto que nesse quadro é dependente do tempo, evoluindo apenas com o hamiltoniano livre. Assim, o estado no tempo t escrito em termos do estado inicial é dado por ¹

$$|\psi(t)\rangle_I = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_I(t') dt'} |\psi(-\infty)\rangle_I, \quad (2.18)$$

onde \mathcal{T} é conhecido como operador de ordenamento temporal. O operador $\mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_I(t') dt'}$ é definido através de sua expansão perturbativa conhecida como série de Dyson e dada por

$$\mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_I(t') dt'} = \sum_n \frac{(-i)^n}{\hbar^n n!} \int_{-\infty}^t dt_1 \cdots \int_{-\infty}^t dt_n \mathcal{T}\{V_I(t_1) \cdots V_I(t_n)\}, \quad (2.19)$$

na qual $\mathcal{T}\{V_I(t_1) \cdots V_I(t_n)\}$ denota o produto dos operadores $V_I(t_i)$ ($i = 1, \dots, n$) ordenado de forma que o operador avaliado em um instante de tempo maior esteja sempre à esquerda dos avaliados em instantes de tempo menores. Por exemplo, para um termo com $n = 3$ devemos escrever $V_I(t_2)V_I(t_3)V_I(t_1)$ quando $t_2 > t_3 > t_1$.

Na próxima seção usaremos o quadro de interação a fim de introduzir o conceito de polarizabilidade que será central para esta dissertação. A seguir, usaremos este conceito para re-escrever a energia de interação derivada na seção anterior em uma forma alternativa onde fica claro o papel dinâmico das flutuações de dipolo. Em todos os capítulos a seguir estaremos nos referindo aos estados e operadores escritos no quadro de interação. Portanto, para não poluir as equações por vir, omitiremos as referências ao quadro utilizado, redefinindo $|\psi(t)\rangle_I = |\psi(t)\rangle$ e $O_I(t) = O(t)$.

¹ Para uma demonstração ver [63] seção 5.7

2.1.2 Polarizabilidade

Comecemos com uma motivação geral dentro do âmbito da teoria clássica. Ao aplicarmos um campo elétrico em um corpo qualquer o polarizamos, pois fisicamente o campo produz o deslocamento de cargas elétricas no material. Para nossos propósitos este corpo será um átomo ou um nanoobjeto para o qual usaremos a aproximação de dipolo. Assim, em primeira aproximação o efeito do campo elétrico é o de induzir o dipolo. A pergunta natural que se coloca é qual a relação entre o dipolo induzido \mathbf{d}^{ind} e o campo aplicado \mathbf{E} . A rigor tal relação pode ser sofisticada uma vez que o fenômeno é intrinsecamente não linear: o deslocamento de cargas por sua vez produz um campo interno que também polariza o material. Porém, se o campo elétrico for fraco esperamos que seja uma boa aproximação modelar a resposta do material como linear. No caso eletrostático a relação linear mais geral possível é $d_i^{ind} = \alpha_{ij} E_j$, na qual α_{ij} denota o tensor de polarizabilidade. Para corpos esfericamente simétricos podemos considerar que este tensor será proporcional à identidade. Para situações típicas no cotidiano e no laboratório a aproximação linear é boa. Vejamos a intuição disso para um átomo: a escala de campo do problema é o campo interno no átomo, isto é, o campo que o próton nuclear produz no elétron, que vale $e/(4\pi\varepsilon_0 a^2) \sim 10^{11}$ V/m, que é um valor enorme comparado com os campos aplicados. Com efeito, ao chegarmos próximo deste valor o campo aplicado pode ionizar o átomo e em vez de um dipolo induzido ficamos com um íon. Em outras palavras, a intuição física que desejamos estabelecer é que a aproximação linear é boa enquanto o campo seja incapaz de arrancar um elétron, situação na qual passaríamos a lidar com um plasma. Mesmo sendo uma boa aproximação, em certos casos é necessário manter termos adicionais, como no estudo dos cristais não-lineares. Mas mesmo nesses casos apenas seguramos um ou dois termos adicionais na expansão de Taylor da dependência da polarizabilidade com o campo: enquanto estivermos lidando com sólidos podemos pensar pensar no efeito do campo aplicado no material como um efeito perturbativo. Para os propósitos dessa dissertação será suficiente mantermos o termo linear. Para finalizar esta introdução, destacamos que se em vez de eletrostática tenhamos um campo que varia no tempo, então a aproximação linear consiste em superpor o efeito do campo elétrico em diferentes instantes de tempo e a relação mais geral possível entre $\mathbf{d}^{ind}(t)$ e $\mathbf{E}(t')$ é dada por

$$d_i^{ind}(t) = \int_{-\infty}^t \alpha_{ij}(t, t') E_j(t') dt', \quad (2.20)$$

na qual o campo elétrico deve ser calculado na posição ocupada pelo dipolo. Vemos agora que o tensor polarizabilidade depende de t e t' . Fisicamente, $\alpha_{ij}(t, t')$ representa a resposta linear para a contribuição para a componente i do dipolo induzido em t devido à componente j do campo elétrico em t' . Quanto maior a diferença entre t e t' menor esperamos que seja α_{ij} afinal campos em instantes muito anteriores a t devem ter pequena influência no estado atual do dipolo. Note, ainda, que a integral tem o limite superior t pois por

causalidade esperamos que campos futuros não influenciem o dipolo em t . Há diversos detalhes dignos de nota neste ponto, remetemos o leitor a [64] e [65]. Vejamos agora como obter um modelo quântico para a polarizabilidade.

Suponha que um átomo se encontre no estado $|\psi(t)\rangle$, com evolução temporal determinada pela equação (2.18). Para obtermos uma expressão da polarizabilidade, precisaremos calcular o valor esperado do momento de dipolo de um dos átomos na presença de um campo elétrico aplicado. Neste caso, a perturbação é dada pelo acoplamento do dipolo com o campo e vale $V(t) = -\mathbf{d}(t) \cdot \mathbf{E}(t)$, na qual ambos são operadores e no quadro de interação evoluem de acordo com a sua evolução livre. Para campos fracos a resposta do átomo será linear. Matematicamente, isto corresponde a pegar o primeiro termo da expansão perturbativa da expressão (2.18), dada por

$$|\psi(t)\rangle \approx \left(\mathbb{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') \right) |\psi(-\infty)\rangle. \quad (2.21)$$

Então, o valor esperado do dipolo no estado descrito pela equação acima é dado por

$$\langle d_i(t) \rangle_t = \left\langle d_i(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [d_i(t), V(t')] \right\rangle_{-\infty}, \quad (2.22)$$

onde os subíndices t e $-\infty$ indicam que os valores esperados são tomado nos estados $|\psi(t)\rangle$ e $|\psi(-\infty)\rangle$, respectivamente. Como o primeiro termo do lado direito da equação acima não depende do campo elétrico incidente e é justamente o valor esperado do momento de dipolo antes de haver qualquer interação com o campo, identificamos que ele representa o momento de dipolo permanente do átomo. Enquanto isso, o segundo termo depende do campo elétrico incidente (implícito em $V(t')$), o que nos permite identificar que se trata de um dipolo induzido. Sendo assim, lembrando que $V(t) = -d_i(t)E_i(t)$, onde $E_i(t)$ é uma componente do campo elétrico incidente, podemos escrever o dipolo induzido como

$$\langle d_i^{ind}(t) \rangle_t = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [d_i(t), d_j(t')] \rangle_{-\infty} E_j(t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \alpha_{ij}(t, t') E_j(t'), \quad (2.23)$$

onde identificamos baseado na equação (2.20)

$$\alpha_{ij}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_i(t), d_j(t')] \rangle_{-\infty}. \quad (2.24)$$

como sendo um elemento da matriz de polarizabilidade elétrica dinâmica do átomo no estado $|\psi(-\infty)\rangle$, com $\Theta(\tau)$ sendo a função degrau de Heaviside definida como nula para argumentos negativos e 1 para positivos. Para esta dissertação estaremos sempre considerando que $|\psi(-\infty)\rangle = |g\rangle$ isto é, o átomo estará no estado fundamental.

Por fim, podemos escrever a polarizabilidade de uma outra forma, que será útil para nossos cálculos futuros. Para isso, considerando que $|r\rangle$ são os autoestados de H_0 , ou seja, do átomo isolado, inserimos a identidade $\mathbb{I} = \sum_r |r\rangle \langle r|$ na expressão (2.24) na forma

$$\alpha_{ij}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \sum_r \Theta(t - t') (\langle g | d_i(t) | r \rangle \langle r | d_j(t') | g \rangle - \langle g | d_j(t') | r \rangle \langle r | d_i(t) | g \rangle). \quad (2.25)$$

Lembrando que estamos sempre considerando o quadro de interação, a evolução temporal do operador de dipolo é dada apenas pelo hamiltoniano livre. Então inserindo $d_i(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$ na equação acima e considerando que H_0 é hermitiano,

$$\alpha_{ij}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \sum_r \Theta(t - t') d_i^{gr} d_j^{rg} \left(e^{-i\omega_{rg}(t-t')} - e^{i\omega_{rg}(t-t')} \right), \quad (2.26)$$

onde definimos que $d_l^{mn} = \langle m | d_l | n \rangle$ ($l = i, j$ e $m, n = g, r$) é a componente l do momento de dipolo da transição do estado m para o n , com frequência de transição ω_{mn} , e usamos que $d_l^{mn} = d_l^{mn*}$, já que \mathbf{d} é um operador hermitiano. Podemos perceber que na equação anterior a dependência temporal está em função apenas da variação de tempo, o que significa que esse sistema possui simetria por translação temporal. Definindo $\tau = t - t'$, temos que

$$\alpha_{ij}(\tau) = \frac{i}{\hbar} \sum_r \Theta(\tau) d_i^{gr} d_j^{rg} \left(e^{-i\omega_{rg}\tau} - e^{i\omega_{rg}\tau} \right). \quad (2.27)$$

No contexto das forças dispersivas, é útil escrevermos a polarizabilidade em termos das frequências em vez do tempo. Portanto, tomando a transformada de Fourier (TF) da equação acima temos, por conta da função $\Theta(\tau)$,

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_r d_i^{gr} d_j^{rg} \int_0^\infty d\tau \left(e^{-i(\omega + \omega_{rg})\tau} - e^{-i(\omega - \omega_{rg})\tau} \right). \quad (2.28)$$

Podemos resolver a integral acima inserindo um parâmetro de convergência da forma $e^{-\epsilon\tau}$ dentro da integral e posteriormente tomando o limite $\epsilon \rightarrow 0$, o que resulta em

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r d_i^{gr} d_j^{rg} \left(\frac{1}{\omega_{rg} + \omega} - \frac{1}{-\omega_{rg} + \omega} \right). \quad (2.29)$$

Essa forma de escrever a polarizabilidade é extensivamente usada na literatura [66, 67]. No entanto, ela é um bom modelo apenas quando não há um mecanismo de dissipação, já que supomos que o hamiltoniano livre é hermitiano. Isso se traduz nos elementos da polarizabilidade do espaço de Fourier serem funções reais. Para os átomos o mecanismo de dissipação em geral é a reação de radiação, que costuma ser desprezível. Já para moléculas ou corpos extensos a dissipação pode ocorrer através de vibrações internas na matéria. Para que possamos desprezar a dissipação, precisamos estar em um regime em que as frequências envolvidas não cheguem próximas das frequências de transição características do objeto. Entretanto, como nesse trabalho estamos interessados justamente em obter o maior efeito possível devido à rotação na energia de interação, buscaremos trabalhar com frequências que se aproximem da divergência, como ficará claro futuramente. Para contemplar efeitos dissipativos o que se costuma fazer na literatura [68] é inserir um termo imaginário no denominador da equação (2.29). Ao final da seção motivaremos uma forma mais intuitiva de inserir essa dissipação.

Podemos, ainda, simplificar o modelo se supusermos que o sistema possui isotropia espacial. Para isso, tomamos a média em todas as direções dos elementos de transição do dipolo, usando

$$\langle d_i^{gr} d_j^{rg} \rangle = \frac{1}{3} |\mathbf{d}^{gr}|^2 \delta_{ij}. \quad (2.30)$$

Desta forma, o tensor de polarizabilidade se resume a $\overleftrightarrow{\alpha}(\omega) = \mathbb{I}\alpha(\omega)$, com $\alpha(\omega)$ dado por

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{r \neq 0} \frac{\omega_{rg} |\mathbf{d}^{rg}|^2}{\omega_{rg}^2 - \omega^2}. \quad (2.31)$$

Conforme vimos na equação (2.11) a contribuição dominante da energia de interação vem das menores frequências de transição, de modo que como primeira aproximação muitas vezes é conveniente trabalhar com o chamado modelo de 2 níveis, no qual supomos que além do estado fundamental $|g\rangle$ mantemos apenas o estado excitado $|e\rangle$ de menor energia. Denotando por ω_0 a frequência de transição entre $|g\rangle$ e $|e\rangle$, a polarizabilidade de um sistema de dois níveis pode ser escrita na forma

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (2.32)$$

onde $\alpha_0 = \alpha(0) = 2|\mathbf{d}^{e0}|^2/(3\hbar\omega_0)$ representa a polarizabilidade estática. A frequência ω_0 é uma medida da frequência de resposta do átomo. Quando $\omega \ll \omega_0$ podemos aproximar a polarizabilidade dinâmica pela estática indicando fisicamente que o átomo responde instantaneamente a campos que oscilem muito lentamente comparada ao seu tempo $1/\omega_0$ característico de resposta. Para $\omega > \omega_0$ vemos que $\alpha(\omega) < 0$ indicando que o dipolo induzido estará em oposição de fase com o campo aplicado, o que é consequência da dificuldade do átomo acompanhar campos rapidamente oscilantes. Para $\omega \rightarrow \infty$ temos $\alpha \rightarrow 0$ que é o limite de transparência, já que o átomo desacopla do campo neste caso e não há dipolo induzido. Por fim, caso tenhamos ω próximo de ω_0 temos uma ressonância e a resposta do átomo é forte. Na prática neste caso devemos sempre levar em conta que há um pequeno amortecimento.

Para contemplarmos a dissipação em nosso modelo a descrição hamiltoniana não é a mais conveniente, já que ela se apresenta muito útil quando o hamiltoniano é hermitiano, o que exige que não haja nenhuma forma de dissipação no sistema. Quando energia não se conserva temos algumas possibilidades: podemos adaptar nosso formalismo lidando com hamiltonianos não hermitianos ou usando técnicas de sistemas quânticos abertos². Nesta última abordagem considera-se essa perda de energia através de uma interação externa ao sistema, daí o nome que se usa de sistemas quânticos abertos. Por outro lado, é mais conveniente para nossos propósitos abordar este problema alternativamente, implementando a dissipação através da equação diferencial a ser satisfeita pelo dipolo

² Para uma discussão ampla ver [69].

elétrico induzido em vez de implementar um tratamento hamiltoniano. Para tanto, vamos partir de uma interpretação clássica. Quando um campo elétrico \mathbf{E} incide sobre um átomo na aproximação de dipolo, podemos interpretar que a nuvem eletrônica do átomo interage com esse campo e é deslocada, como representado na figura 1 o que dá origem ao momento de dipolo.

Supomos que o campo desloca rigidamente a nuvem eletrônica sem a deformar, em uma primeira aproximação. Desta forma a nuvem mantém a simetria esférica em torno de seu centro donde na prática a força entre a nuvem eletrônica e o núcleo positivo é dada pela força que o núcleo sente ao estar a uma distância r do centro da nuvem. Para obter esta força devemos calcular o campo que a nuvem eletrônica produz na posição do núcleo. Supondo que a densidade esférica seja uniforme – o que é razoável na aproximação de resposta linear, já que o deslocamento é pequeno, o campo produzido é linear em r e aponta para o centro da nuvem, como pode ser visto pela lei de Gauss [59]. Desta forma, o núcleo (e, portanto, a nuvem eletrônica pela terceira lei de Newton) sofre uma força restauradora harmônica. No caso estamos interessados na força que a nuvem sofre. Denotando por m a massa do elétron e por ω_0 a frequência das oscilações harmônicas, a força restauradora que atua no elétron é $-\omega_0^2 m \mathbf{r}(t)$. Há, ainda, duas forças adicionais sobre o elétron. A primeira vem da interação do campo elétrico com a carga, e pode ser escrita como $e \mathbf{E}(t)$. Por último, se estamos considerando um sistema dissipativo, devemos levar em conta também uma força que pode ser escrita na forma $-b\dot{\mathbf{r}}(r)$ ($b > 0$). Aqui não estamos preocupados em modelar a origem dessa força (para um átomo livre seria a reação de radiação, para moléculas e/ou na presença de meio outros mecanismos podem estar presentes). Apenas compreendemos que deve haver algum mecanismo de dissipação e esperamos que para baixas velocidades seja linear - o sinal garante que esta seja dissipativa. Dessa forma, podemos escrever a equação de movimento dessa carga da forma

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\omega_0^2 \mathbf{r}(t) + \frac{e}{m} \mathbf{E}(t) - \frac{b}{m} \dot{\mathbf{r}}(t). \quad (2.33)$$

Buscamos uma equação que relate o dipolo induzido com o campo elétrico incidente. Como nesse caso o dipolo $\mathbf{d}(t)$ é dado por $e\mathbf{r}(t)$, podemos reescrever a equação acima como

$$\ddot{\mathbf{d}}(t) + \omega_0^2 \mathbf{d}(t) + \frac{b}{m} \dot{\mathbf{d}}(t) = \frac{e^2}{m} \mathbf{E}(t). \quad (2.34)$$

Sabendo que tomar a derivada temporal de uma função $f(t)$ equivale a multiplicar a sua transformada de Fourier por $-i\omega$, a equação acima no espaço das frequências é dada por

$$\mathbf{d}(\omega) \left(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega \frac{b}{m} \right) = \frac{e^2}{m} \mathbf{E}(\omega). \quad (2.35)$$

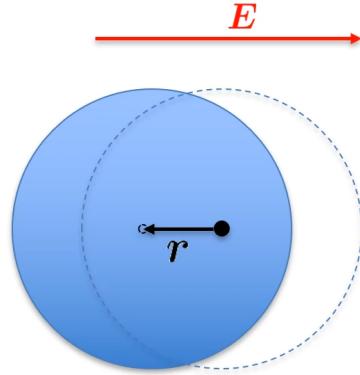


Figura 1 – Esquema que representa o deslocamento da nuvem eletrônica por uma distância r devido a um campo elétrico uniforme aplicado E . Na configuração original (linha tracejada) o momento de dipolo elétrico é nulo, enquanto após o deslocamento surge um dipolo elétrico já que o centro da nuvem eletrônica não coincide mais com a posição do núcleo positivo, ilustrado pelo ponto preto no centro da esfera tracejada.

Reorganizando a equação acima e chamando $\frac{b}{m} = \gamma$ temos que

$$\mathbf{d}(\omega) = \frac{e^2}{m(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\gamma)} \mathbf{E}(\omega), \quad (2.36)$$

onde podemos identificar

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)}. \quad (2.37)$$

Dessa forma, identificamos que o que precisa ser feito na equação (2.32) para que a dissipação seja contemplada é adicionar o termo $-i\omega\gamma$ no denominador. Note que nessa modelagem nós consideramos apenas uma frequência característica do sistema. Se quisermos generalizar para considerarmos mais frequências, bastaria considerar outros modos de oscilação. Na prática teríamos um conjunto de equações diferenciais lineares para diferentes diferentes modos de vibração $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2 \dots$. Em princípio tais equações até poderiam estar acopladas mas, assim como fazemos no estudo dos modos normais, podemos realizar uma transformação canônica e separar as oscilações em modos independentes. Assim, para obtermos a polarizabilidade basta inserirmos uma soma em todas as outras frequências, e vemos que a expressão (2.31) pode ser escrita como

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{r \neq 0} \frac{\omega_{rg} |\mathbf{d}^{rg}|^2}{\omega_{rg}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_r}, \quad (2.38)$$

2.1.3 Energia de London em termos da polarizabilidade

Podemos escrever a energia de interação de London dada na equação (2.11) em termos da polarizabilidades dos átomos, que é a forma mais comum de encontrarmos na

literatura. Para isso, inserimos a relação [68]

$$\frac{1}{\omega_{r0} + \omega_{s0}} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_{r0}\omega_{s0}}{(\omega_{r0}^2 + u^2)(\omega_{s0}^2 + u^2)} du \quad (2.39)$$

na equação (2.11), obtendo

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{2}{3\hbar(16\pi^3\epsilon_0^2r^6)} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{r,s \neq 0} \frac{\omega_{r0}|\mathbf{d}^{r0}|^2\omega_{s0}|\mathbf{d}^{s0}|^2}{(\omega_{r0}^2 + u^2)(\omega_{s0}^2 + u^2)} du. \quad (2.40)$$

Comparando o integrando acima com a expressão para a polarizabilidade dinâmica dada na equação (2.31) identificamos a polarizabilidade α de um sistema sem dissipação em termos da frequência imaginária u

$$\alpha(iu) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{r \neq 0} \frac{\omega_{r0}|\mathbf{d}^{r0}|^2}{\omega_{r0}^2 + u^2}, \quad (2.41)$$

podemos reescrever a energia de London na forma

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{3\hbar}{32\pi^3\epsilon_0^2r^6} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^A(iu)\alpha^B(iu) du, \quad (2.42)$$

que é a expressão comumente encontrada na literatura. Esta expressão é mais conveniente para interpretações físicas do que a equação (2.11). Para começar, nela figura a polarizabilidade dinâmica, enquanto na equação (2.11) tudo está escrito em termos de grandezas estáticas (elementos de matriz do dipolo). A própria imagem física da força de London como correlação entre dipolos flutuantes sugere um caráter dinâmico que não é explicitado na expressão (2.11). A expressão (2.42) mostra explicitamente o caráter banda larga da força de London já que figura nela uma integração em todas as frequências, com o integrando capturando a resposta atômica para cada frequência. No entanto, pode-se neste momento perguntar porque aparecem frequências imaginárias e se isso possui algum significado físico específico. Pode-se também objetar que não está claro o papel das flutuações de dipolo, já que apenas a resposta de cada átomo, medida por sua polarizabilidade, aparece explicitamente na expressão. Na próxima seção mostraremos uma forma alternativa de obter a equação (2.42) na qual partimos de um hamiltoniano efetivo obtido recentemente por nosso grupo [54]. Como veremos, o uso de um hamiltoniano efetivo permite uma economia técnica nos permitindo obter a energia de London diretamente em primeira ordem de teoria de perturbação. Mas, mais do que isso, a física envolvida na interação estará mais clara a cada passo, e chegaremos na expressão (2.42) de uma forma natural sem a necessidade de evocar identidades matemáticas como fizemos na equação (2.39).

2.2 Hamiltoniano efetivo de flutuação-dissipação

Vimos na seção anterior que a interação de London é um efeito de segunda ordem em teoria de perturbação quando o acoplamento é descrito através do hamiltoniano de

interação $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$. Isso porque esse acoplamento é linear no dipolo enquanto a força interatômica é quadrática. Fisicamente, isso decorre do fato da interação de London advir da correlação entre as flutuações de dipolo, que são dadas pelos valores esperados do quadrado do operador de dipolo. Nessa seção, buscaremos um hamiltoniano de interação equivalente entre os dois átomos, que tenha termo de ordem quadrática no operador de dipolo elétrico de cada átomo, de forma que para se obter a energia de interação será necessário apenas a primeira ordem de teoria de perturbação, como ficará claro adiante. A seguir apresentaremos a derivação deste hamiltoniano equivalente e, em seguida, o aplicaremos para re-obter a energia de London.

2.2.1 Derivação do hamiltoniano efetivo

Considerando $V(t)$ como sendo o Hamiltoniano (2.3) escrito no quadro de interação, buscaremos um novo Hamiltoniano efetivo aplicando a transformação unitária dada por

$$U_E = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t')} \quad (2.43)$$

num estado $|\psi(t)\rangle$, obtendo

$$|\psi(t)\rangle_E = U_E(t)|\psi(t)\rangle. \quad (2.44)$$

Para motivarmos fisicamente a escolha desta transformação unitária, começamos observando que a transformação unitária

$$U_H = \tilde{\mathcal{T}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t')} \quad (2.45)$$

na qual $\tilde{\mathcal{T}}$ denota o operador de anti-ordenamento temporal e corresponde ao inverso do operador evolução temporal dado na equação (2.18). A sua aplicação no estado $|\psi(t)\rangle$ apenas cancelaria a evolução temporal do mesmo, isto é, U_H implementa o quadro de Heisenberg a partir do quadro de interação. Comparemos as expansões perturbativas de U_H e de U_E . Para U_E a expansão de Taylor usual do operador exponencial

$$U_E(t) \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') + \frac{1}{2} \left[\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') \right]^2 = \quad (2.46)$$

$$= 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') - \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t dt' dt'' V(t') V(t''). \quad (2.47)$$

Já a expansão perturbativa do operador U_H é obtida através da conjugação da série de Dyson dada na equação (2.19) e vale

$$U_H(t) \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') - \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t dt' dt'' \tilde{\mathcal{T}}\{V(t')V(t'')\}. \quad (2.48)$$

na qual $\tilde{\mathcal{T}}\{V(t')V(t'')\} = V(t')V(t'')$ se $t' < t''$ e $\tilde{\mathcal{T}}\{V(t')V(t'')\} = V(t'')V(t')$ se $t' > t''$. Desta forma, vemos que em primeira ordem de teoria de perturbação U_E coincide com U_H ,

porém para ordens mais altas isto não é verdade salvo se $V(t')$ comutar com $V(t'')$. Assim, enquanto U_H implementa o quadro de Heisenberg e portanto anula a evolução temporal do estado transferindo esta dependência para os operadores, U_E cancela a evolução do estado apenas em primeira ordem de teoria de perturação. Este é o poder de U_E – uma vez que na força interatômica o efeito de primeira ordem é nulo, ao escolhermos uma transformação que já cancela os efeitos de primeira ordem ele puxa para primeira ordem o que no hamiltoniano original seria apenas de segunda ordem. Para vermos como isso ocorre na prática vamos investigar como se dá a evolução temporal do novo estado $|\psi(t)\rangle_E$:

$$\begin{aligned} i\hbar d_t |\psi(t)\rangle_E &= i\hbar d_t U_E(t) |\psi(t)\rangle + U_E(t) i\hbar d_t |\psi(t)\rangle \\ &= (i\hbar d_t U_E(t) + U_E(t) V_I(t)) |\psi(t)\rangle \\ &= H_E(t) |\psi(t)\rangle_E, \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde vemos que

$$H_E(t) = U_E(t) V(t) U_E^{-1}(t) + i\hbar d_t U_E(t) U_E^{-1}(t) \quad (2.50)$$

representa o hamiltoniano que rege a dinâmica de $|\psi_E\rangle$, isto é, H_E é o hamiltoniano equivalente à $V(t)$ após a transformação unitária U_E . Como estamos interessados apenas na energia de interação em ordem quadrática no operador de dipolo de cada átomo, podemos expandir o operador evolução na equação (2.50) até ordem quadrática em $V(t)$. A expansão já foi feita acima, na equação (2.47). Para obter H_E necessitamos também da derivada temporal de U_E , a qual é obtida derivando a equação (2.47), nos deixando com

$$d_t U_E(t) = \frac{i}{\hbar} V(t) - \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \{V(t), V(t')\}. \quad (2.51)$$

Inserindo a equação (2.47) e a relação acima em (2.50) e mantendo termos apenas até segunda ordem em $V(t)$, obtemos

$$H_E(t) \approx \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V(t') V(t) - \frac{i}{2\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \{V(t), V(t')\}. \quad (2.52)$$

A rigor, após truncarmos a expansão, H_E não é estritamente falando equivalente ao hamiltoniano $V(t)$. Estes operadores são equivalentes apenas até ordem quadrática no dipolo de cada átomo. Para enfatizar este aspecto, seguimos a nomenclatura usualmente empregada na comunidade e doravante nos referiremos a H_E como um hamiltoniano efetivo, e não equivalente. Por abuso de linguagem seguiremos denotando o hamiltoniano efetivo por $H_E(t)$ sem indicar explicitamente que trata-se de um hamiltoniano efetivo. Usando que $V(t') V(t) = \frac{1}{2}([V(t'), V(t)] + \{V(t), V(t')\})$, podemos re-escrever H_E na forma

$$H_E(t) = \frac{-i}{2\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [V(t), V(t')]. \quad (2.53)$$

Inserindo (2.3) na equação acima, obtemos

$$H_E(t) = \frac{-i(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i \hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m \hat{r}_n)}{32\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^t dt' [d_{Ai}(t) d_{Bj}(t), d_{Am}(t') d_{Bn}(t')], \quad (2.54)$$

onde $d_{\xi k}(t)$ é o operador de dipolo $d_{\xi k}$ escrito no quadro de interação ($\xi = A, B$ e $k = i, j, m, n$). Sabendo que operadores que atuam em átomos diferentes comutam, podemos escrever ainda que

$$\begin{aligned} [d_{Ai}(t)d_{Bj}(t), d_{Am}(t')d_{Bn}(t')] &= d_{Ai}(t)d_{Am}(t')[d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')] + [d_{Ai}(t), d_{Am}(t')]d_{Bn}(t')d_{Bj}(t) \\ &= \frac{1}{2} (\{d_{Ai}(t), d_{Am}(t')\}[d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')]) \\ &\quad + [d_{Ai}(t), d_{Am}(t')]\{d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')\}). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Finalmente, substituindo a relação acima em (2.54), obtemos o Hamiltoniano efetivo

$$\begin{aligned} H_E(t) &= \frac{-i(\delta_{ik} - \hat{r}_i \hat{r}_j)(\delta_{mn} - \hat{r}_m \hat{r}_n)}{64\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^t dt' (\{d_{Ai}(t), d_{Am}(t')\}[d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')]) \\ &\quad + [d_{Ai}(t), d_{Am}(t')]\{d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')\}). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Lembremos que este hamiltoniano efetivo vale apenas até ordem quadrática em d_A e d_B , de modo que podemos empregá-lo apenas em primeira ordem de perturbação. Poderíamos obter um hamiltoniano com validade maior ao mantermos mais termos na expansão (2.47), porém o ponto é que justamente o termo dominante e que nos será de interesse já vem em primeira ordem em H_E . Esse novo hamiltoniano efetivo explicita a física da interação entre os dipolos induzidos flutuantes. Enquanto o anticomutador se relaciona com as flutuações do dipolo (justificaremos isso melhor adiante), o comutador está ligado com o dipolo induzido. Para vermos isto, lembremos que o dipolo induzido é determinado pela polarizabilidade, a qual por sua vez é dada justamente pelo comutador dos operadores de dipolo como vimos na equação (2.24). Assim, o produto $[d_{Ai}(t), d_{Am}(t')]\{d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')\}$ mede como a flutuação do dipolo no átomo B induz um dipolo no átomo A . Separamos a seção a seguir para discutir melhor a relação entre o anticomutador e a flutuação dos dipolos.

2.2.2 Função de flutuação

Definimos a flutuação do momento de dipolo através da expressão

$$\eta_{ij}^\xi(t, t') = \frac{1}{\hbar} \langle \{d_{\xi i}(t), d_{\xi j}(t')\} \rangle \quad (\xi = A, B). \quad (2.57)$$

Note que para $t = t'$ o traço deste tensor é $\eta_{ii} = \langle \mathbf{d}^2 \rangle / \hbar = (\Delta \mathbf{d})^2 / \hbar$, na qual Δ representa o desvio padrão do operador de dipolo no estado fundamental, justificando o porque atribuímos a η_{ij} uma medida da flutuação. De forma completamente análoga ao que foi feito a partir da equação (2.24) para se chegar na equação (2.26), podemos identificar que a equação acima pode ser escrita como

$$\eta_{ij}^\xi(\tau) = \frac{1}{\hbar} \sum_r d_{\xi i}^{gr} d_{\xi j}^{rg} \left(e^{-i\omega_{rg}^\xi \tau} + e^{i\omega_{rg}^\xi \tau} \right), \quad (2.58)$$

na qual definimos $\tau = t - t'$. Este resultado mostra que η é função de t, t' apenas através da diferença $t - t'$ como esperado por simetria por translação temporal. Tomando a transformada de Fourier da equação acima podemos escrever a função de flutuação no espaço das frequências como

$$\eta_{ij}^\xi(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_r d_{\xi i}^{gr} d_{\xi j}^{rg} (\delta(\omega - \omega_{rg}^\xi) + \delta(\omega + \omega_{rg}^\xi)). \quad (2.59)$$

Se estivermos considerando um sistema isotrópico, podemos novamente utilizar a relação (2.30), obtendo $\eta_{ij}^\xi(\omega) = \eta^\xi(\omega)\delta_{im}$, com

$$\eta^\xi(\omega) = \frac{2\pi}{3\hbar} \sum_r |\mathbf{d}_\xi^{gr}|^2 (\delta(\omega - \omega_{rg}^\xi) + \delta(\omega + \omega_{rg}^\xi)). \quad (2.60)$$

Além disso, se considerarmos um modelo mais simples, com apenas dois níveis ($|g\rangle$ e $|e\rangle$), ou seja uma única frequência de transição que chamaremos de $\omega_{0\xi}$, e identificando $\alpha_{0\xi} = \frac{2}{3\hbar\omega_{0\xi}}|\mathbf{d}_\xi^{g0}|^2$ que foi definido na seção 2.1.2, a equação acima se resume a

$$\eta^\xi(\omega) = \alpha_{0\xi}\omega_{0\xi}\pi (\delta(\omega - \omega_{0\xi}) + \delta(\omega + \omega_{0\xi})). \quad (2.61)$$

Na seção a seguir calcularemos a energia de interação de London a partir do hamiltoniano obtido na seção anterior.

2.2.3 Obtenção da interação de London

Para calcularmos a energia de interação entre os dois átomos, usaremos novamente a teoria de perturbação. Para obtermos a correção em primeira ordem, basta tomarmos o valor esperado do Hamiltoniano de interação (2.56) no estado fundamental, obtendo

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{-i(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i\hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m\hat{r}_n)}{64\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^t dt' (\langle \{d_{Ai}(t), d_{Am}(t')\} [d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')] \rangle_{A,B} \\ &\quad + \langle [d_{Ai}(t), d_{Am}(t')] \{d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')\} \rangle_{A,B}) \\ &= \frac{-i(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i\hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m\hat{r}_n)}{64\hbar\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^t dt' (\langle \{d_{Ai}(t), d_{Am}(t')\} \rangle \langle [d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')] \rangle \\ &\quad + \langle [d_{Ai}(t), d_{Am}(t')] \rangle \langle \{d_{Bj}(t), d_{Bn}(t')\} \rangle), \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde o subíndice (A, B) na primeira linha indica que o valor esperado é realizado nos estados fundamentais dos dois átomos. Na segunda linha está implícito que cada valor esperado é tomado no estado do átomo relacionado a cada momento de dipolo, isto é, o valor esperado é calculado no estado que é o produto tensorial entre os estados fundamentais de cada átomo, $|g_A\rangle \otimes |g_B\rangle$. Podemos identificar na equação (2.62) tanto os elementos de matriz de polarizabilidade α_{im}^A e α_{jn}^B dos átomos, como discutido na seção 2.1.2, quanto os elementos de matriz da flutuação η_{im}^A e η_{jn}^B , como discutido na seção anterior, o que nos permite reescrevê-la na forma

$$\Delta E = \frac{-\hbar(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i\hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m\hat{r}_n)}{64\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\eta_{im}^A(\tau)\alpha_{jn}^B(\tau) + \alpha_{im}^A(\tau)\eta_{jn}^B(\tau)). \quad (2.63)$$

É conveniente se trabalhar no espaço de Fourier. Para tal, escrevemos as polarizabilidades como transformadas de Fourier inversas:

$$\Delta E = \frac{-\hbar(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i\hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m\hat{r}_n)}{64\pi^2\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left(\eta_{im}^A(\tau) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha_{jn}^B(\omega) e^{i\omega\tau} \right. \\ \left. + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha_{im}^A(\omega) e^{i\omega\tau} \eta_{jn}^B(\tau) \right), \quad (2.64)$$

que, após algumas manipulações, resulta em

$$\frac{-\hbar(\delta_{ij} - 3\hat{r}_i\hat{r}_j)(\delta_{mn} - 3\hat{r}_m\hat{r}_n)}{128\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\eta_{im}^{A*}(\omega) \alpha_{jn}^B(\omega) + \alpha_{im}^A(\omega) \eta_{jn}^{B*}(\omega) \right). \quad (2.65)$$

Podemos passar diretamente da equação (2.63) para a (2.65) ao evocarmos o teorema de Parseval.

Como primeira aplicação deste hamiltoniano desejamos re-obter o resultado para interação de London. Neste caso, lidamos com átomos donde a isotropia nos permite afirmar que $\alpha_{ij}^\xi(\omega) = \delta_{ij}\alpha^\xi(\omega)$ e $\eta_{ij}^\xi(\omega) = \delta_{ij}\eta^\xi(\omega)$, de forma que

$$\Delta E = \frac{-3\hbar}{64\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\eta^{A*}(\omega) \alpha^B(\omega) + \alpha^A(\omega) \eta^{B*}(\omega) \right). \quad (2.66)$$

Uma vez que $\eta(\tau)$ é uma função real e par podemos afirmar que $\eta(\omega)$ será também real e par (ver o apêndice A para uma demonstração), nos permitindo simplificar a expressão anterior para

$$\Delta E = \frac{-3\hbar}{64\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\eta^A(\omega) \alpha^B(\omega) + \alpha^A(\omega) \eta^B(\omega) \right). \quad (2.67)$$

Podemos mostrar a equivalência desta expressão com a equação (2.42) ao empregar o teorema flutuação-dissipação que é válido desde que o sistema esteja em equilíbrio térmico. Em nosso caso, consideramos os cálculos supondo equilíbrio térmico a 0 K. Fisicamente isto é razoável mesmo a temperatura ambiente uma vez que $k_B T$ é tipicamente muito menor do que as energias de transição atômicas (para temperatura ambiente $k_B T \sim 25$ meV enquanto as energias de transição do fundamental para os estados excitados são da ordem de eV). Esta hipótese de equilíbrio térmico a 0K estava implícita ao longo das discussões nas seções anteriores ao considerarmos que os átomos estavam no estado fundamental. Para T = 0K o teorema flutuação-dissipação nos garante que [70]

$$\eta^\xi(\omega) = 2 \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im}[\alpha^\xi(\omega)], \quad (\xi = A, B) \quad (2.68)$$

onde a função $\operatorname{sgn}(\omega)$ vale +1 caso ω seja positivo e -1 caso contrário, podendo ser definida da forma $\frac{\omega}{|\omega|}$. Inserindo a expressão acima na equação (2.67),

$$\Delta E = -\frac{3\hbar}{32\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im}[\alpha^A(\omega)] \alpha^B(\omega) + \alpha^A(\omega) \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im}[\alpha^B(\omega)] \right). \quad (2.69)$$

Como $\alpha(\tau)$ é uma função real, sabemos que $\text{Re}[\alpha(\omega)]$ ($\text{Im}[\alpha(\omega)]$) é uma função par (ímpar), como está demonstrado no apêndice A. Visto que os limites de integração da equação acima são simétricos em torno de 0, somente a parte par do integrando resulta em uma integral não nula, de forma que

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\frac{3\hbar}{16\pi^3\epsilon_0^2r^6} \int_0^\infty d\omega (\text{Im}[\alpha^A(\omega)]\text{Re}[\alpha^B(\omega)] + \text{Re}[\alpha^A(\omega)]\text{Im}[\alpha^B(\omega)]) \\ &= -\frac{3\hbar}{16\pi^3\epsilon_0^2r^6} \text{Im} \int_0^\infty d\omega \alpha^A(\omega)\alpha^B(\omega),\end{aligned}\quad (2.70)$$

onde foi usado que $\text{Im}[\alpha^A(\omega)]\text{Re}[\alpha^B(\omega)] + \text{Re}[\alpha^A(\omega)]\text{Im}[\alpha^B(\omega)] = \text{Im}[\alpha^A(\omega)\alpha^B(\omega)]$. Devido à causalidade, sabemos que a polarizabilidade é analítica no semiplano superior, ou seja, não possui polos nessa região. Além disso, é conhecido que qualquer função resposta tende a zero quando a frequência vai a infinito [71]. Fisicamente isto decorre do fato de que a matéria não consegue acompanhar campos que oscilem extremamente rápido. Por exemplo, para a polarizabilidade que estamos considerando, que é proporcional ao inverso do quadrado da frequência, fica claro que $\alpha(z) \rightarrow 0$ quando $z \rightarrow \infty$, onde $z = \omega + iu$. Dessa forma, podemos realizar uma rotação de Wick como discutido no apêndice B, de forma que a expressão acima pode ser escrita como

$$\Delta E = -\frac{3\hbar}{16\pi^3\epsilon_0^2r^6} \int_0^\infty d\omega \alpha^A(iu)\alpha^B(iu),\quad (2.71)$$

que é a forma usual de se encontrar a energia de London na literatura. Pela nossa demonstração fica claro o papel das flutuações de cada átomo e surge naturalmente a integração em frequências imaginárias. Podemos ganhar ainda mais intuição física ao discutirmos um modelo específico para a polarizabilidade, como o faremos na próxima subseção.

2.2.4 Modelo de 2 níveis

Aqui usaremos um modelo simples, de átomos de dois níveis e sem dissipação, para ilustrar a conveniência da equação anterior. Como pode ser visto nas seções 2.1.2 e 2.2.2, nesse modelo podemos escrever ($\xi = A, B$)

$$\begin{aligned}\alpha^\xi(\omega) &= \frac{\alpha_0^\xi \omega_{0\xi}^2}{\omega_{0\xi}^2 - \omega^2}, \\ \eta^\xi(\omega) &= \pi\alpha_0^\xi \omega_{0\xi} [\delta(\omega - \omega_{0\xi}) + \delta(\omega - \omega_{0\xi})].\end{aligned}\quad (2.72)$$

Analisaremos cada parcela da equação (2.67) separadamente, definindo

$$\Delta E^{\xi \rightarrow \xi'} = \frac{-3\hbar}{64\pi^3\epsilon_0 r^6} \int_{-\infty}^\infty d\omega \eta^\xi(\omega)\alpha^{\xi'}(\omega),\quad (2.73)$$

que representa fisicamente a contribuição para a energia de interação devido à correlação entre a flutuação do dipolo no átomo ξ com o dipolo induzido no átomo ξ' . Enfatizamos

que esta grandeza não fica explícita em abordagens tradicionais, que fornecem apenas o resultado final para a energia interna. Poder analisar esta decomposição fornece uma compreensão física mais profunda da interação de London e corresponde uma das maiores vantagens do uso do hamiltoniano efetivo (2.56). Em termos desta decomposição a energia de interação é escrita como $\Delta E = \Delta E^{A \rightarrow B} + \Delta E^{B \rightarrow A}$. Utilizando as equações (2.72) vemos que

$$\Delta E^{B \rightarrow A} = \frac{-3\hbar\alpha_0^A\alpha_0^B\omega_{0A}\omega_{0B}}{32\pi^2\epsilon_0^2r^6} \frac{\omega_{0A}}{\omega_{0A}^2 - \omega_{0B}^2}. \quad (2.74)$$

Se considerarmos que $\omega_{0A} > \omega_{0B}$, vemos que a energia é negativa, o que gera uma força atrativa entre os dois átomos. Já se $\omega_{0B} > \omega_{0A}$ um efeito mais interessante aparece, pois a energia se torna positiva, mostrando que esta parcela contribui para uma força repulsiva entre eles. Podemos ter uma intuição da razão para este comportamento pois percebemos que, caso o átomo que flutua possua uma frequência característica maior do que a do que é induzido, o átomo induzido (A) não consegue acompanhar as flutuações do outro (B). O papel da delta de Dirac na flutuação η indica que apenas importa a resposta de A na frequência que o B flutua, o que significa que basta calcularmos α_A na frequência $\omega = \omega_B$. Ora, nesta frequência vemos que se $\omega_{0A} < \omega_{0B}$ então $\alpha(\omega_A) < 0$ de forma que o dipolo em A fica em oposição de fase relativamente ao dipolo em B . Em outras palavras, o fenômeno de indução busca atração, mas como o dipolo A é lento quando ele finalmente se alinha com o campo produzido por B , este campo já está na direção oposta e o efeito líquido é que o A é repelido por B . Enquanto isto ocorre no termo $\Delta E^{B \rightarrow A}$, o oposto ocorre no termo complementar $\Delta E^{A \rightarrow B}$, e esse termo se torna negativo. A partir das expressões para ambos os termos, vemos que a atração supera a repulsão, o que é justificado devido ao átomo mais lento acoplar mais fracamente com o campo, o que decorre de α ser proporcional a ω_0^2 enquanto η é proporcional a ω_0 . No caso em que $\omega_{0A} = \omega_{0B}$, há uma divergência em cada termo, devido à ressonância, que seria contornada caso o modelo de polarizabilidade levasse em conta a dissipação. De qualquer forma, quando somamos os dois termos, nos deparamos com uma energia que não possui divergência, dada por

$$\Delta E = \frac{-3\hbar\alpha_0^A\alpha_0^B}{32\pi^2\epsilon_0^2r^6} \frac{\omega_{0A}\omega_{0B}}{\omega_{0A} + \omega_{0B}}. \quad (2.75)$$

Assim, vemos que por trás desta conhecida expressão há a composição de dois efeitos, um repulsivo e um atrativo, sendo que ambos podem ficar muito intensos (formalmente infinitos, na ausência de dissipação) quando temos átomos idênticos. No entanto, a composição dos dois fatores acaba por gerar uma força em geral muito pequena. Se ao menos tivéssemos como manipular os termos separadamente eventualmente poderíamos obter forças intensas e/ou repulsivas. O propósito central desta dissertação é mostrar que isso é possível com rotação!

3 Polarizabilidade de uma nanoesfera

No capítulo anterior apresentamos as forças dispersivas sempre imaginando o contexto físico de átomos. Embora este seja o caminho mais comum nos livros didáticos e também o cenário mais simples para entender o mecanismo físico envolvido na interação, na prática muitas vezes estamos interessados em forças dispersivas entre superfícies. Inclusive, forças dispersiva entre átomos se manifestam indiretamente de diversas formas, como por exemplo na condensação de gases nobres. No entanto, uma medida direta da força dispersiva entre átomos nunca foi feita. O primeiro experimento a demonstrar a força dispersiva com uma precisão maior, conduzida por S. Lamoreaux em 1997, envolveu uma esfera próxima a uma plano [72]. No contexto de forças entre superfícies a interação dispersiva é mais comumente referida na literatura como força de Casimir. Isto se deve a duas abordagens alternativas para se tratar esta interação: (1) como um efeito de condições de contorno para o campo eletromagnético do vácuo entre as superfícies, como feito originalmente por Casimir[74] e (2) como a correlação entre as flutuações de cargas e correntes elétricas nos materiais, como fizemos no capítulo anterior. Para uma discussão sobre as diferentes perspectivas de pensar estas interações remetemos o leitor a [73]. Uma vez que estaremos interessados na força entre nanoesferas separadas por distâncias grandes com relação ao seu raio, poderemos trabalhar na aproximação de dipolo elétrico donde a abordagem (2) é a mais conveniente. Na prática, sendo válida a aproximação de dipolo elétrico, o tratamento que apresentamos no capítulo para a força entre dois átomos/moléculas funciona de forma idêntica para nanoesferas, e devemos apenas incluir em nossas expressões a função de polarizabilidade apropriada para uma nanoesfera. Contudo, a modelagem para a polarizabilidade de uma nanoesfera difere um pouco do caso molecular, fazendo-se merecer um breve capítulo para que possamos lhe dar a devida atenção. Primeiramente, note que no caso de corpos extensos a polarizabilidade depende tanto da geometria quanto do material. Na próxima seção veremos como relacionar a polarizabilidade de uma nanoesfera com a permissividade elétrica do material que a constitui, e dedicamos a seção seguinte à modelagem da permissividade.

3.1 Conexão entre a polarizabilidade e a permissividade em uma nanoesfera

Como discutido anteriormente, sabemos que se um campo elétrico incide sobre um corpo extenso será induzido nele um momento de dipolo. Por outro lado, podemos pensar que esse dipolo é fruto de uma sobreposição de diversos dipolos induzidos em

cada elemento de volume do corpo. Conectar esses duas escalas - a resposta global da nanoesfera com a local - será crucial para esse trabalho, uma vez que buscaremos modelar uma polarizabilidade para a nanoesfera, que determina o quanto o campo consegue induzir esse dipolo global. A resposta local é uma propriedade apenas do material que compõe o objeto e não depende de sua forma geométrica, sendo caracterizada por sua permissividade elétrica ϵ , que aprenderemos a modelar a seguir.

O momento de dipolo total $\mathbf{d}(\omega)$ induzido no corpo devido a um campo elétrico aplicado $\mathbf{E}(\omega)$ (constante ao longo da nanoesfera devido à aproximação dipolar) é determinado pela sua polarizabilidade $\alpha(\omega)$, no espaço de Fourier, de acordo com a expressão

$$\mathbf{d}(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (3.1)$$

como vimos anteriormente. Em contrapartida, quando olhamos para o efeito local dentro do corpo, a polarização $\mathbf{P}(\omega)$, que é o momento de dipolo por unidade de volume, pode ser obtida através da expressão

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (3.2)$$

onde agora quem determina o quanto o material é polarizável é a susceptibilidade elétrica $\chi(\omega)$, que depende apenas do material que compõe o corpo, e do campo elétrico total $\mathbf{E}(\omega)$, dado pela superposição do campo aplicado \mathbf{E} com o campo gerado pelo resto da nanoesfera polarizada. Enquanto na escala em que todo o corpo é considerado como um dipolo não precisamos nos preocupar com nenhum mecanismo interno, quando olhamos para o campo contínuo de polarização, que sobreposto gera o dipolo total, precisamos levar em conta que cada dipolinho desses gera também um campo. Antes de procedermos gostaríamos de chamar atenção para alguns pontos na equação (3.2): (i) ela é válida supondo-se a aproximação linear. Esta é em geral uma ótima aproximação, por uma razão análoga à que demos para o caso atômico. (ii) Na equação (3.2) estamos supondo uma resposta local, isto é, tanto a polarização quanto o campo elétrico estão calculados no mesmo ponto do espaço. Esta aproximação corresponde a desprezar a dispersão espacial, a qual também é, para situações usuais, uma boa aproximação. Para uma discussão mais detalhada sobre este ponto consultar [75] e para uma discussão introdutória remetemos o leitor a [65]. (iii) o fato de χ não depender do ponto do espaço se deve a assumirmos uma nanoesfera homogênea.

Nosso objetivo agora é relacionarmos α com χ . Para tanto, podemos decompor $\mathbf{E}(\omega)$ em

$$\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{E}_P(\omega), \quad (3.3)$$

onde $\mathbf{E}_P(\omega)$ é o campo elétrico gerado por toda a polarização do corpo, que desejamos determinar. É razoável imaginar que mesmo que o campo aplicado \mathbf{E} seja uniforme, $\mathbf{E}_P(\omega)$

não o seja. Afinal, a soma dos campos produzidos pelo campo de polarização pode ser diferente a depender da posição dentro da esfera em que o calculamos. No entanto, embora seja anti-intuitivo a uma primeira vista, \mathbf{E}_P , e portanto \mathbf{P} , são uniformes. Para mostrarmos isso, começemos lembrando que em um meio homogêneo, linear e globalmente neutro não temos carga induzida, isto é $\rho = 0$ [76]. A intuição física é a de que um corpo neutro terá $\rho = 0$ na ausência de campo aplicado. Ao se aplicar um campo, este desloca as cargas que compõem o meio, porém este sendo homogêneo o deslocamento será uniforme donde ρ permanece nulo, com toda carga induzida se dando na superfície. Claro que este argumento não é uma demonstração, e nele também não fica clara a necessidade de resposta linear. Uma demonstração imediata vem de considerar o campo de indução elétrico \mathbf{D} . Na ausência de cargas livres temos $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$. Para um meio linear, $\mathbf{D}(\omega) = \epsilon \mathbf{E}(\omega)$, na qual $\epsilon(\omega)$ é conhecida como permissividade elétrica. A homogeneidade do material garante que ϵ não depende do ponto do espaço, de modo que $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$. Com as mesmas hipóteses que fizemos anteriormente vemos que estas equações implicam por sua vez que $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$. Lembrando que a divergência da polarização é $-\rho_b$, na qual ρ_b é a carga induzida no material, vemos que um meio homogêneo linear tem carga induzida apenas na superfície. Como veremos, esta é a razão chave pela qual a polarização na esfera será uniforme. Pela linearidade do material, podemos afirmar que $P_i(\mathbf{r}, \omega) = \zeta_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \mathfrak{E}_j(\omega)$, na qual ζ_{ij} é uma função que depende apenas do material e na qual supomos que o campo aplicado é uniforme. Por ser uma esfera, podemos afirmar que $\zeta_{ij}(\mathbf{r}, \omega) = \zeta(r) \delta_{ij}$, na qual escolhemos a origem do sistema de coordenadas no centro da esfera. Por fim, $\nabla \cdot \mathbf{P} = \nabla \zeta(r, \omega) \cdot \mathfrak{E}$, donde para se anular em todos os pontos do interior da nanoesfera devemos ter ζ constante. Em outras palavras, demonstramos que a polarização induzida por um campo elétrico aplicado uniforme em uma esfera é também uniforme. Estamos agora em posição de obter \mathbf{E}_P .

Esse campo é obtido em livros básicos, como em [76], mas aqui o demonstramos por um caminho alternativo, mais curto e sem a necessidade de equações diferenciais parciais. O potencial elétrico no ponto \mathbf{r} gerado por uma distribuição qualquer de cargas de densidade ρ pode ser escrito como [76]

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (3.4)$$

Na ausência de carga livre, a densidade de cargas vem toda da parte induzida, sendo, portanto, dada por $\rho = -\nabla \cdot (\mathbf{P} \Theta(R-r))$, onde $\Theta(r)$ é a função de Heaviside, introduzida na seção 2.1.2. O papel da função de degrau é garantir que a polarização seja nula fora da nanoesfera. Como vimos que \mathbf{P} é uniforme, vemos que de fato ρ é nulo no interior da esfera, e apenas na superfície a descontinuidade da função degrau leva a uma carga de superfície. O método que apresentamos, contudo, consiste em não escrever explicitamente ρ mas sim substituir a relação anterior na equação acima. Realizando uma integração por

partes podemos escrever que

$$\phi(\mathbf{r}) = - \int \nabla' \cdot \frac{\mathbf{P} \Theta(R-r)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \int \mathbf{P} \Theta(R-r) \cdot \nabla' \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (3.5)$$

De acordo com o Teorema de Gauss, o primeiro termo pode ser escrito como uma integral de superfície no infinito que, devido à presença de $\Theta(R-r)$ é nula. Já no segundo termo, por conta de $\Theta(R-r)$ a integral passa a ser avaliada apenas no espaço ocupado pela esfera, reduzindo a equação anterior a

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \mathbf{P} \cdot \nabla' \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (3.6)$$

Lembrando que a polarização dentro da esfera é uniforme, obtemos

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \mathbf{P} \cdot \int \nabla' \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ &= \mathbf{P} \cdot \int \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d^3\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Mas a integral na expressão acima é justamente o campo gerado por uma densidade de carga unitária, que pode ser obtido diretamente pela lei de Gauss e é dado por $\mathbf{r}/(3\epsilon_0)$. Finalmente, substituindo a integral acima, o potencial elétrico dentro da esfera neutra com distribuição constante de polarização é dado por

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}}{3\epsilon_0} \quad (3.8)$$

Então o campo elétrico produzido por \mathbf{P} dentro da esfera é uniforme e dado por

$$\mathbf{E}_P = -\nabla\phi = -\frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}. \quad (3.9)$$

Essa polarização é dada por 3.2 e, portanto, depende de ω , então o campo elétrico fica escrito da forma

$$\mathbf{E}(\omega) = -\frac{\mathbf{P}(\omega)}{3\epsilon_0}. \quad (3.10)$$

Sabendo que a susceptibilidade é dada por $\epsilon_0\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - \epsilon_0$ [76], onde ϵ é a permissividade elétrica do material e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e utilizando a equação acima e também a equação (3.3), podemos reescrever a equação (3.2) como

$$\mathbf{P}(\omega) = (\epsilon(\omega) - \epsilon_0) \left(\mathbf{E}(\omega) - \frac{\mathbf{P}(\omega)}{3\epsilon_0} \right). \quad (3.11)$$

Podemos, então, obter uma relação entre a polarizabilidade do corpo e a permissividade elétrica do material se substituirmos a relação (3.1) na equação acima, resultando em

$$\mathbf{P}(\omega) = (\epsilon(\omega) - \epsilon_0) \left(\frac{\mathbf{d}(\omega)}{\alpha(\omega)} - \frac{\mathbf{P}(\omega)}{3\epsilon_0} \right). \quad (3.12)$$

Lembrando que a polarização é o momento de dipolo dividido pelo volume V do corpo, uma vez que a polarização é uniforme, podemos substituir na relação acima $\mathbf{d}(\omega) = \mathbf{P}(\omega)V$, obtendo

$$\mathbf{P}(\omega) = (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0) \left(\frac{\mathbf{P}(\omega)V}{\alpha(\omega)} - \frac{\mathbf{P}(\omega)}{3\varepsilon_0} \right). \quad (3.13)$$

Após algumas manipulações algébricas e definindo $\epsilon(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0}$, podemos reescrever a equação acima como

$$\alpha(\omega) = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}. \quad (3.14)$$

Essa equação é amplamente utilizada na literatura, e permite que se obtenha a polarizabilidade de uma esfera a partir da permissividade elétrica do material. Portanto, agora precisamos apenas modelar uma permissividade elétrica para o material que consideraremos em nossas contas.

3.2 Modelo de permissividade

Enquanto a polarizabilidade representa a resposta atômica que fornece o momento de dipolo total da nanoesfera em termos do campo elétrico aplicado a partir da relação (3.1), a susceptibilidade elétrica $\chi(\omega)$ é a propriedade do material que relaciona a polarização induzida em um meio material em termos do campo elétrico total a partir da relação completamente análoga (3.2). Dessa forma, tudo o que foi feito para a obtenção da expressão (2.38) para a polarizabilidade pode ser feita de forma similar para a susceptibilidade. A ideia é que para campos fracos consideramos que há apenas um pequeno desvio do equilíbrio, donde o campo de polarização \mathbf{P} satisfaz a uma equação de oscilador harmônico. Na prática há diversos modos de vibração possíveis, consoantes com diferentes mecanismos físicos que comentaremos brevemente abaixo, de modo que devemos superpor diferentes contribuições, cada qual tributária de uma ressonância específica do material. De forma análoga ao que fizemos para a polarizabilidade, a susceptibilidade pode ser escrita na forma¹

$$\varepsilon_0\chi(\omega) = \sum_{r \neq 0} \frac{\varepsilon_0 f_r \omega_r^2}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma_r \omega}, \quad (3.15)$$

onde f_r é uma constante que tem como significado a contribuição estática da ressonância r . Lembrando que $\varepsilon_0\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - \varepsilon_0$ e definindo $\epsilon(\omega) = \varepsilon(\omega)/\varepsilon_0$, temos

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{r \neq 0} \frac{f_r \omega_r^2}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma_r \omega}. \quad (3.16)$$

A figura 2 apresenta um gráfico esquemático da permissividade elétrica $\epsilon(\omega)$ de um material em termos da frequência ω . Os pontos em que o gráfico muda de um platô

¹ Para uma demonstração completa ver [77], seção 18.5.4

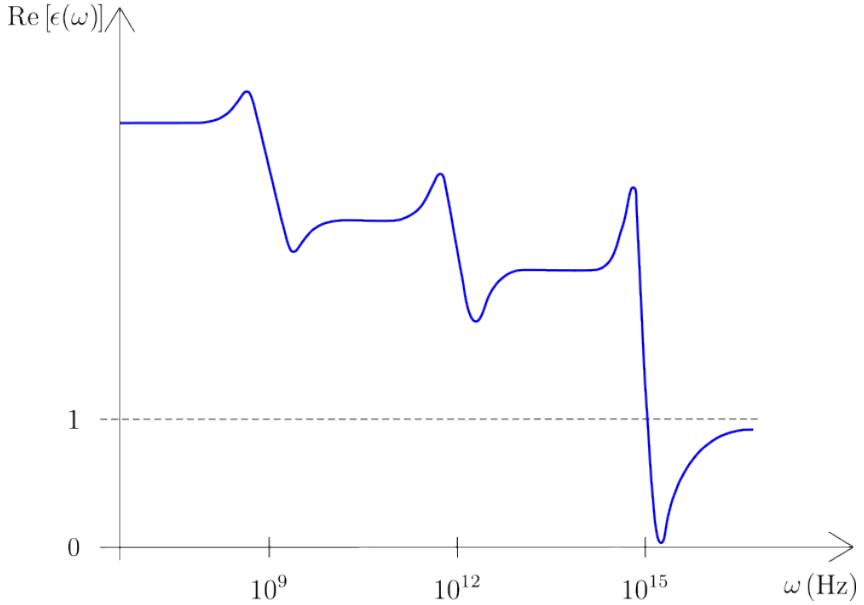


Figura 2 – Gráfico esquemático da parte real da permissividade elétrica de um material em função da frequência do campo aplicado. Note que conforme aumentamos a frequência passamos por ressonâncias entre as quais a permissividade varia pouco, constituindo plateaus. Estes plateaus tem valores menores a cada ressonância passada, tendendo ao valor de vácuo $\epsilon = 1$ para frequências muito altas.

para o outro são regiões em que a frequência ω está próxima de uma frequência característica ω_r do material. Embora possamos ter uma quantidade enorme de ressonâncias distintas no material, essas frequências não são números distribuídos aleatoriamente mas tipicamente estão concentrados em regiões específicas, permitindo modelar a resposta do material apenas por alguns picos. Isso ocorre porque as frequências estão relacionadas a modos de vibração específicos do material. Alguns são o análogo direto para o sólido de ressonâncias atômicas e moleculares, como por exemplo as transições eletrônicas, tipicamente próximas a $10^{15} - 10^{16}$ Hz. Outro exemplo são ressonâncias devido à vibração da posição dos átomos, que em sólidos cristalinos são denominados fônons e ocupam a região espectral $10^{12} - 10^{13}$ Hz, tipicamente, assim como no caso das transições vibracionais em moléculas. Claro que as posições específicas das ressonâncias dependem do material, e na prática uma modelagem precisa envolve picos múltiplos próximos entre si. Mas destacamos que em geral há regiões largas com plateaus onde não há ressonância alguma. A interpretação deste gráfico é na mesma linha que comentamos para a polarizabilidade na seção 2.1.2: para frequências muito maiores do que ω_r o modo de vibração correspondente a esta ressonância não consegue acompanhar o campo externo e está desligado, não contribuindo para a permissividade. Para frequências muito menores do que ω_r ela adiciona essencialmente com uma constante, sua contribuição para a permissividade estática, f_r . E para frequências próximas à ressonância temos um pico na permissividade. Assim, ao passarmos cada ressonância temos um plateau com um valor menor de permissividade,

indicando que a ressonância que cruzamos foi desligada. Ao passar a maior ressonância do material a permissividade tende a 1 que é o valor para o vácuo, indicando que o meio não consegue responder de forma nenhuma a este campo rapidamente oscilante, de modo que se torna na prática transparente.

Como esperado fisicamente (e verificaremos adiante), em nosso trabalho teremos resultados mais relevantes quando a frequência de rotação da nanoesfera é próxima de alguma frequência característica do material. Portanto, estaremos interessados em materiais com baixa frequência característica. Como mencionamos na introdução, atualmente consegue-se colocar nanoobjetos para girarem com velocidades angulares no máximo de 10^9 Hz, portanto esperamos que o efeito da rotação seja pequeno em materiais em que as primeiras ressonâncias sejam devidas aos fônonos. Um material muito conveniente é o BST, uma liga composta por Bário, Estrôncio e Titânio que apresenta uma ressonância na faixa de gigahertz devido a polaritons de superfície. Recentemente demonstrou-se que o BST pode aumentar significativamente a fricção do vácuo [78] e neste trabalho veremos que ele é promissor também para controlar a força dispersiva entre nanoesferas formadas por este material. Enfatizamos que para o efeito que investigamos tudo o que precisamos saber do material é uma expressão para a permissividade elétrica como função da frequência, e portanto para nossos propósitos não necessitamos de uma descrição detalhada do material, por essa razão não pormenorizaremos as propriedades do BST, já que em princípio qualquer outro material com ressonâncias na faixa do GHz seria equivalente para o que desejamos investigar. A razão de elegermos um material específico se dá por ser uma oportunidade de ilustrar que os efeitos que estudamos são significativos para valores realistas da dissipação.

Sabendo que a frequência de ressonância desse material está na ordem de 10^9 Hz, podemos conferir que existe uma boa janela na qual as duas condições de validade da nossa teoria são satisfeitas. A condição para desprezarmos o retardamento do campo eletromagnético é $\omega_0 r/c \ll 1$, que vem de dizer que o tempo que a luz leva para viajar $t_\gamma \sim r/c$ é muito menor do que o tempo das flutuações do dipolo $t_d \sim 1/\omega_0$. Como lidamos com frequência de transição na ordem do GHz, a condição de não retardamento é dada por $r \ll c/\omega_0 = 10^{-1}$ m. Já para satisfazermos a aproximação de dipolo, precisamos que a distância entre as nanoesferas seja muito maior do que os tamanhos delas, que são tipicamente da ordem de dezenas-centenas de nanômetros [15], o que significa que para a aproximação de dipolo ser válida devemos ter $r \gg 10^{-7}$ m. Assim, tudo o que precisamos é $10^{-7} \text{ m} \ll r \ll 10^{-1} \text{ m}$, deixando uma ampla janela de validade e mostrando que em muitos cenários nossas aproximações são consistentes entre si.

Como vimos, a contribuição dominante para a força dispersiva vem da menor frequência de transição. Desta forma, podemos simplificar a modelagem da permissividade do BST mantendo apenas o primeiro pico de ressonância. Discutiremos na próxima seção



Figura 3 – Gráfico esquemático de um modelo aproximado **da parte real** da permissividade elétrica de um material em termos da frequência do campo aplicado, considerando apenas o primeiro pico de ressonância.

esta descrição.

3.2.1 Permissividade com 1 ou 2 picos

Quando estamos interessados na resposta do material apenas na vizinhança de um dado pico, cuja frequência de transição denotaremos por ω_0 , podemos adotar uma descrição simplificada da permissividade do material mantendo apenas a ressonância de interesse. Com isso, o somatório na equação (3.16) se reduz a um único termo com $\omega_r = \omega_0$, $f_r = f_0$ e $\gamma_r = \gamma_0$ sendo, portanto, dado por

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{f_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_0 \omega}, \quad (3.17)$$

cujo gráfico está representado na figura 3. Em particular, estaremos interessados na polarizabilidade de uma nanoesfera, que pode ser obtida ao substituir a equação anterior na equação (3.14). Desta forma, obtemos

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0 R^3 f_0 \omega_0^2 / 3}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.18)$$

na qual $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 \sqrt{1 + f_0/3}$. Isso significa que a aproximação de um só pico na permissividade leva a um modelo com também uma só ressonância na polarizabilidade, porém com frequência de ressonância renormalizada. Fisicamente, esta renormalização vem do fato que o campo aplicado difere do campo resultante em cada ponto do material, devido ao campo adicional produzido pela polarização, como vimos anteriormente. Para vermos

isso mais claramente note que o modelo com um só pico corresponde a supor que na aproximação linear a dinâmica da polarização é a de um oscilador harmônico amortecido (para mais picos temos mais osciladores), que satisfaz à equação diferencial

$$\ddot{\mathbf{P}} + \gamma_0 \dot{\mathbf{P}} + \omega_0^2 \mathbf{P} = f_0 \omega_0^2 \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.19)$$

Note que em Fourier a equação anterior pode ser escrita como $\tilde{\mathbf{P}}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega)$ e obtendo $\chi(\omega)$ vemos que ele é compatível com o $\epsilon(\omega) = \chi(\omega) + 1$ dado na equação (3.17), confirmando a equivalência das descrições. Por outro lado, vimos que o campo local do material se relaciona com o campo aplicado através da relação

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}, \quad (3.20)$$

como vimos na seção 3.1 donde a equação para a polarização em termos do campo aplicado é dada por

$$\ddot{\mathbf{P}} + \gamma_0 \dot{\mathbf{P}} + \omega_0^2 \left(1 + \frac{f_0}{3}\right) \mathbf{P} = f_0 \omega_0^2 \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.21)$$

Desta forma, vemos que por efeito da blindagem devida ao campo criado pela nanoesfera, a oscilação harmônica da polarização vibra com a frequência renormalizada $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 \sqrt{1 + f_0/3}$ como obtivemos por um caminho alternativo acima. Além disso, note que multiplicando a equação anterior pelo volume da esfera $4\pi R^3/3$ obtemos diretamente a equação diferencial para o momento de dipolo da nanoesfera donde podemos via transformada de Fourier re-obter a equação (3.18).

No entanto, há uma sutileza que merece atenção. Na realidade a equação (3.17) não é uma boa descrição para o pico de ressonância que desejamos descrever, que é um pico de baixa frequência. Como vimos na figura 2, após a primeira ressonância a permissividade desce para um plateau que não é 1, e quanto menor a frequência do pico que analisamos tanto maior é o valor do plateau, já que mais modos contribuem. Desse modo, para modelarmos a permissividade adequadamente em torno do pico ficamos com algo como ilustrado na figura 4. Nesta modelagem a permissividade pode ser escrita na forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{f_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_0 \omega}, \quad (3.22)$$

na qual ϵ_∞ é uma constante que representa fisicamente a contribuição estática devido às excitações com ressonâncias mais altas do que ω_0 . Esta descrição do BST já foi empregada com sucesso na literatura, por exemplo na supracitada referência [78]. Esta modelagem, no entanto, possui uma inconsistência no sentido que não tende a 1 para frequências altas, significando que não temos o limite de transparência discutido anteriormente. Este plateau é importante, afinal para frequências acima de ω_0 as demais excitações do material continuam contribuindo para a permissividade, mas dizer que este plateau permanece indefidamente não é nada físico. Podemos remediar isso colocando uma segunda ressonância

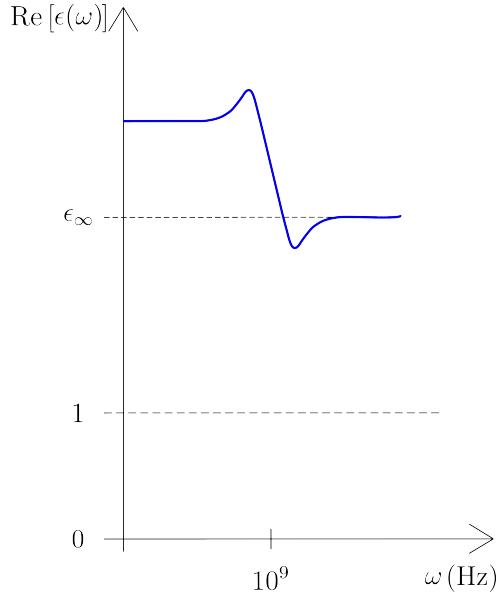


Figura 4 – Gráfico esquemático da parte real de um modelo aproximado de permissividade elétrica de um material em termos da frequência do campo aplicado, considerando as ressonâncias para além da primeira como uma contribuição constante para o primeiro pico, fazendo com que a permissividade tenda a ϵ_∞ para valores grandes de frequência.

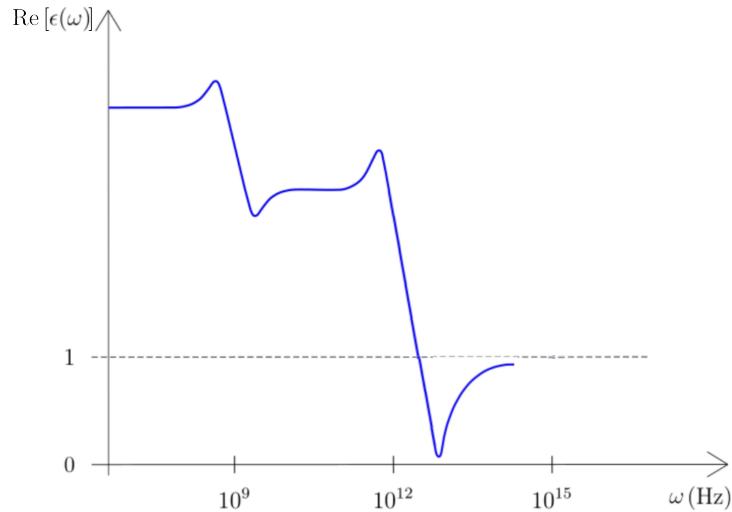


Figura 5 – Gráfico esquemático da parte real de um modelo aproximado de permissividade elétrica de um material em termos da frequência do campo aplicado, considerando apenas os dois primeiros picos de ressonância.

com frequência muito maior do que a primeira, o que nos leva à modelagem

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{f_0\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_0\omega} + \frac{f_1\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega}, \quad (3.23)$$

cujo gráfico é apresentado na figura (5). A ressonância $\omega_1 \gg \omega_0$ cumpre dois papéis: (i) garante que após a ressonância ω_0 tenhamos o plateau esperado e (ii) garante a transparência para altas frequências. As constantes f_1, ω_1 podem ser determinadas a partir da

modelagem do pico em ω_0 . Compararemos os diferentes modelos de permissividade no capítulo 5.

De posse de um modelo de polarizabilidade para a nanoesfera em repouso, basta apenas agora compreender como inserir a rotação nesse modelo. O próximo capítulo é, então, dedicado a esse estudo das rotações.

4 Efeitos da rotação na resposta dielétrica dos materiais

O objetivo dessa dissertação é analisar como rotações afetam a força de London entre duas nanoesferas. Para isso, precisaremos antes compreender como modelar as nanoesferas girantes e, especialmente, como inserir essa rotação nas expressões para essa força, apresentadas no capítulo 2. Portanto, esse capítulo é dedicado a esse estudo das rotações.

4.1 Tratamento do Manjavacas

Sabemos que um campo eletromagnético que incide em um objeto pode induzir nele um momento de dipolo, a depender da sua polarizabilidade, e esta polarizabilidade pode ser calculada a partir de algumas propriedades do material e da geometria do objeto. Já se o objeto estiver girando, também esperamos obter uma relação entre um dipolo induzido e o campo eletromagnético incidente, porém com uma polarizabilidade diferente. Na prática, podemos considerar que a interação de um campo eletromagnético com um objeto girante é equivalente à interação com este objeto parado desde que substituimos a polarizabilidade por uma que efetivamente leve em conta a rotação. Isso é o que é chamado de polarizabilidade efetiva e nosso objetivo central neste capítulo será obter uma expressão para ela. Nesta seção apresentaremos o tratamento que foi desenvolvido por Manjavacas em [55], para se obter a polarizabilidade efetiva de uma nanoesfera em rotação. Na próxima seção veremos um tratamento alternativo que desenvolvemos e que fornece interpretações físicas complementares.

Buscamos um $\boldsymbol{\alpha}^{(\Omega)}$ que satisfaça

$$\mathbf{d}(\omega) = \boldsymbol{\alpha}^{(\Omega)}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (4.1)$$

onde $\mathbf{d}(\omega)$ é o momento de dipolo induzido na nanoesfera girante, e $\mathbf{E}(\omega)$ é o campo elétrico aplicado. Para isso, faremos uma mudança de referencial para um que gira junto à nanoesfera, com a origem dos eixos fixada ao seu centro. Consideramos que a nanoesfera gira com velocidade angular $\boldsymbol{\Omega}$ constante e orientamos o eixo z paralelamente a $\boldsymbol{\Omega}$. Podemos relacionar um vetor \mathbf{r} visto do referencial do laboratório (S) com o vetor \mathbf{r}' visto do referencial que gira junto com a nanoesfera (S') através da equação

$$\mathbf{r} = \overleftrightarrow{R}(\Omega t) \mathbf{r}', \quad (4.2)$$

na qual \mathbf{R} denota a matriz rotação que é dada por [79].

$$\overleftrightarrow{R}(\Omega) = \begin{pmatrix} \cos(\Omega t) & -\sin(\Omega t) & 0 \\ \sin(\Omega t) & \cos(\Omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

A transformação anterior vale para qualquer grandeza vetorial, em particular para o operador de dipolo, de forma que podemos escrever

$$\begin{aligned} d_x(t) &= d'_x \cos(\Omega t) - d'_y \sin(\Omega t) \\ d_y(t) &= d'_x \sin(\Omega t) + d'_y \cos(\Omega t) \\ d_z(t) &= d'_z(t). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Como a transformação na componente z é trivial, a omitiremos nas próximas passagens. Estaremos interessados em obter uma polarizabilidade efetiva no espaço das frequências, e para isso tomaremos a transformada de Fourier das equações acima, que será mais simples de se fazer se as reescrevermos $\cos(\Omega t)$ e $\sin(\Omega t)$ na forma exponencial, como

$$\begin{aligned} d_x(t) &= \frac{1}{2} (d'_x e^{i\Omega t} + d''_x e^{-i\Omega t} + i d'_y e^{i\Omega t} - i d''_y e^{-i\Omega t}) \\ d_y(t) &= \frac{1}{2} (-i d'_x e^{i\Omega t} + i d''_x e^{-i\Omega t} + d'_y e^{i\Omega t} + d''_y e^{-i\Omega t}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Tomando a transformada de Fourier, obtemos

$$\begin{aligned} d_x(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (d'_x e^{it(\omega+\Omega)} + d''_x e^{it(\omega-\Omega)} + i d'_y e^{it(\omega+\Omega)} - i d''_y e^{it(\omega-\Omega)}) dt \\ d_y(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (-i d'_x e^{it(\omega+\Omega)} + i d''_x e^{it(\omega-\Omega)} + d'_y e^{it(\omega+\Omega)} + d''_y e^{it(\omega-\Omega)}) dt. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Consequentemente

$$\begin{aligned} d_x(\omega) &= \frac{1}{2} (d'_x(\omega_+) + d'_x(\omega_-) + i d'_y(\omega_+) - i d'_y(\omega_-)) \\ d_y(\omega) &= \frac{1}{2} (-i d'_x(\omega_+) + i d'_x(\omega_-) + d'_y(\omega_+) + d'_y(\omega_-)), \end{aligned} \quad (4.7)$$

com $\omega_{\pm} = \omega \pm \Omega$. Assim vemos que a rotação apenas desloca a frequência do dipolo não girante por $\pm\Omega$. Isto é por vezes denominado efeito Doppler rotacional [80]. Como o referencial que gira junto com a nanoesfera a percebe em repouso, consideramos que nesse referencial, a sua polarizabilidade é igual à polarizabilidade da nanoesfera sem rotação. Esta é a hipótese chave do tratamento do Manjavacas. Naturalmente esperamos que este tratamento não seja exato para qualquer frequência de rotação. Primeiramente, caso a nanoesfera gire de tal forma que o material atinja velocidades próximas a do som tensões mecânicas esfaleceriam o objeto. Como os pontos mais rápidos são os pontos da periferia,

a condição de estabilidade mecânica para uma esfera de raio a exige $\Omega a < v_{som}$, na qual $v_{som} \sim 10^4$ m/s representa a velocidade do som. Para esferas com $a \sim 10$ nm isso impõe $\Omega < 10^{12}$ Hz, dentro do que estamos trabalhando e também dos valores experimentais atingidos. A razão pela qual nosso modelo não captura esta limitação é que não incluímos os fônons em nosso tratamento. Da mesma forma, desconsideramos interações elétron-elétron em nosso modelo. Entretanto, esperamos que para frequências de rotações pequenas comparadas com as frequências características da dinâmica eletrônica, da ordem $10^{15} - 10^{16}$ Hz, a rotação arraste rigidamente o estado eletrônico de modo que a hipótese usada por Manjavacas (e por outros autores[81, 82]) é bem razoável. Tal descrição é usada com sucesso também em outros contextos, como no estudo de condensado de Bose-Einstein e prediz com sucesso os vórtices observados experimentalmente quando o condensado é posto para rodar, reforçando a validade do tratamento oferecido acima[83, 84].

No caso de um objeto esférico e uniforme parado, a polarizabilidade tem a forma $\overleftrightarrow{\alpha}(\omega) = \alpha(\omega)\mathbb{I}$, onde \mathbb{I} é a matriz identidade. Desta forma, empregamos na expressão anterior a relação $\mathbf{d}'(\omega) = \overleftrightarrow{\alpha}(\omega)\mathbf{E}'(\omega)$, obtendo

$$\begin{aligned} d_x(\omega) &= \frac{1}{2} (\alpha(\omega_+) E'_x(\omega_+) + \alpha(\omega_-) E'_x(\omega_-) + i\alpha(\omega_+) E'_y(\omega_+) - i\alpha(\omega_-) E'_y(\omega_-)) \\ d_y(\omega) &= \frac{1}{2} (-i\alpha(\omega_+) E'_x(\omega_+) + i\alpha(\omega_-) E'_x(\omega_-) + \alpha(\omega_+) E'_y(\omega_+) + \alpha(\omega_-) E'_y(\omega_-)). \end{aligned} \quad (4.8)$$

De forma semelhante ao que foi feito com o momento de dipolo, empregamos a equação (4.2) para o campo eletromagnético, obtendo expressões análogas às equações (4.7), que podem ser reescritas como

$$\begin{aligned} E_x(\omega) + iE_y(\omega) &= E'_x(\omega_+) + iE'_y(\omega_+) \\ E_x(\omega) - iE_y(\omega) &= E'_x(\omega_-) - iE'_y(\omega_-). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Substituindo estas relações na equação (4.8) obtemos expressões que relacionam as coordenadas do momento de dipolo escritas no referencial do laboratório com as coordenadas do campo elétrico, também escritas no mesmo referencial, dadas por

$$\begin{aligned} d_x(\omega) &= E_x(\omega) \frac{\alpha(\omega_+) + \alpha(\omega_-)}{2} + E_y(\omega) \frac{i(\alpha(\omega_+) - \alpha(\omega_-))}{2} \\ d_y(\omega) &= E_x(\omega) \frac{i(-\alpha(\omega_+) + \alpha(\omega_-))}{2} + E_y(\omega) \frac{\alpha(\omega_+) + \alpha(\omega_-)}{2}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Então podemos identificar $\mathbf{d}(\omega) = \overleftrightarrow{\alpha}^{(\Omega)}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$, com

$$\overleftrightarrow{\alpha}^{(\Omega)}(\omega) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega) & \alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ \alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega) & \alpha_{yy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

sendo

$$\begin{aligned} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega) &= \alpha_{yy}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{\alpha(\omega_+) + \alpha(\omega_-)}{2} \\ \alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= -\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{i(\alpha(\omega_+) - \alpha(\omega_-))}{2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Como demonstrado no apêndice A, a parte real da polarizabilidade deve ser par e a imaginária ímpar. Pode-se verificar diretamente a partir das expressões anteriores que se $\alpha(\omega)$ satisfaz a essa condição então também o faz $\alpha_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$. Além disso, as relações anteriores satisfazem à condição $\alpha_{ij}(\omega, \Omega) = \alpha_{ji}(\omega, -\Omega)$ conforme esperado por simetria por inversão temporal¹. Sabendo lidar com a polarizabilidade de nanoobjetos girantes, resta apenas aprendermos a modelar a função de flutuação η . Neste ponto, Manjavacas emprega o teorema de flutuação-dissipaçāo², dado por

$$\eta_{ij}^{(T)}(\omega) = \text{sgn}(\omega) \text{Im} [\alpha_{ij}(\omega) + \alpha_{ji}(\omega)]. \quad (4.13)$$

Por outro lado, podemos esperar que a rotação quebre o equilíbrio térmico, condição para a validade do teorema de flutuação-dissipaçāo. Na próxima seção desenvolveremos uma outra forma de obter a polarizabilidade efetiva, além de obtermos ao mesmo tempo a função de flutuação $\eta_{ij}(\omega)$, sem que se precise do teorema flutuação-dissipaçāo. Mostraremos que nosso caminho leva a uma função de flutuação diferente de $\eta_{ij}^{(T)}$ indicando realmente a quebra do equilíbrio térmico. Neste ponto nosso tratamento diferirá, portanto, de outros trabalhos que vêm sendo feitos na literatura [55, 56, 57, 58, 18]. No próximo capítulo investigaremos em mais detalhes as consequências acarretadas pela diferença de tratamento na função de flutuação e argumentaremos em favor de nosso resultado.

4.2 Demonstração alternativa da polarizabilidade de uma esfera em rotação

Uma outra abordagem para se obter essa polarizabilidade efetiva é partindo da sua definição, obtida na seção 2.1.2 como

$$\alpha_{ij}(t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_i(t), d_j(t')] \rangle, \quad (4.14)$$

onde o valor esperado é realizado no estado fundamental. Buscaremos então uma polarizabilidade efetiva $\alpha_{ij}^{(\Omega)}(t - t')$ escrita em termos das funções de correlação $\langle [d_i^{(\Omega)}(t), d_j^{(\Omega)}(t')] \rangle$ para os dipolos em rotação. Para isso, vamos começar avaliando como a rotação afeta o operador de momento de dipolo.

4.2.1 Dipolos em rotação

Existem diversas formas de modelar a rotação, a depender da forma com que ela ocorre. Por exemplo, se estivermos falando de um átomo, podemos pensar que uma rotação muito rápida poderia excitar o átomo, de forma que não poderíamos mais considerá-lo

¹ Para uma discussão aprofundada ver seção 125 de [70]

² Para uma demonstração ver seção 125 de [70]

no estado fundamental. Para que isso não ocorra, a frequência de rotação não poderia ser da ordem das frequências eletrônicas ($\sim 10^{15}$ Hz). Já para a nanoesfera, o equivalente à rotação excitar o átomo seria a deformação do objeto. Nesse modelo supomos que a rotação é lenta o suficiente para que a nanoesfera não seja deformada, o que significa que podemos considerar que o seu estado $|\psi\rangle$ é girado rigidamente com frequência angular Ω através da transformação³

$$|\psi^{(\Omega)}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} |\psi\rangle, \quad (4.15)$$

onde L_z representa o operador de momento angular orbital e onde escolhemos o eixo z como sendo o eixo de rotação, sem que haja perda de generalidade. Enfatizamos que a notação escolhida é tal que sempre que nos referirmos a um estado ou operador ao qual foi aplicada a rotação utilizaremos o índice (Ω) , enquanto quando não houver nenhum índice estaremos nos referindo à nanoesfera parada.

Ao mesmo tempo que podemos interpretar da maneira que está escrita acima, em que o efeito da rotação se dá nos estados, podemos alternativamente imaginar que os estados são os mesmos que no caso parado e são os operadores que carregam a informação da rotação. Isso é um análogo rotacional para a dicotomia Heisenberg versus Schrödinger que colocam quadros equivalentes para a dinâmica temporal de um sistema quântico. Para nossos propósitos estamos particularmente interessados no operador de dipolo. Para estabelecermos este paralelo, basta analisar o valor esperado do momento de dipolo, dado por

$$\langle \psi^{(\Omega)} | d_i(t) | \psi^{(\Omega)} \rangle = \langle \psi | e^{\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} d_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} | \psi \rangle = \langle \psi | d_i^{(\Omega)}(t) | \psi \rangle. \quad (4.16)$$

onde definimos $d_i^{(\Omega)}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} d_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z}$ como sendo o momento de dipolo que roda com frequência Ω em torno do eixo z . Para interpretar o que essa rotação no operador significa, lembremos que

$$d_i(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \quad (4.17)$$

Como a nanoesfera possui simetria esférica, $[H_0, L_z] = 0$ e, portanto, podemos escrever

$$d_i^{(\Omega)}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} e^{\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} d_i^{(\Omega)} e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}, \quad (4.18)$$

onde definimos $d_i^{(\Omega)} = e^{\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z}$. Podemos calcular $d_i^{(\Omega)}$ fazendo a substituição $\Omega t = \phi$ e realizando a derivada de uma componente i em relação a ϕ . Então definindo

$$e^{\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}\Omega t L_z} = e^{\frac{i}{\hbar}\phi L_z} d_i e^{-\frac{i}{\hbar}\phi L_z} = d_i(\phi), \quad (4.19)$$

temos

$$\frac{d}{d\phi} d_i(\phi) = \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\phi L_z} [L_z, d_i(0)] e^{-\frac{i}{\hbar}\phi L_z}. \quad (4.20)$$

³ para uma discussão aprofundada ver [63], seção 3.1

Sabendo que $[L_z, r_i] = i\hbar\epsilon_{zij}r_j$, então

$$\frac{d}{d\phi}d_i(\phi) = -\epsilon_{zij}e^{\frac{i}{\hbar}\phi L_z}d_j(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\phi L_z} = -\epsilon_{zij}d_j(\phi). \quad (4.21)$$

Avaliando a componente z

$$\frac{d}{d\phi}d_z(\phi) = -\epsilon_{zzj}d_j(\phi) = 0. \quad (4.22)$$

Então, $d_z(\phi) = d_z(0)$, ou seja, como esperado a rotação não afeta a componente z do momento de dipolo. Avaliando as componentes x e y temos que

$$\begin{cases} \frac{d}{d\phi}d_x(\phi) = -\epsilon_{zxj}d_j(\phi) = -d_y(\phi) \\ \frac{d}{d\phi}d_y(\phi) = -\epsilon_{zyj}d_j(\phi) = d_x(\phi) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d^2}{d\phi^2}d_x(\phi) = -d_x(\phi) \\ \frac{d^2}{d\phi^2}d_y(\phi) = -d_y(\phi) \end{cases}, \quad (4.23)$$

cuja solução é

$$\begin{aligned} d_x(\phi) &= d_x(0) \cos(\phi) - d_y(0) \sin(\phi) \\ d_y(\phi) &= d_y(0) \cos(\phi) + d_x(0) \sin(\phi). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} d_x^{(\Omega)} &= d_x \cos(\Omega t) - d_y \sin(\Omega t) \\ d_y^{(\Omega)} &= d_y \cos(\Omega t) + d_x \sin(\Omega t) \\ d_z^{(\Omega)} &= d_z. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Aplicando a evolução temporal definida na equação (4.18), finalmente podemos escrever que

$$\begin{aligned} d_x^{(\Omega)}(t) &= d_x(t) \cos(\Omega t) - d_y(t) \sin(\Omega t) \\ d_y^{(\Omega)}(t) &= d_y(t) \cos(\Omega t) + d_x(t) \sin(\Omega t) \\ d_z^{(\Omega)}(t) &= d_z(t). \end{aligned} \quad (4.26)$$

A escolha de vestir o efeito da rotação no operador em vez dos estados é mais conveniente para analisar o efeito da rotação nas funções de resposta elétricas do material, que é a peça chave para podermos analisar a interação dispersiva, como vimos no capítulo anterior.

4.2.2 Obtenção da polarizabilidade e da função de flutuação

De posse dos operadores de dipolo em rotação obtidos acima, podemos calcular o efeito da rotação nas funções de correlação das componentes do momento de dipolo em diferentes instantes de tempo. Primeiramente, vamos calcular a função de correlação da coordenada x :

$$\begin{aligned} \langle d_x^{(\Omega)}(t)d_x^{(\Omega)}(t') \rangle &= \langle d_x(t)d_x(t') \rangle \cos(\Omega t) \cos(\Omega t') + \langle d_y(t)d_y(t') \rangle \sin(\Omega t) \sin(\Omega t') \\ &\quad - \langle d_y(t)d_x(t') \rangle \sin(\Omega t) \cos(\Omega t') - \langle d_x(t)d_y(t') \rangle \cos(\Omega t) \sin(\Omega t'). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Lembremos que o valor esperado se dá no estado fundamental da nanoesfera parada. Por simetria esférica temos que

$$\langle d_i(t)d_j(t') \rangle = \langle \mathbf{d}(t) \cdot \mathbf{d}(t') \rangle \frac{\delta_{ij}}{3}, \quad (4.28)$$

o que também significa que

$$\langle d_x(t)d_x(t') \rangle = \langle d_y(t)d_y(t') \rangle = \langle d_z(t)d_z(t') \rangle. \quad (4.29)$$

Com isso, a equação (4.27) se resume a

$$\langle d_x^{(\Omega)}(t)d_x^{(\Omega)}(t') \rangle = \langle d_x(t)d_x(t') \rangle \cos(\Omega(t - t')). \quad (4.30)$$

Seguindo o mesmo caminho para o cálculo da função de correlação para as outras coordenadas obtemos

$$\langle d_x^{(\Omega)}(t)d_y^{(\Omega)}(t') \rangle = -\langle d_x(t)d_x(t') \rangle \sin(\Omega(t - t')), \quad (4.31)$$

além de

$$\begin{aligned} \langle d_y^{(\Omega)}(t)d_y^{(\Omega)}(t') \rangle &= \langle d_x^{(\Omega)}(t)d_x^{(\Omega)}(t') \rangle \\ \langle d_y^{(\Omega)}(t)d_x^{(\Omega)}(t') \rangle &= -\langle d_x^{(\Omega)}(t)d_y^{(\Omega)}(t') \rangle \\ \langle d_z^{(\Omega)}(t)d_x^{(\Omega)}(t') \rangle &= \langle d_z^{(\Omega)}(t)d_y^{(\Omega)}(t') \rangle = 0 \\ \langle d_z^{(\Omega)}(t)d_z^{(\Omega)}(t') \rangle &= \langle d_z(t)d_z(t') \rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

Podemos, então, calcular os comutadores das funções de correlação:

$$\begin{aligned} \langle [d_x^{(\Omega)}(t), d_x^{(\Omega)}(t')] \rangle &= (\langle d_x(t)d_x(t') \rangle \cos(\Omega(t - t')) - \langle d_x(t')d_x(t) \rangle \cos(\Omega(t' - t))) \\ &= \langle [d_x(t), d_x(t')] \rangle \cos(\Omega(t - t')), \\ \langle [d_x^{(\Omega)}(t), d_y^{(\Omega)}(t')] \rangle &= (-\langle d_x(t)d_x(t') \rangle \sin(\Omega(t - t')) - \langle d_x(t')d_x(t) \rangle \sin(\Omega(t' - t))) \\ &= -\langle [d_x(t), d_x(t')] \rangle \sin(\Omega(t' - t)). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Finalmente, buscaremos uma expressão para a polarizabilidade efetiva inserindo as relações acima em $\alpha_{ij}^{(\Omega)}(t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_i^{(\Omega)}(t), d_j^{(\Omega)}(t')] \rangle$, obtendo

$$\begin{aligned} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(t - t') &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_x(t), d_x(t')] \rangle \cos(\Omega(t - t')), \\ \alpha_{xy}^{(\Omega)}(t - t') &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_x(t), d_x(t')] \rangle \sin(\Omega(t' - t)), \end{aligned} \quad (4.34)$$

Quando a nanoesfera está em repouso podemos considerar isotropia espacial, de modo que a matriz de polarizabilidade $\overleftrightarrow{\alpha}(t - t')$ se reduz a $\alpha(t - t')\mathbb{I}$, onde \mathbb{I} é a matriz identidade

e $\alpha(t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [d_x(t), d_x(t')] \rangle$. Portanto, identificando $\alpha(t - t')$ na equação acima e retomando as relações (4.32), obtemos

$$\begin{aligned}\alpha_{xx}^{(\Omega)}(t - t') &= \alpha_{yy}^{(\Omega)}(t - t') = \cos(\Omega(t' - t))\alpha(t - t'), \\ \alpha_{xy}^{(\Omega)}(t - t') &= -\alpha_{yx}^{(\Omega)}(t - t') = -\sin(\Omega(t' - t))\alpha(t - t'),\end{aligned}\quad (4.35)$$

além de, trivialmente, $\alpha_{zi}^{(\Omega)}(t - t') = \alpha_{iz}^{(\Omega)}(t - t') = 0$ ($i = x, y$) e $\alpha_{zz}^{(\Omega)}(t - t') = \alpha(t - t')$. Podemos tomar a transformada de Fourier das equações acima da mesma forma que foi feito na equação (4.6) se reescrevermos $\sin(\Omega(\tau))$ ($\tau = t' - t$) na forma de exponencial imaginária, como

$$\begin{aligned}\alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega) &= \alpha_{yy}^{(\Omega)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\tau) \frac{1}{2} (e^{i\Omega\tau} + e^{-i\Omega\tau}) e^{i\omega\tau} d\tau, \\ \alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= -\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\tau) \frac{i}{2} (e^{i\Omega\tau} - e^{-i\Omega\tau}) e^{i\omega\tau} d\tau,\end{aligned}\quad (4.36)$$

resultando em

$$\begin{aligned}\alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega) &= \alpha_{yy}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{\alpha(\omega_+) + \alpha(\omega_-)}{2}, \\ \alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= -\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{i(\alpha(\omega_+) - \alpha(\omega_-))}{2}.\end{aligned}\quad (4.37)$$

novamente, de maneira trivial obtemos $\alpha_{zz}^{(\Omega)}(\omega) = \alpha(\omega)$ e $\alpha_{zi}^{(\Omega)}(\omega) = \alpha_{iz}^{(\Omega)} = 0$ para $i = x, y$. Assim, a matriz de polarizabilidade efetiva pode ser escrita como

$$\overleftrightarrow{\alpha}^{(\Omega)}(\omega) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega) & \alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ \alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega) & \alpha_{yy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.38)$$

que é justamente a mesma matriz obtida na seção anterior. A grande diferença entre o método utilizado na seção anterior e o utilizado nessa é que por esse segundo caminho podemos obter a matriz de flutuação $\boldsymbol{\eta}^{(\Omega)}(\omega)$ através da sua definição, dada pela equação (2.57).

Os cálculos são rigorosamente os mesmos, substituindo-se os comutadores por anti-comutadores, de modo que chegamos em expressões iguais para a função de flutuação:

$$\overleftrightarrow{\eta}^{(\Omega)}(\omega) = \begin{pmatrix} \eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) & \eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ \eta_{yx}^{(\Omega)}(\omega) & \eta_{yy}^{(\Omega)}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \eta(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.39)$$

com

$$\begin{aligned}\eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) &= \eta_{yy}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{\eta(\omega_+) + \eta(\omega_-)}{2}, \\ \eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= -\eta_{yx}^{(\Omega)}(\omega) = \frac{i(\eta(\omega_+) - \eta(\omega_-))}{2}.\end{aligned}\quad (4.40)$$

Enquanto $\eta(\omega)$ é real, por ser a transformada de Fourier de uma função real e par (ver apêndice) o mesmo vale apenas para as componentes diagonais de $\eta_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$. As componentes fora da diagonal são na verdade imaginárias puras. Isso ocorre por que $\{\langle d_x(t)d_y(t') \rangle\}$ é invariante na troca simultânea $t \leftrightarrow t'$ e $x \leftrightarrow y$, no entanto $\eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) = -\eta_{yx}^{(\Omega)}(\omega)$, donde diferentemente das componentes diagonais $\eta_{xx}^{(\Omega)}(\tau)$ é ímpar em τ .

De posse das expressões para os elementos das matrizes de polarizabilidade efetiva e da flutuação efetiva, podemos analisar a hipótese de equilíbrio térmico. Se ele fosse válido, $\alpha_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$ e $\eta_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$ deveriam satisfazer a relação (4.13). Vemos imediatamente que esse não é o caso uma vez que pela eq.(4.37) $\alpha_{xy}^{(\Omega)}(\omega) = -\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega)$, donde a equação (4.13) implicaria na ausência de termos fora da diagonal para $\eta_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$, o que não ocorre. Além disso, mesmo as componentes diagonais de $\eta_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$ estão em desacordo com as previsões de equilíbrio como pode ser visto da seguinte forma: supondo que quando a nanoesfera está em equilíbrio valha o teorema flutuação-dissipaçāo, podemos afirmar que $\eta(\omega_{\pm}) = 2 \operatorname{sgn}(\omega_{\pm}) \operatorname{Im}[\alpha(\omega_{\pm})]$. Portanto,

$$\eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) = \operatorname{sgn}(\omega_+) \operatorname{Im}[\alpha(\omega_+)] + \operatorname{sgn}(\omega_-) \operatorname{Im}[\alpha(\omega_-)]. \quad (4.41)$$

Caso $\Omega < |\omega|$ temos $\operatorname{sgn}(\omega_+) = \operatorname{sgn}(\omega) = \operatorname{sgn}(\omega_-)$, donde a expressão acima se reduz a $\eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) = 2 \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega)$ mostrando que para $\Omega < |\omega|$ vale o teorema flutuação-dissipaçāo para as componentes diagonais. Porém, para $\Omega > |\omega|$ aí o teorema não vale. Supondo $\omega > 0$ vemos que nessa situação $\operatorname{sgn}(\omega_-) = -\operatorname{sgn}(\omega)$ donde $\eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) \neq 2 \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im} \alpha_{xx}^{(\Omega)}(\omega)$. Podemos inclusive obter uma relação interessante entre a flutuação e a dissipação mesmo nesse caso $\Omega > \omega > 0$ ao substituir $\operatorname{sgn}(\omega_-) = -\operatorname{sgn}(\omega)$ na eq.(4.41) e usar a eq.(4.37):

$$\eta_{xx}^{(\Omega)}(\omega) = 2 \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Re}[\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega)]. \quad (4.42)$$

Note que a parte real de $\alpha_{yx}^{(\Omega)}(\omega)$ está ligada com a parte imaginária de $\alpha(\omega)$, a qual carrega a informação da dissipação, de modo que a relação acima ainda é uma relação entre flutuação e dissipação. Contudo, a rotação mistura frequências devido ao desvio Doppler rotacional de modo que a relação entre $\eta_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$ e $\alpha_{ij}^{(\Omega)}(\omega)$ não é a mesma dada pelo teorema flutuação-dissipaçāo. Podemos, ainda, estabelecer uma relação análoga para $\eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega)$:

$$\begin{aligned} \eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= 2i \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Re}[\alpha_{yx}(\omega)] \quad (\Omega < |\omega|), \\ \eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= 2i \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im}[\alpha_{xx}(\omega)] \quad (\Omega > \omega > 0), \\ \eta_{xy}^{(\Omega)}(\omega) &= -2i \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im}[\alpha_{xx}(\omega)] \quad (\Omega > -\omega > 0). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Note que a quebra do equilíbrio térmico aqui se dá pela mistura de frequências proporcionada pelo efeito Doppler rotacional, porém o sistema permanece descrito por um estado

puro. O efeito da rotação é dado inteiramente pela transformação unitária presente na eq. (4.15).

No próximo capítulo discutiremos os resultados principais desta dissertação e combinaremos os resultados apresentados até aqui para ver a influência da rotação na força dispersiva entre duas nanoesferas.

5 Efeitos de rotação na força de Van der Waals

No capítulo 2 demonstramos que podemos escrever a energia de interação de London entre dois corpos através da expressão (2.65), que está escrita em termos da polarizabilidade e da função de flutuação dos materiais. Já no capítulo 3 nós mostramos como escrever a polarizabilidade da nanoesfera em termos da permissividade do material, bem como discutimos modelos para a permissividade, motivando o uso do BST como um exemplo de material promissor a ser estudado. Por fim, no capítulo anterior vimos como a rotação pode ser implementada através de tensores efetivos para a polarizabilidade e para a função de flutuação. Nesse capítulo, a fim de avaliar como as rotações afetam a força de London entre duas nanoesferas, inserimos as equações da polarizabilidade e flutuação efetivas (4.38) e (4.39) na expressão da energia de interação (2.65). Para isso, consideraremos em especial detalhe o caso em que as duas nanoesferas giram em torno do eixo que as une, deixando como perspectiva outras configurações. Por fim, iremos comparar a interação obtida com a que teríamos obtido caso tivéssemos considerado que a rotação não quebra o equilíbrio térmico.

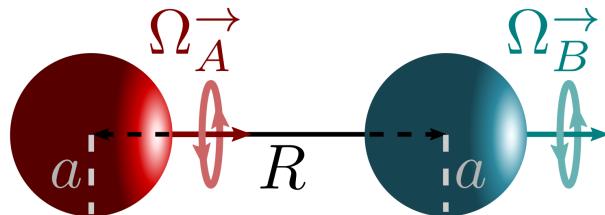


Figura 6 – Representação da configuração em que as nanoesferas giram em torno do eixo que as une.

Orientamos nosso sistema de eixos de forma que o eixo z esteja ao longo da reta que une as nanoesferas, de modo que $\mathbf{r} \parallel \hat{\mathbf{z}}$, onde \mathbf{r} é o vetor posição de uma nanoesfera com relação à outra, como representado na figura 6. Dessa forma, na equação (2.65), $\hat{r}_i \hat{r}_j$ e $\hat{r}_m \hat{r}_n$ podem ser reescritos como $\delta_{iz} \delta_{jz}$ e $\delta_{zm} \delta_{nz}$, respectivamente, reduzindo a energia de interação a

$$\frac{-\hbar}{128\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\alpha_{im}^A(\omega) \eta_{im}^{B*}(\omega) - 3\alpha_{iz}^A(\omega) \eta_{iz}^{B*}(\omega) - 3\alpha_{zm}^A(\omega) \eta_{zm}^{B*}(\omega) + 9\alpha_{zz}^A(\omega) \eta_{zz}^{B*}(\omega) \right) + A \leftrightarrow B, \quad (5.1)$$

onde $A \leftrightarrow B$ indica que se deve somar os mesmos termos trocando A por B e vice versa. Realizando a soma sobre os índices, e levando em conta a estrutura das matrizes

de polarizabilidade e flutuação dadas por (4.38) e (4.39), obtemos

$$\Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = \frac{-\hbar}{64\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha_{xx}^A \eta_{xx}^B - \alpha_{xy}^A \eta_{xy}^B + 2\alpha_{zz}^A \eta_{zz}^B) + A \leftrightarrow B. \quad (5.2)$$

Substituindo os elementos das matrizes de polarizabilidade e flutuação na equação anterior obtemos

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow} &= \frac{-\hbar}{64\pi^3\epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{1}{4} [\alpha^A(\omega_{A+}) + \alpha^A(\omega_{A-})] [\eta^B(\omega_{B+}) + \eta^B(\omega_{B-})] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} [\alpha^A(\omega_{A+}) - \alpha^A(\omega_{A-})] [\eta^B(\omega_{B+}) - \eta^B(\omega_{B-})] \right) + 2\alpha^A(\omega) \eta^B(\omega) + A \leftrightarrow B. \\ &= -\frac{\hbar}{128\pi^3\epsilon_0^2 R^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega_{A+}) \eta^B(\omega_{B+}) + \alpha^A(\omega_{A-}) \eta^B(\omega_{B-}) + 4\alpha^A(\omega) \eta^B(\omega)) \\ &\quad + A \leftrightarrow B, \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde $\omega_{\xi\pm} = \omega \pm \Omega_\xi$. Como esperado, se as frequências de rotação forem nulas, ou seja $\Omega_A = \Omega_B = 0$, nós reobtemos a energia de London usual (2.42). Fazendo a mudança de variável $\omega + \Omega_B \rightarrow \omega$ no primeiro termo do integrando da expressão acima e a mudança $\omega - \Omega_B \rightarrow \omega$ no segundo, reduzimos a equação anterior para

$$\Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = -\frac{\hbar}{128\pi^3\epsilon_0^2 R^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)) \eta^B(\omega) + A \leftrightarrow B, \quad (5.4)$$

onde definimos $\Omega_{AB} = \Omega_A - \Omega_B$. Podemos escrever a energia de interação dessa forma significa que, como esperado, essa configuração é equivalente a uma nanoesfera estar parada e a outra girando com frequência angular $\Omega_A - \Omega_B$, ou seja, apenas a frequência de rotação relativa importa. Em particular, se as duas nanoesferas giram com mesma frequência ($\Omega_A = \Omega_B$), a energia recai na energia de London, em que ambas estão em repouso. Antes de calcularmos a energia com o modelo de polarizabilidade completo discutido no capítulo 3, vamos calcular uma aproximação, de um modelo de polarizabilidade de dois níveis e sem dissipação, para ganharmos uma intuição física sobre o efeito da rotação na interação dispersiva entre nanoesferas girantes.

5.1 Energia considerando uma polarizabilidade sem dissipação

Como primeiro exemplo consideremos a polarizabilidade através do modelo de 2 níveis como discutimos na equação (3.18), e consideremos $\gamma = 0$. Por simplicidade, denotaremos $\tilde{\omega}$ por ω . Desta forma

$$\alpha^\xi(\omega) = \frac{\alpha_{0\xi}\omega_{0\xi}^2}{\omega_{0\xi}^2 - \omega^2}. \quad (5.5)$$

Note que formalmente essa polarizabilidade é a mesma de um átomo de dois níveis como discutido na seção 2.1.2. A função de flutuação que corresponde a esta polarizabilidade

foi obtida na seção 2.2.2 e é dada por

$$\eta^\xi(\omega) = \alpha_{0\xi}\omega_{0\xi}\pi (\delta(\omega - \omega_{0\xi}) + \delta(\omega + \omega_{0\xi})). \quad (5.6)$$

Vamos analisar cada termo separadamente da equação (5.4). Como mostrado na seção 2.2.4, o termo que não é afetado pela rotação das nanoesferas é dado por

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega)\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega)\eta^A(\omega)) = 2\pi\alpha_0^A\alpha_0^B \frac{\omega_{0A}\omega_{0B}}{\omega_{0A} + \omega_{0B}}. \quad (5.7)$$

Enfatizamos que cada parcela separadamente da integração acima possui uma divergência, devido às divergências da polarizabilidade (5.5). No entanto, lembremos que a soma das parcelas cancela as divergências. Considerando agora os termos que são influenciados pela rotação, começemos observando que

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega - \Omega_{AB})\eta^A(\omega)) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega)\eta^A(\omega + \Omega_{AB})). \end{aligned} \quad (5.8)$$

que pode ser demonstrado ao realizarmos a mudança de variáveis $\omega \rightarrow \omega - \Omega_{AB}$ na segunda parcela. Substituindo (5.5) e (5.6) na equação acima obtemos

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega)\eta^A(\omega + \Omega_{AB})) \\ &= \alpha_{0A}\omega_{0A}\alpha_{0B}\omega_{0B}\pi \left(\frac{\omega_{0A}}{\omega_{0A}^2 - (\omega_{0B} + \Omega_{AB})^2} + \frac{\omega_{0B}}{\omega_{0B}^2 - (\omega_{0A} + \Omega_{AB})^2} + \Omega_{AB} \leftrightarrow -\Omega_{AB} \right) \\ &= \alpha_{0A}\omega_{0A}\alpha_{0B}\omega_{0B}\pi \left(\frac{\Omega_{AB}(\omega_{0A} + \omega_{0B}) + (\omega_{0A} - \omega_{0B})^2}{(\omega_{0A} + \omega_{0B} + \Omega_{AB})(\Omega_{AB}^2 - (\omega_{0A} - \omega_{0B})^2)} + \Omega_{AB} \leftrightarrow -\Omega_{AB} \right), \end{aligned} \quad (5.9)$$

onde o termo $\Omega_{AB} \leftrightarrow -\Omega_{AB}$ significa que devem ser somados ainda os dois outros termos realizando a troca $\Omega_{AB} \leftrightarrow -\Omega_{AB}$. Realizando a soma acima, obtemos

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega)\eta^A(\omega + \Omega_{AB})) \\ &= 2\alpha_{0A}\omega_{0A}\alpha_{0B}\omega_{0B}\pi \left(\frac{\omega_{0A} + \omega_{0B}}{(\omega_{0A} + \omega_{0B})^2 - \Omega_{AB}^2} \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Avaliando agora os termos que sobraram em (5.4), começando com uma troca de variáveis análoga à que fizemos podemos re-escrevermos na forma

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega - \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega + \Omega_{AB})\eta^A(\omega)) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (\alpha^A(\omega - \Omega_{AB})\eta^B(\omega) + \alpha^B(\omega)\eta^A(\omega - \Omega_{AB})). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Ao escrevermos da forma como fizemos na segunda linha, vemos que esta integração é a mesma que fizemos anteriormente trocando-se $\Omega_{AB} \rightarrow -\Omega_{AB}$. Como o resultado (5.10) é par em Ω_{AB} , vemos que estas integrações fornecem o mesmo resultado obtido anteriormente. Dessa forma, somando todos os termos da equação (5.4), temos

$$\Delta E = \frac{-\hbar\alpha_0^A\alpha_0^B\omega_{0A}\omega_{0B}}{32\pi^2\epsilon_0^2r^6(\omega_{0A} + \omega_{0B})} \left(\frac{(\omega_{0A} + \omega_{0B})^2}{(\omega_{0A} + \omega_{0B})^2 - \Omega_{AB}^2} + 2 \right). \quad (5.12)$$

Se a rotação relativa for nula, ou seja, $\Omega_{AB} = 0$, reobtemos a energia de London usual, como encontrado na equação (2.75). Já se a frequência de rotação relativa é muito maior do que $\omega_{0A} + \omega_{0B}$, a energia de interação cai para $2/3$ da energia de London. Interpretaremos este limite posteriormente, e nos referiremos a ele como limite assintótico $\Omega \rightarrow \infty$. Mas deve-se sempre manter em mente que nossos resultados são válidos apenas para o regime de frequências discutidos pormenorizadamente na seção 4.1, mas que para $\omega_{0A}, \omega_{0B} \sim \text{GHz}$ são amplamente satisfeitos desde que Ω seja menor do que THz. Passemos ao ponto mais central para nossa análise. Nesse modelo vemos que existe uma divergência na energia quando $\omega_{0A} + \omega_{0B} = \Omega_{AB}$, que é o resultado central desta dissertação: a rotação desloca a frequências de resposta, constituindo o chamado efeito Doppler rotacional. Tal deslocamento faz com que as divergências de cada termo não se cancelem ao serem somadas fazendo com que a rotação possa ter uma influência enorme na interação dispersiva, e isto constitui o mecanismo físico central que permite usar rotações para manipular a força dispersiva, que é a tese basilar desta dissertação. Naturalmente, a divergência mostra que não podemos desprezar dissipação para a análise da interação dispersiva entre as nanoesferas, contudo, indica que para dissipações fracas o efeito da rotação pode ser dramático na vizinhança da ressonância. Exploraremos isso melhor na próxima seção.

Antes de encerrar esta seção, note que se Ω_{AB} está próximo da ressonância $\omega_A + \omega_B$ mas acima dela então $\Delta E > 0$ indicando que há repulsão. Quando $\Omega_{AB} \gg (\omega_A + \omega_B)$, ΔE fica novamente negativa mas necessariamente menor em módulo do que o valor de London. Em outras palavras, a contribuição que envolve Ω_{AB} fica sempre negativa quando $\Omega_{AB} > \omega_A + \omega_B$ mostrando que a rotação enfraquece a interação. Podemos ganhar uma intuição física deste resultado analisando separadamente cada contribuição para a força dispersiva. O termo que envolve a flutuação de A induzindo um dipolo em B (dado pelos termos envolvendo $\eta_A(\omega \pm \Omega_{AB})\alpha_B(\omega)$) ficam repulsivos para altas frequências de rotação pois B enxerga efetivamente uma nanoesfera A girando mais rapidamente do que B consegue acompanhar, de forma que quando B tenta seguir a flutuação de A esta já girou deixando os dipolos de ambas nanoesferas anti-correlacionados. O mesmo vale para o outro termo, envolvendo $\alpha_A(\omega \pm \Omega_{AB})\eta_B(\omega)$: A percebe B rodando muito rapidamente e não consegue também acompanhar, havendo uma anti-correlação (a polarizabilidade fica negativa para altas frequências) que gera repulsão. Essa intuição também nos permite compreender o valor de saturação da energia, já que à medida que as frequências de rotação ficam muito maiores do que as frequências de oscilação dos dipolos a descorrelação vai aumentando, passando do ponto em que há uma anti-correlação para uma descorrelação total, ou seja, quando, por exemplo, a nanoesfera A tenta acompanhar a flutuação do dipolo de B , este já girou com uma frequência tão alta, que o dipolo de B não tem mais

relação alguma com o dipolo de A . Com isso poderíamos pensar que deixaria de haver qualquer interação entre eles. No entanto, devemos lembrar que, quando a rotação é em torno do eixo z apenas os eixos x e y da polarizabilidade são afetados pela rotação, o que significa que os dipolos no eixo z não são descorrelacionados, havendo ainda uma interação entre as nanoesferas. Esse limite de frequências muito altas na prática é equivalente a um sistema composto por, no lugar de esferas, agulhas, já que a polarizabilidade passa a ter somente a componente z , o que corresponde justamente à polarizabilidade de uma agulha, entendida aqui como um objeto unidimensional no sentido que apresenta movimento de cargas (e, portanto, flutuação de dipolo) em uma só direção.

5.2 Energia levando em conta dissipação

Para um sistema com dissipação não é tão simples modelarmos uma função de flutuação a partir da sua definição (2.57). Isto porque com dissipação não podemos considerar as flutuações eletrônicas como um sistema isolado e precisaríamos trocar o formalismo hamiltoniano empregado nessa dissertação por um formalismo de sistemas quânticos abertos. Para a polarizabilidade pudemos evitar esse caminho uma vez que vimos na seção 2.1.2 que ela pode ser obtida através da modelagem da equação diferencial satisfeita pelo dipolo como um oscilador harmônico, de modo que a dissipação pode ser implementada como estamos acostumados ao analisar osciladores harmônicos amortecidos, algo sem análogo para a função de flutuação. No entanto, sabemos que para a nanoesfera parada pudemos escrever a flutuação em termos da polarizabilidade através do teorema flutuação-dissipação, como já foi discutido anteriormente. Portanto, como na equação (5.4) a função de flutuação aparece apenas para a nanoesfera parada, pudemos substituir $\eta^B(\omega)$ por $\eta^B(\omega) = 2 \operatorname{sgn}(\omega) \operatorname{Im} [\alpha^B(\omega)]$, obtendo

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = & -\frac{\hbar}{64\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn}(\omega) (\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)) \operatorname{Im} [\alpha^B(\omega)] \\ & + A \leftrightarrow B. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Como a integral acima percorre um intervalo simétrico em torno de $\omega = 0$, apenas a parte par do integrando resulta em uma integral não nula. De acordo com a discussão presente no apêndice A, a parte real de $\alpha^\xi(\omega)$ ($\xi = A, B$) é par, enquanto a parte imaginária é ímpar, ou seja $\operatorname{Re}[\alpha^\xi(-\omega)] = \operatorname{Re}[\alpha^\xi(\omega)]$ e $\operatorname{Im}[\alpha^\xi(-\omega)] = -\operatorname{Im}[\alpha^\xi(\omega)]$. Desta forma, pudemos analisar a paridade da soma entre parênteses na equação acima, tomando a sua

parte real e imaginária. Denotando $\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)$ por $f(\omega, \Omega_{AB})$,

$$\begin{aligned}\text{Re}[f(\omega, \Omega_{AB})] &= \text{Re}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)] \\ &= \text{Re}[\alpha^A(-\omega - \Omega_{AB}) + \alpha^A(-\omega + \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(-\omega)] = \text{Re}[f(-\omega, \Omega_{AB})], \\ \text{Im}[f(\omega, \Omega_{AB})] &= \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)] \\ &= -\text{Im}[\alpha^A(-\omega - \Omega_{AB}) + \alpha^A(-\omega + \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(-\omega)] = -\text{Im}[f(-\omega, \Omega_{AB})].\end{aligned}\tag{5.14}$$

Ou seja, o termo entre parêntesis na equação (5.13) possui parte real par e parte imaginária ímpar em torno de ω . Sendo a função $\text{sgn}(\omega)$ ímpar, apenas a parte par do termo entre parêntesis na equação (5.13) resulta uma integral não nula e podemos escrever

$$\begin{aligned}\Delta E_{\rightarrow\rightarrow} &= -\frac{\hbar}{32\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \int_0^\infty d\omega \text{Re}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)] \text{Im}[\alpha^B(\omega)] \\ &\quad + A \leftrightarrow B.\end{aligned}\tag{5.15}$$

Agora vamos abrir o termo $A \leftrightarrow B$. Primeiramente, note que ao realizarmos esta troca o sinal de $\Omega_{AB} = \Omega_A - \Omega_B$ inverte. No entanto, o integrando acima é simétrico nesta troca, já que devemos somar em termos deslocados por $\pm\Omega_{AB}$. Desejamos juntar o termo $A \leftrightarrow B$ com o que calculamos acima, de modo que como primeiro passo reescrevemos Ω_{BA} como $-\Omega_{AB}$:

$$\begin{aligned}&\int_0^\infty d\omega \text{Re}[\alpha^B(\omega + \Omega_{BA}) + \alpha^B(\omega - \Omega_{BA}) + 4\alpha^B(\omega)] \text{Im}[\alpha^A(\omega)] \\ &= \int_0^\infty d\omega \text{Re}[\alpha^B(\omega - \Omega_{AB}) + \alpha^B(\omega + \Omega_{AB}) + 4\alpha^B(\omega)] \text{Im}[\alpha^A(\omega)].\end{aligned}\tag{5.16}$$

A grande diferença agora com relação ao que calculamos na equação (5.15) é que as bandas deslocadas $\pm\Omega_{AB}$ estão na resposta da nanoesfera B em vez da A. Mas isso pode ser contornado fazendo a substituição $\omega + \Omega_{AB} \rightarrow \omega$ no primeiro termo do integrando e $\omega - \Omega_{AB} \rightarrow \omega$ no segundo, de forma que a rotação fica inteiramente descrita na nanoesfera A, e podemos reescrever a integral acima como

$$\begin{aligned}&\int_{\Omega_{AB}}^\infty d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega - \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] + \int_{-\Omega_{AB}}^\infty d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \\ &\quad + \int_0^\infty d\omega 4\text{Im}[\alpha^A(\omega)] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \\ &= \int_0^\infty d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \\ &\quad + \int_{\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega - \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] + \int_{-\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)].\end{aligned}\tag{5.17}$$

Inserindo as integrais acima na equação (5.15), como $\text{Re}[x]\text{Im}[y] + \text{Re}[y]\text{Im}[x] = \text{Im}[xy]$, podemos escrever a energia de interação como

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = & -\frac{\hbar}{32\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \left\{ \int_0^\infty d\omega \text{Im} \left[(\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)) \alpha^B(\omega) \right] \right. \\ & \left. + \int_{\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega - \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] + \int_{-\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \right\}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

As duas últimas integrais são iguais, como pode ser verificado fazendo a substituição $\omega \rightarrow -\omega$ na última integral da equação acima e usando as propriedades de paridade das partes real e imaginária de $\alpha(\omega)$. Sendo assim, podemos escrever a equação anterior como

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = & -\frac{\hbar}{32\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \left\{ \int_0^\infty d\omega \text{Im} \left[(\alpha^A(\omega + \Omega_{AB}) + \alpha^A(\omega - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(\omega)) \alpha^B(\omega) \right] \right. \\ & \left. + 2 \int_{-\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \right\}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Identificando que a polarizabilidade continua analítica no semiplano superior, mesmo com as correções na frequência, podemos realizar uma rotação de Wick na integral presente na primeira linha da equação acima (ver apêndice B), obtendo

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow} = & -\frac{\hbar}{32\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \left\{ \int_0^\infty du \left((\alpha^A(iu + \Omega_{AB}) + \alpha^A(iu - \Omega_{AB}) + 4\alpha^A(iu)) \alpha^B(iu) \right) \right. \\ & \left. + 2 \int_{-\Omega_{AB}}^0 d\omega \text{Im}[\alpha^A(\omega + \Omega_{AB})] \text{Re}[\alpha^B(\omega)] \right\}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

A seguir, utilizando um software para calcular as integrais numericamente, vamos analisar a expressão acima considerando que ambas as esferas são compostas por BST e utilizando os modelos de polarizabilidade para este material, como discutido no capítulo 3. Nessas análises consideraremos que as nanoesferas são iguais, o que significa que os índices em α^A , α^B , ω_{0A} e ω_{0B} podem ser suprimidos. Faremos gráficos que mostram o impacto da rotação na energia de interação em termos da frequência de rotação. Para isso calcularemos a energia de interação relativa, dada pela energia que obtivemos em (5.20) ($\Delta E_{\rightarrow\rightarrow}$) dividida pela energia de London sem rotação (ΔE_L), dada por (2.71). Consideramos duas situações: uma em que as duas nanoesferas giram com mesma frequência de rotação no mesmo sentido ($\Omega_A = \Omega_B$), que representaremos em azul nos gráficos, e a outra é o caso em que as nanoesferas giram com mesmo módulo de frequência de rotação porém em sentidos opostos ($\Omega_A = -\Omega_B$), que representaremos em vermelho. Os gráficos apresentarão no eixo vertical a energia de interação relativa, e no eixo horizontal a frequência de rotação relativa Ω_{AB} normalizada pela menor frequência de vibração característica do material ω_0 .

5.3 Resultados

Nesta seção final apresentaremos resultados para a interação entre nanoesferas girantes considerando que ambas são feitas de BST. Separamos nossa análise em duas seções. Na primeira usamos o resultado que obtivemos para a função de flutuação sem suporte equilíbrio térmico. Na segunda comparamos com os resultados que assumem equilíbrio térmico.

5.3.1 Efeito da rotação fora do equilíbrio

5.3.1.1 Energia utilizando um modelo de 1 pico

Primeiramente, vamos considerar o modelo mais simples para a nanoesfera composta pelo material BST, dado pela equação (3.17), que, como discutido no capítulo 3, esperamos que dê uma boa descrição para frequências altas, mas não necessariamente para frequências próximas ao pico. Para o material que estamos considerando, os parâmetros que melhor ajustam a curva de permissividade são [78, 85] $\gamma = 2.8 \times 10^8$ Hz, $\omega_0 = 5.7 \times 10^9$ Hz e $f_0 = 12.17$. Nesse caso, o gráfico é dado pela figura 7, onde o gráfico menor, inserido no maior, destaca a região de saturação da energia de interação.

Escolhemos o eixo das ordenadas como a razão entre a energia de interação com rotação normalizada pela energia de London, de modo que podemos identificar que para os valores de energia relativa maiores do que 1 a rotação atua no sentido de aumentar a atração entre as nanoesferas. Já quando a energia está entre 0 e 1 a interação entre as nanoesferas é atenuada, sendo suprimida quando a energia é igual a 0. O que tem de mais interessante nesse gráfico é que a energia relativa chega a valores negativos, o que significa que a rotação consegue inverter o sentido da interação, tornando uma força que originalmente é atrativa em repulsiva. Consideramos esse resultado muito relevante, pois no contexto das forças dispersivas é muito raro encontrarmos configurações que gerem repulsão, devido à própria natureza da força, e é tema de grande interesse na comunidade, conforme discutimos na introdução. O efeito é bem grande e a força repulsiva pode ser mais do que 4 vezes mais intensa do que a força original. Além disso, a rotação pode amplificar a força também, resultando em uma força de London gigante que pode ser superior a 6 vezes a força original. Assim como obtivemos em nosso cálculo analítico, rotações com velocidades angulares inferiores à do pico aumentam a atração, enquanto que para velocidades angulares superiores a rotação contribui com um termo repulsivo que perto do pico supera a atração de London, mas que para Ω_{AB} muito grande apenas tem o efeito de atenuar a força. Note que no limite assintótico $\Omega_{AB} \rightarrow \infty$ a interação vai para 2/3 da energia de London, como previsto anteriormente. Outro ponto que merece nossa atenção é que o pico foi deslocado de $2\omega_0$, o que já era esperado de acordo com a discussão presente no capítulo 3. Destacamos, por fim, que, como esperado, no caso em

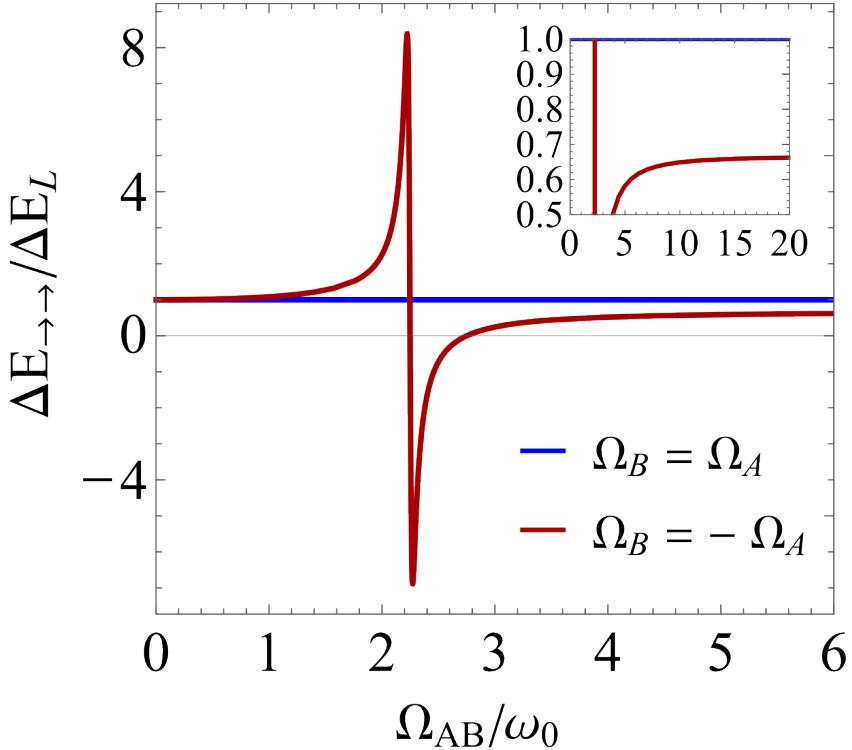


Figura 7 – Gráfico da energia de interação entre duas nanoesferas girantes normalizada pela energia de interação das nanoesferas paradas, em termos da frequência de rotação relativa normalizada pela frequência de ressonância, utilizando um modelo de permissividade elétrica aproximado com um pico e $\epsilon_\infty = 1$. No inset é apresentado o mesmo gráfico, em outra escala, para que se possa visualizar o valor da energia para frequências de rotação altas.

que ambas as nanoesferas giram no mesmo sentido a energia de interação é sempre igual à energia de London, o que significa que essa configuração é equivalente a se elas estivessem paradas.

5.3.1.2 Energia com modelo de 2 picos

Agora vamos analisar nossos resultados utilizando os modelos de permissividade que levam em conta dois picos. Em primeiro lugar, vamos utilizar a permissividade dada pela equação (3.22), onde o segundo pico é levado em conta de maneira aproximada como uma contribuição constante que dá origem a um $\epsilon_\infty \neq 1$. No caso do material BST, $\epsilon_\infty = 2.896$ [78, 85]. Nesse caso, o gráfico está representado na figura (os demais parâmetros numéricos são os mesmos usados na subseção anterior) 8.

Podemos identificar que o gráfico fica muito semelhante ao apresentado na seção anterior, porém com 3 diferenças principais. A primeira é que o pico está deslocado de um valor diferente do outro, o que é esperado, já que nesse modelo temos um ϵ_∞ diferente, o que contribui para a nova frequência de ressonância. Outro ponto que destacamos é que os picos do gráfico são menores do que no outro caso. Agora a característica nesse gráfico

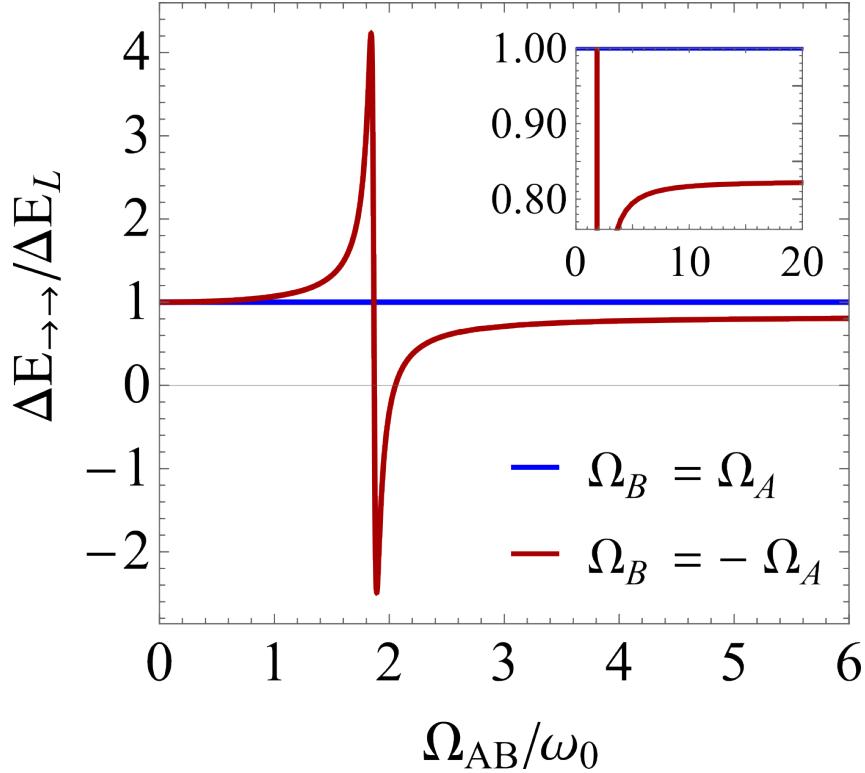


Figura 8 – Gráfico da energia de interação entre duas nanoesferas girantes normalizada pela energia de interação das nanoesferas paradas, em termos da frequência de rotação relativa normalizada pela frequência de ressonância, utilizando um modelo de permissividade elétrica aproximado com um pico e $\epsilon_{\infty} \neq 1$. No inset é apresentado o mesmo gráfico, em outra escala, para que se possa visualizar o valor da energia para frequências de rotação altas.

que mais chama atenção é que o valor da saturação da energia de interação não tende para o previsto ($2/3$). Mas isso pode ser compreendido pelo fato de que já não esperávamos ter uma boa confiança no modelo quando a frequência de rotação é muito maior do que a frequência de ressonância.

Por fim, utilizando o modelo mais acurado para a permissividade elétrica da nanoesfera, dado pela equação (3.23), que esperamos que modele bem os resultados tanto próximo ao primeiro pico quanto quando a frequência de rotação tende ao infinito, obtemos o mesmo gráfico que foi apresentado na seção 5.3.1.1. Isso significa que, na verdade, o gráfico na figura 8 não é confiável nem para frequências de rotação altas nem para aquelas próximas à ressonância, o que pode parecer, a princípio, incoerente. No entanto, temos que levar em conta que a energia de interação é um efeito de banda larga, ou seja, que leva em conta todas as frequências presentes no campo eletromagnético, o que significa que estamos sim levando em conta frequências muito mais altas do que a frequência de ressonância, mesmo quando a frequência de rotação é baixa. Quando $\epsilon_{\infty} \neq 1$ isso significa que não há transparência para nenhuma frequência, isto é as nanoesferas interagem mesmo para frequências muito altas. Isso significa que tanto com rotação quanto em Lon-

don somamos um termo espúrio para a energia de interação, de modo que isso afeta a razão $\Delta E_{\rightarrow\rightarrow}/\Delta E_L$, como observado no gráfico. Em outras palavras, a modelagem do pico do BST empregando-se $\epsilon_\infty \neq 1$ é razoável apenas para fenômenos envolvendo apenas uma faixa estreita do espectro em torno da ressonância como no caso de emissão espontânea de um fóton e da transferência ressonante de energia.

5.3.2 Energia de interação considerando equilíbrio térmico

Para finalizar, vamos analisar como seria o gráfico da energia de interação se estivéssemos considerando que a rotação não quebra a suposição de equilíbrio térmico. Partindo da equação (5.2), substituímos a função de flutuação pela sua expressão dada pelo teorema flutuação dissipação

$$\eta_{ij}^{\xi(T)(\Omega)}(\omega) = \text{sgn}(\omega) \text{Im} [\alpha_{ij}^{\xi(\Omega)}(\omega) + \alpha_{ji}^{\xi(\Omega)}(\omega)]. \quad (5.21)$$

Nesse caso, o termo $\alpha_{xy}^A \eta_{xy}^B$ se cancela, e, lembrando que o elemento zz da polarizabilidade não é alterado quando as nanoesferas giram em torno do eixo z , a energia de interação considerando equilíbrio térmico se reduz a

$$\Delta E_{\rightarrow\rightarrow}^{(T)} = \frac{-\hbar}{32\pi^3 \epsilon_0^2 r^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\alpha_{xx}^{A(\Omega)} \text{sgn}(\omega) \text{Im} [\alpha_{xx}^{B(\Omega)}(\omega)] + 2\alpha^A(\omega) \text{sgn}(\omega) \text{Im} [\alpha^B(\omega)] \right) + A \leftrightarrow B. \quad (5.22)$$

Analizando a paridade de $\alpha_{xx}^{\xi(\Omega)}(\omega, \Omega)$ utilizando os argumentos apresentados no apêndice A, vemos que $\text{Re}[\alpha_{xx}^{\xi(\Omega)}(\omega)]$ é uma função par, enquanto $\text{Im}[\alpha_{xx}^{\xi(\Omega)}(\omega)]$ é uma função ímpar. Como a integral na equação acima percorre um intervalo simétrico em torno de 0, somente a parte par do integrando resulta uma integral não nula e, como a função $\text{sgn}(\omega)$ é ímpar, temos que

$$\Delta E_{\rightarrow\rightarrow}^{(T)} = \frac{-2\hbar}{32\pi^3 \epsilon_0^2 r^6} \int_0^{\infty} d\omega \left(\text{Re}[\alpha_{xx}^{A(\Omega)}] \text{Im} [\alpha_{xx}^{B(\Omega)}(\omega)] + 2\text{Re}[\alpha^A(\omega)] \text{Im} [\alpha^B(\omega)] \right) + A \leftrightarrow B. \quad (5.23)$$

Somando o termo $A \leftrightarrow B$ e lembrando da propriedade $\text{Re}[x]\text{Im}[y] + \text{Re}[y]\text{Im}[x] = \text{Im}[xy]$, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow}^{(T)} &= \frac{-2\hbar}{32\pi^3 \epsilon_0^2 r^6} \text{Im} \int_0^{\infty} d\omega \left(\alpha_{xx}^{A(\Omega)} \alpha_{xx}^{B(\Omega)}(\omega) + 2\alpha^A(\omega) \alpha^B(\omega) \right) \\ &= \frac{-\hbar}{64\pi^3 \epsilon_0^2 r^6} \text{Im} \int_0^{\infty} d\omega \left((\alpha^A(\omega_+) + \alpha^A(\omega_-))(\alpha^B(\omega_+) + \alpha^B(\omega_-)) + 8\alpha^A(\omega) \alpha^B(\omega) \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Como o integrando é analítico no semiplano superior, podemos realizar uma rotação de Wick na expressão acima, resultando em

$$\begin{aligned} \Delta E_{\rightarrow\rightarrow}^{(T)} &= \frac{-\hbar}{64\pi^3 \epsilon_0^2 r^6} \int_0^{\infty} du \left((\alpha^A(iu + \Omega_A) + \alpha^A(iu - \Omega_A))(\alpha^B(iu + \Omega_B) + \alpha^B(iu - \Omega_B)) \right. \\ &\quad \left. + 8\alpha^A(iu) \alpha^B(iu) \right). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Nesse caso, não é possível escrever a energia de interação em termos da frequência relativa, o que não está de acordo com o que esperamos, já que supomos uma rotação rígida dos estados, o que considera que a rotação seja fraca o suficiente para que nenhum efeito não inercial seja percebido. Além disso, a equação acima é a mesma tanto se as nanoesferas girarem com mesma frequência de rotação ($\Omega_A = \Omega_B$) quanto se girarem com frequências opostas ($\Omega_A = -\Omega_B$), o que não faria sentido, já que são configurações completamente diferentes. Esses são alguns indícios de que, de fato, não é possível supor que há equilíbrio térmico quando as nanoesferas estão em rotação. Utilizando o modelo de dois picos para a permissividade elétrica, obtemos o gráfico da energia de interação relativa ($\Delta E_{\rightarrow\rightarrow}^{(T)}/\Delta E_L$) em termos da frequência de rotação da nanoesfera A normalizada pela frequência característica (Ω_A/ω_0), dado pela figura 9.

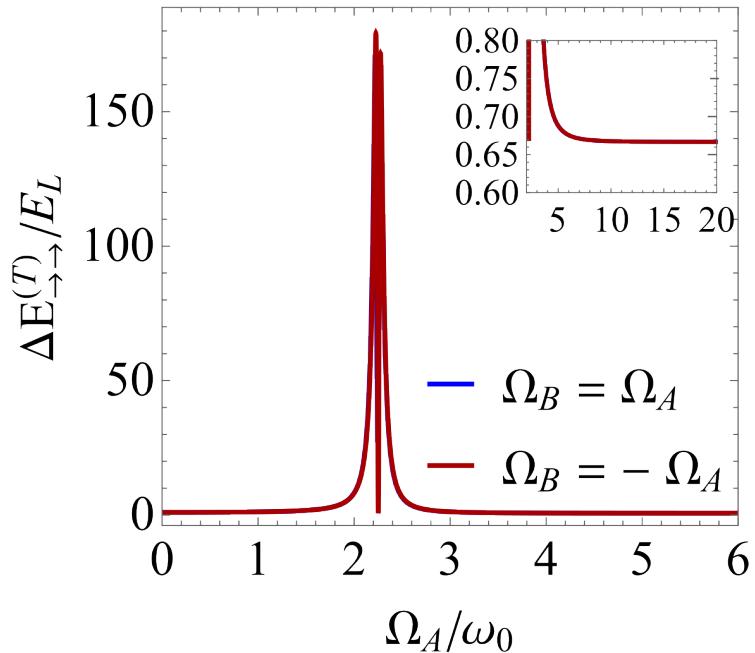


Figura 9 – Gráfico da energia de interação entre duas nanoesferas girantes normalizada pela energia de interação das nanoesferas paradas, em termos da frequência de rotação de uma nanoesfera normalizada pela frequência de ressonância, utilizando um modelo de permissividade elétrica aproximado com dois níveis e $\epsilon_\infty = 1$, e considerando que o sistema está em equilíbrio térmico. No inset é apresentado o mesmo gráfico, em outra escala, para que se possa visualizar o valor da energia para frequências de rotação altas.

Como previsto acima, percebemos que o gráfico para as nanoesferas girando no mesmo sentido está sobreposto ao gráfico delas girando em sentidos opostos, o que significa que nesse modelo as duas configurações levariam ao mesmo resultado, o que não tem sentido físico, como discutido anteriormente. Sendo assim, esse gráfico reforça nossos argumentos de que a rotação quebra o equilíbrio térmico do sistema.

5.4 Outras configurações

Até agora estudamos apenas a configuração em que as nanoesferas giram em torno do eixo que as une. No entanto, diversas outras configurações de rotação podem ser analisadas. Nesse trabalho analisamos também outras 3 configurações: (a) As nanoesferas giram em torno de eixos paralelos entre si mas perpendiculares à direção que as une; (b) Uma nanoesfera gira em torno do eixo que as une e a outra em torno de um eixo perpendicular; (c) Os eixos de rotação das nanoesferas são tanto perpendiculares entre si quanto ao eixo que as une. Na figura 10 são representadas as 3 configurações. De forma análoga ao que foi realizado para obtermos a equação (5.4), podemos obter expressões equivalentes para essas outras configurações. Para simplificarmos as futuras equações, definiremos a função auxiliar

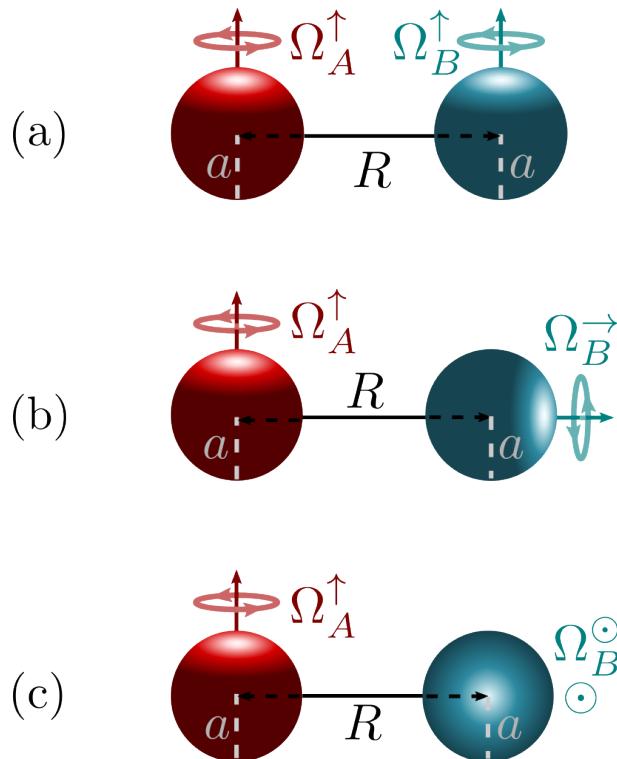


Figura 10 – Representação de cada configuração de rotação (a), (b) e (c).

$$\mathcal{E}(\Omega) = \mathcal{E}_{A \rightarrow B}(\Omega) + \mathcal{E}_{B \rightarrow A}(\Omega), \quad (5.26)$$

onde

$$\mathcal{E}_{B \rightarrow A}(\Omega) = -\frac{\hbar}{512\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [\alpha^A(\omega + \Omega) + \alpha^A(\omega - \Omega)]\eta^B(\omega), \quad (5.27)$$

$$\mathcal{E}_{A \rightarrow B}(\Omega) = -\frac{\hbar}{512\pi^3\varepsilon_0^2R^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [\eta^A(\omega + \Omega) + \eta^A(\omega - \Omega)]\alpha^B(\omega). \quad (5.28)$$

De posse dessas expressões, podemos escrever as energias de interação de cada configuração nas formas

$$(a) \quad E_{\uparrow\uparrow} = \mathcal{E}(\Omega_A - \Omega_B) + 9\mathcal{E}(\Omega_A + \Omega_B) + 2\mathcal{E}(0), \quad (5.29)$$

$$(b) \quad E_{\uparrow\rightarrow} = 8\mathcal{E}(\Omega_A) + 2\mathcal{E}(\Omega_B) + \mathcal{E}(\Omega_A - \Omega_B) + \mathcal{E}(\Omega_A + \Omega_B), \quad (5.30)$$

$$(c) \quad E_{\uparrow\odot} = 2[\mathcal{E}(\Omega_A) + \mathcal{E}(\Omega_B) + 2\mathcal{E}(\Omega_A - \Omega_B) + 2\mathcal{E}(\Omega_A + \Omega_B)]. \quad (5.31)$$

Quando $\Omega_A = \Omega_B = \mathbf{0}$ todas as expressões acima se reduzem a $12\mathcal{E}(0)$, que é a interação de Van der Waals entre as nanoesferas em repouso. As equações (5.28) e (5.27) mostram que \mathcal{E} é par em Ω , o que nos permite perceber que em todas as expressões exceto na 5.30 a energia é invariante pela troca $A \leftrightarrow B$, o que poderia ter sido antecipado, já que a configuração (b) ($\uparrow\rightarrow$) é a única na qual há uma assimetria entre as nanoesferas (apenas uma gira em torno da direção que as une). Além disso, também podemos identificar que, diferente do caso analisado nas seções anteriores, as energias de interação não dependem mais apenas da frequência de rotação relativa, o que faz sentido já que não há mais a simetria que havia anteriormente. Desta forma, temos agora dois graus de liberdade independentes para explorar, e apresentamos resultados para diferentes razões entre Ω_A e Ω_B . Na figura 11, a primeira linha é referente à configuração (a), a segunda se refere à configuração (b) e a terceira à configuração (c) ilustradas na figura 10.

Os picos dos gráficos nos mostram que conseguimos um efeito da rotação ainda maior do que no caso analisado nas configurações anteriores. Em especial, ressaltamos que se quisermos colocar as nanoesferas para girar com a menor frequência de ressonância possível, isto é $\Omega_A = \Omega_B = \tilde{\omega}_0$, identificamos que o caso (a) possui o maior efeito da rotação. Esse é um resultado muito promissor, já que essa configuração é a mais fácil de se obter experimentalmente. Para tanto, usamos dois feixes independentes e paralelos entre si para colocar as nanoesferas para levitar e girar em torno do foco do laser onde se dará a posição de equilíbrio de cada nanoesfera. As quantidades e posições dos picos podem ser compreendidos ao olharmos para as expressões 5.29 - 5.31, já que quando o argumento de 5.26 é igual a $2\omega_0$ obtemos um pico. Também podemos entender a intensidade relativa dos picos olhando para as mesmas expressões: uma estimativa pode ser obtida se mantivermos apenas os termos em ressonância. No termo $\uparrow\uparrow$, por exemplo, nós vemos que o pico obtido quando $\Omega_A + \Omega_B = 2\omega_0$ é aproximadamente 9 vezes maior que o pico quando $\Omega_A - \Omega_B = 2\omega_0$, como pode ser visto nos gráficos da linha (a) na figura 11. A sequência dos gráficos na linha (a) mostra que quando Ω_B se aproxima de Ω_A um dos picos se desloca muito para a direita, escapando para o infinito, mas essencialmente mantendo sua intensidade (altura) inalterada, já que ele é majoritariamente determinado pelo valor de \mathcal{E} na ressonância $2\omega_0$. Tem uma pequena diminuição no seu valor porque o termo fora da ressonância some quando o seu argumento é muito maior do que $2\omega_0$. O maior pico que apresentamos nos gráficos pertence à configuração $\uparrow\rightarrow$ quando $\Omega_B^\rightarrow = \Omega_A^\uparrow$. Nesse caso, dois picos $\Omega_A = 2\omega_0$ e $\Omega_B = 2\omega_0$ se juntam em um grande pico com sua altura dada aproximadamente pela

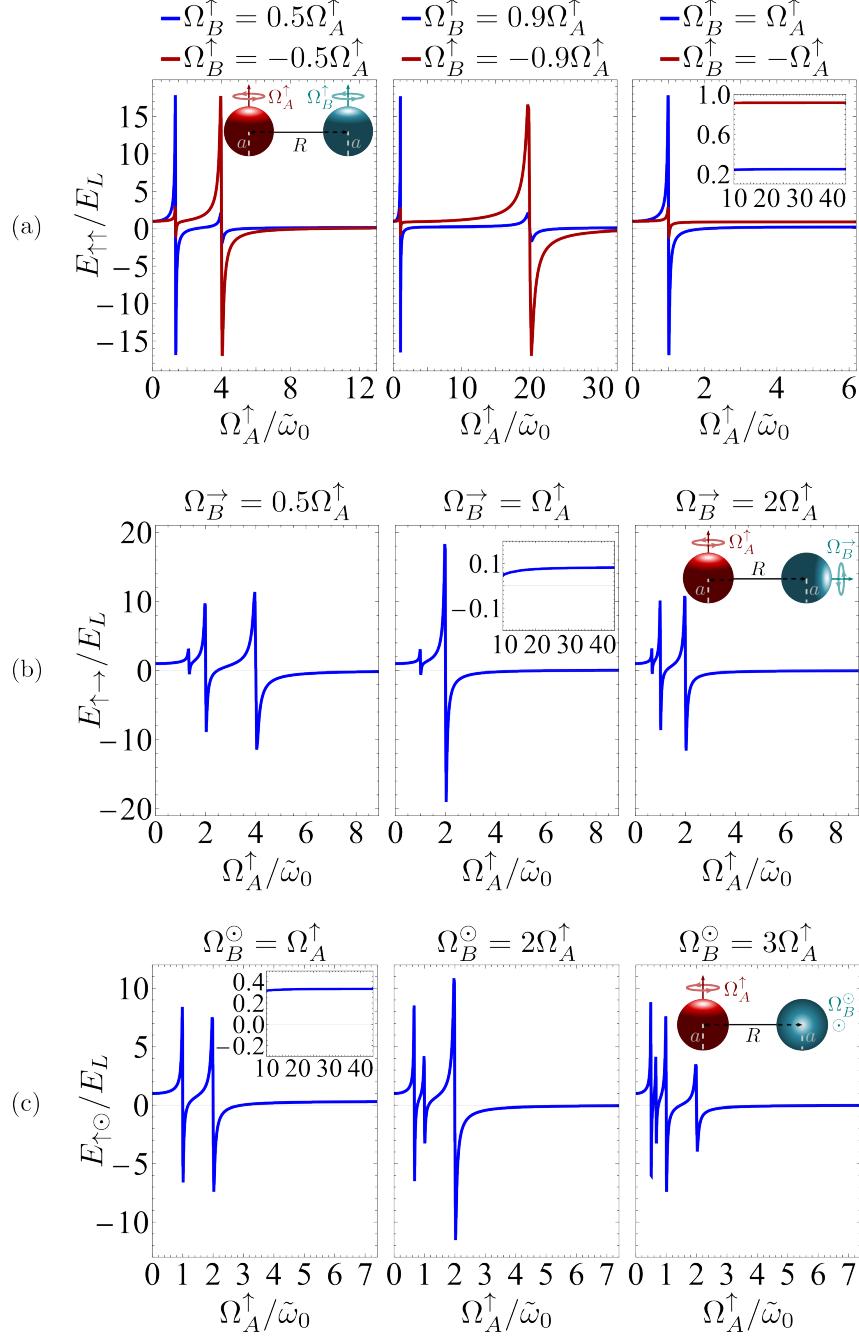


Figura 11 – Gráficos da energia de interação entre duas nanoesferas girantes normalizada pela energia de interação das nanoesferas paradas, em termos da frequência de rotação de uma nanoesfera normalizada pela frequência de ressonância. Cada linha representa gráficos com diferentes valores de frequência de rotação para cada configuração específica indicada na inserção no topo à direita de cada linha.

soma de cada um separadamente, com uma interação quase 20 vezes mais forte do que quando as nanoesferas estão em repouso.

Reforçamos aqui que embora tenhamos apenas calculado as energias de interação, a componente da força F_r ao longo da reta que une as nanoesferas (responsável pelo caráter

atrativo ou repulsivo da interação), segue exatamente o mesmo perfil. De fato, como a energia depende polinomialmente da distância entre as nanoesferas, o gráfico para a razão entre a força F_r na presença ou na ausência de rotação é dada exatamente pelos mesmos gráficos. Nestas configurações podemos ver por simetria que está é a única componente da força presente, mas em outras configurações em geral surgem outras componentes que podem dar origem a um torque. Fica como perspectiva deste trabalho explorar este tema.

6 Conclusão

Nessa dissertação exploramos o papel das rotações nas forças dispersivas entre 2 nanoesferas, considerando que ao mesmo tempo em que elas estão próximas o suficiente para que se possa negligenciar os efeitos de retardamento do campo eletromagnético, elas estão longe o suficiente para que se possa considerar a aproximação de dipolo. Como vimos estas hipóteses são compatíveis em muitos cenários experimentais usuais.

Esse tipo de cenário vem ganhando relevância devido aos avanços experimentais recentes e à capacidade sem precedentes de controle da interação entre luz e matéria na nanoescala. Para esse estudo nós demonstramos um hamiltoniano efetivo para a obtenção da força de London entre as nanoesferas, através do qual é possível evidenciar aspectos físicos que ficam ocultos no método usual encontrado na literatura, uma vez que destaca o papel da dinâmica das flutuações de dipolo de cada objeto. Além disso, nós desenvolvemos uma forma de se obter a polarizabilidade efetiva para a nanoesfera em rotação, sem que tivéssemos que considerar a hipótese de equilíbrio térmico. A vantagem nesse método é que, diferente do caminho encontrado na literatura que pressupõe equilíbrio térmico, podemos também obter a função de flutuação da nanoesfera automaticamente partindo da sua definição, o que traz robustez à teoria. Mais do que isso, vimos que chegamos em um resultado diferente para as flutuações do que haveríamos obtido através do teorema de flutuação-dissição e nossos resultados sugerem realmente que este último não seja válido, o que é um dos principais resultados dessa dissertação.

Para além das questões práticas, destacamos como resultados que, quando as nanoesferas giram com frequência da ordem de alguma ressonância interna do material, podemos aumentar significativamente a força entre elas, além de diminuir, anular, ou, o que consideramos mais surpreendente, vemos que é possível tornar essa força, originalmente atrativa, repulsiva. Em geral as forças dispersivas são atrativas devido à sua própria natureza indutiva, que faz com que as cargas se organizem de forma que as de sinais opostos fiquem próximas uma das outras. Nesse sentido há na literatura uma busca por sistemas dispersivos repulsivos, já que para que haja estabilidade em nanotecnologias é crucial que os seus componentes não grudem um no outro, o que só é possível se eles não se atraírem. Esperamos com esse resultado trazer contribuições para os estudos aplicados às nanotecnologias. A razão física para a rotação ter um efeito tão surpreendente na interação dispersiva pode ser explicada a partir de duas constatações: (i) a força dispersiva pode ser escrita como a soma da contribuição de dois termos (algo que fica manifesto apenas através do hamiltoniano efetivo que empregamos nesta dissertação): a correlação do dipolo induzido em A pela flutuação de dipolo em B e o recíproco. Mesmo na ausência

de rotação, um termo é atrativo e outro repulsivo e cada termo pode ser muito grande (na ausência de dissipação, divergente inclusive). Porém, sem rotação ao somarmos as contribuições obtemos uma força atrativa pequena por cancelamento de efeitos opostos. (ii) a rotação gera um desvio Doppler nas frequências percebidas por cada objeto. A combinação de (i) e (ii) faz com que a sintonia perfeita que cancelava a contribuição de cada parcela separadamente se desalinhe, o que permite efeitos muito grandes e inclusive que a parcela repulsiva sobrepuje a atrativa.

Como perspectivas, pretendemos primeiramente analisar diferentes configurações, levando em conta situações em que as nanoesferas girem em eixos que não são paralelos entre si. Outra perspectiva é tornar nossos cálculos mais acurados, analisando o papel das rotações na força de London fora da aproximação dipolar. Para isso, podemos considerar, por exemplo, o momento de quadripolo elétrico ou a primeira ordem de contribuição magnética, levando em conta o momento de dipolo magnético. Além disso, desejamos analisar como a rotação afeta a interação de London entre nanopartículas de outros formatos, como por exemplo um halter ou moléculas com formatos variados. Isso porque no contexto da levitação óptica de nano-partículas é sabido que quanto maior é o momento de inércia da partícula, mas fácil é colocá-la para girar, o que pode possibilitar que experimentalmente se acesse mais facilmente as ressonâncias internas do material, aumentando os efeitos gerados pela rotação na interação. Por fim, queremos aprimorar o modelo que obtivemos para a polarizabilidade efetiva da nanoesfera em rotação, estudando mais a fundo, através de uma modelagem mais realista, como a rotação afeta os autoestados de uma partícula.

A Propriedades das transformadas de Fourier de funções respostas

Há propriedades gerais que as funções $\alpha_{im}(\omega)$ e $\eta_{im}(\omega)$ devem satisfazer independentemente dos detalhes do material usado. Neste apêndice veremos algumas das propriedades que são importantes para esta dissertação. Para começar, note que para uma função real $f(\tau)$ qualquer vale a relação

$$f^*(\omega) = f(-\omega^*). \quad (\text{A.1})$$

Este resultado pode ser demonstrado diretamente a partir da definição de transformada de Fourier

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (\text{A.2})$$

Ao tomarmos o complexo conjugado da expressão acima obtemos

$$f^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-i\omega^*\tau} d\tau = f(-\omega^*). \quad (\text{A.3})$$

Comentamos dois casos particulares: se $\omega \in \mathbb{R}$ então $f(\omega) = f^*(-\omega)$. Daqui concluímos que a parte real de $f(\omega)$ ($\text{Re}[f(\omega)]$) é uma função par, enquanto a parte imaginária de $f(\omega)$ ($\text{Im}[f(\omega)]$) é uma função ímpar. Como segundo caso particular destacamos que se ω é um imaginário puro, então $f^*(\omega) = f(\omega)$ demonstrando que $f(\omega)$ deve ser real no eixo dos imaginários. Adicionalmente, se $f(\tau) = \pm f(-\tau)$ demonstra-se por argumentos análogos que $f(\omega) = \pm f(-\omega)$, donde a transformada de Fourier preserva a paridade.

B Rotação de Wick

Suponha que desejamos realizar a integração de uma função $f(\omega)$ sobre a parte positiva do eixo real, ou seja, queremos obter

$$I = \int_0^\infty d\omega f(\omega) = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R d\omega f(\omega). \quad (\text{B.1})$$

Podemos fazer uma extensão analítica da função $f(\omega)$ escrevendo que a variável ω é a parte real de uma variável complexa z , dada por $z = \omega + iu$, onde ω e u são números reais. Dessa forma, o percurso da integração presente na equação acima pode ser representado no plano complexo pelo caminho $\overline{0R}$ na figura 12. Se $f(\omega)$ não possuir polo no semiplano superior (para os propósitos dessa dissertação f é a polarizabilidade, a qual de fato é analítica no semiplano superior por causalidade [64]), a integral da função realizada sobre qualquer curva fechada nesse semiplano é igual a zero. Sendo assim, considerando os caminhos \mathcal{C} e $\overline{I0}$ definidos na figura 12, podemos perceber que

$$\oint dz f(z) = \int_{\mathcal{C}} dz f(z) + \int_{\overline{0R}} dz f(z) + \int_{\overline{I0}} dz f(z) = 0. \quad (\text{B.2})$$

Se a função $f(z)$ tender a 0 quando z tender para ∞ mais rapidamente do que $1/z$ (este é o caso da polarizabilidade, por argumentos gerais de causalidade [71]), temos que, quando o limite de integração R vai para infinito, $\int_{\mathcal{C}} dz f(z) \rightarrow 0$, o que nos permite escrever

$$\int_{\overline{0R}} dz f(z) = - \int_{\overline{I0}} dz f(z) = i \int_0^\infty du f(iu). \quad (\text{B.3})$$

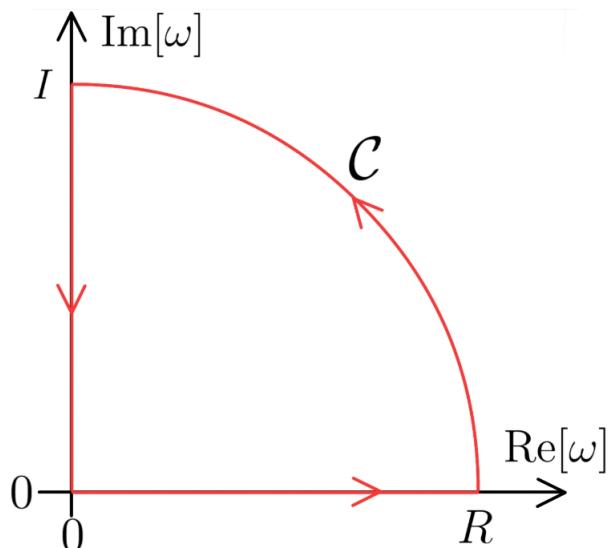


Figura 12 – Representação gráfica dos caminhos de integração $\overline{0R}$, \mathcal{C} e $\overline{I0}$ no plano complexo.

Referências

- [1] London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z. Phys.* 1930, **63**, 245. Citado 3 vezes nas páginas 8, 9 e 12.
- [2] Eisenschitz, R., London, F. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kraften zu den homopolaren Bindungskräften. *Z. Phys.* 1930, **60**, 491-527 Citado na página 8.
- [3] G. L. Klimchitskaya, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1827 (2009). Citado na página 8.
- [4] L. M. Woods, D. A. R. Dalvit, A. Tkatchenko, P. Rodriguez-Lopez, A. W. Rodriguez, and R. Podgornik, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 045003 (2016). Citado na página 8.
- [5] T. Gong, M. R. Corrado, A. R. Mahbub, C. Shelden, and J. N. Munday, *Nanophotonics* **10**, 523 (2021). Citado na página 8.
- [6] A. Laliotis, B.-S. Lu, M. Ducloy, and D. Wilkowski, *AVS Quantum Sci.* **3**, 043501 (2021). Citado na página 8.
- [7] S. Y. Buhmann, *Dispersion Forces* (Springer-Verlag, Berlin, 2012), two volumes. Citado na página 8.
- [8] P. P. Abrantes, G. Bastos, D. Szilard, C. Farina, and F. S. S. Rosa *Phys. Rev. B* **103**, 174421 (2021). Citado na página 8.
- [9] P. P. Abrantes, W. J. M. Kort-Kamp, F. S. S. Rosa, C. Farina, F. A. Pinheiro, and Tarik P. Cysne, *Phys. Rev. B* **108**, 155427 (2023) Citado na página 8.
- [10] G. Fiscelli, L. Rizzato, and R. Passante, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 013604 (2020). Citado na página 8.
- [11] Y. Hu, J. Hu, and H. Yu, *Phys. Rev. A* **103**, 042803 (2021). Citado na página 8.
- [12] P. P. Abrantes, V. Pessanha, R. de Melo e Souza, and C. Farina, *Phys. Rev. A* **104**, 022820 (2021). Citado na página 8.
- [13] M. R. Karimpour, D. V. Fedorov, and A. Tkatchenko, *Phys. Rev. Res.* **4**, 013011 (2022). Citado na página 8.
- [14] M. R. Karimpour, D. V. Fedorov, and A. Tkatchenko, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 2197 (2022). Citado na página 8.

- [15] J. Ahn, Z. Xu, J. Bang, P. Ju, X. Gao, and T. Li, *Nat. Nanotechnol.* **15**, 89 (2020). Citado 2 vezes nas páginas 8 e 38.
- [16] Y. Jin, J. Yan, S. J. Rahman, J. Li, X. Yu, and J. Zhang, *Photonics Res.* **9**, 1344 (2021). Citado na página 8.
- [17] P. Ju, Y. Jin, K. Shen, Y. Duan, Z. Xu, X. Gao, X. Ni, and T. Li, *Nano Lett.* **23**, 10157 (2023). Citado na página 8.
- [18] Stephen Sanders, Wilton J. M. Kort-Kamp, Diego A. R. Dalvit and Alejandro Manjavacas, Nanoscale transfer of angular momentum mediated by the Casimir torque, *Nat. Comm.* **2**, 71 (2019). Citado 3 vezes nas páginas 8, 10 e 46.
- [19] G. C. Matos, R. de Melo e Souza, P. A. Maia Neto, and F. Impens, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 270401 (2021). Citado na página 8.
- [20] J. R. Deop-Ruano and A. Manjavacas, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 133605 (2023). Citado na página 9.
- [21] F. Khosravi, W. Sun, C. Khandekar, T. Li, and Z. Jacob, *New J. Phys.* **26**, 053006 (2024). Citado na página 9.
- [22] A. A. Feiler, L. Bergström, and M. W. Rutland, *Langmuir* **24**, 2274 (2008). Citado na página 9.
- [23] I. Bialynicki-Birula and Z. Bialynicka-Birula, Rotational frequency shift, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2539 (1997). Citado na página 9.
- [24] N. Inui, *Phys. Rev. A* **89**, 062506 (2014). Citado na página 9.
- [25] M. Dou, F. Lou, M. Boström, I. Brevik, and C. Persson, *Phys. Rev. B* **89**, 201407(R) (2014). Citado na página 9.
- [26] X. Liu and Z. M. Zhang, *Phys. Rev. Applied* **5**, 034004 (2016). Citado na página 9.
- [27] E. Buks and L. Roukes, *Phys. Rev. B* **63**, 033402 (2001). Citado na página 9.
- [28] M. Sedighi and G. Palasantzas, *J. Appl. Phys.* **117**, 144901 (2015). Citado na página 9.
- [29] J. R. Rodrigues, A. Gusso, F. S. S. Rosa, and V. R. Almeida, *Nanoscale* **10**, 3945 (2018). Citado na página 9.
- [30] G. Palasantzas, M. Sedighi, and V. B. Svetovoy, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 120501 (2020). Citado na página 9.

- [31] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Adv. Phys.* **10**, 165 (1961). Citado na página 9.
- [32] A. Milling, P. Mulvaney, and I. Larson, *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 460 (1996). Nenhuma citação no texto.
- [33] A. Meurk, P. F. Luckham, and L. Bergstrom, *Langmuir* **13**, 3896 (1997). Nenhuma citação no texto.
- [34] S. Lee and W. M. Sigmund, *J. Colloids Surf. A* 204, **43** (2002). Nenhuma citação no texto.
- [35] J. N. Munday, F. Capasso, and V. A. Parsegian, *Nature (London)* **457**, 170 (2009) Nenhuma citação no texto.
- [36] J. N. Munday, F. Capasso, and V. A. Parsegian, *Int. J. Mod. Phys. A* **25**, 2252 (2010). Nenhuma citação no texto.
- [37] Z. Dai and Q.-D. Jiang, arXiv:2403.00740 (2024). Nenhuma citação no texto.
- [38] P. Rodriguez-Lopez and A. G. Grushin, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 056804 (2014) Nenhuma citação no texto.
- [39] J. H. Wilson, A. A. Allocca, and V. Galitski, *Phys. Rev. B* **91**, 235115 (2015). Nenhuma citação no texto.
- [40] V. Yannopapas and N. V. Vitanov, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 120401 (2009). Nenhuma citação no texto.
- [41] M. B. Farias, A. A. Zyuzin, and T. L. Schmidt, *Phys. Rev. B* **101**, 235446 (2020). Nenhuma citação no texto.
- [42] T. Schoger and G.-L. Ingold, *Phys. Rev. A* **109**, 052815 (2024). Nenhuma citação no texto.
- [43] B. Spreng, C. Shelden, T. Gong, and J. N. Munday, arXiv:2403.09007 (2024). Citado na página 9.
- [44] M. Levin, A. P. McCauley, A. W. Rodriguez, M. T. Homer Reid, and S. G. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 090403 (2010). Citado na página 9.
- [45] K. V. Shajesh and M. Schaden, *Phys. Rev. A* **85**, 012523 (2012). Nenhuma citação no texto.
- [46] C. Eberlein and R. Zietal, *Phys. Rev. A* **83**, 052514 (2011). Nenhuma citação no texto.

- [47] R. de Melo e Souza, W. J. M. Kort-Kamp, C. Sigaud, and C. Farina, Phys. Rev. A **84**, 052513 (2011). Nenhuma citação no texto.
- [48] K. A. Milton, E. K. Abalo, P. Parashar, N. Pourtolami, I. Brevik, and S. A. Ellingsen, Phys. Rev. A **83**, 062507 (2011). Nenhuma citação no texto.
- [49] K. A. Milton, P. Parashar, N. Pourtolami, and I. Brevik, Phys. Rev. D **85**, 025008 (2012). Nenhuma citação no texto.
- [50] P. P. Abrantes, Y. França, R. de Melo e Souza, F. S. S. Rosa, and C. Farina, Phys. Rev. A **98**, 012511 (2018). Nenhuma citação no texto.
- [51] M. Wang, L. Tang, C. Y. Ng, R. Messina, B. Guizal, J. A. Crosse, M. Antezza, C. T. Chan, and H. B. Chan, Nat. Commun. **12**, 600 (2021). Nenhuma citação no texto.
- [52] J. J. Marchetta, P. Parashar, and K. V. Shajesh, Phys. Rev. A **104**, 032209 (2021). Nenhuma citação no texto.
- [53] D. T. Alves, L. Queiroz, E. C. M. Nogueira, and N. M. R. Peres, Phys. Rev. A **107**, 062821 (2023). Citado na página 9.
- [54] A. S. Santos, P. H. Pereira, P. P. Abrantes, C. Farina, Paulo A. Maia Neto, and R. de Melo e Souza, Time-dependent effective Hamiltonians for light-matter interactions, Entropy **26**, 527 (2024). Citado 2 vezes nas páginas 9 e 24.
- [55] A. Manjavacas and F. J. García de Abajo, Phys. Rev. Lett. **105**, 113601 (2010). Citado 3 vezes nas páginas 10, 43 e 46.
- [56] A. Manjavacas and F. J. García de Abajo, Phys. Rev. A **82**, 063827 (2010). Citado 2 vezes nas páginas 10 e 46.
- [57] A. Manjavacas and F. J. García de Abajo, Phys. Rev. Lett. **109**, 123604 (2012). Citado 2 vezes nas páginas 10 e 46.
- [58] A. Manjavacas and F. J. García de Abajo, Phys. Rev. Lett. **118**, 133605 (2017). Citado 2 vezes nas páginas 10 e 46.
- [59] H. M. Nussenzveig, Curso de física básica: Eletromagnetismo (vol. 3), Blücher, 1997. Citado na página 22.
- [60] C. Cohen-Tannoudji, Quantum Mechanics, Vol. 2, 1^a ed., Wiley-VCH, 2001. Citado na página 11.
- [61] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, Photons and Atoms : Introduction to Quantum Electrodynamics, Wiley (1933). Citado na página 12.

- [62] D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, 2^a ed., Pearson, 1995. Citado na página 12.
- [63] J. J. Sakurai and J. Napolitano, Mecânica Quântica Moderna, 2^a ed., Bookman, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 47.
- [64] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley (1998). Citado 2 vezes nas páginas 19 e 72.
- [65] Mateus Ivo Magalhães, Trabalho de Final de Curso, Universidade Federal Fluminense (2022), disponível em <http://app.uff.br/riuff/handle/1/26602>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 33.
- [66] D. A. R. Dalvit, P. W. Milonni, et al, dissipation and the dynamical Casimir effect. Lecture Notes in Physics, v. 834, Springer, 2011. Citado na página 20.
- [67] R. Passante, E. A. Power, T. Thirunamachandran, Dispersion forces between atoms in a radiation field at zero and finite temperatures. Physical Review A, **57**, n. 3, p. 15901603, 1998. Citado na página 20.
- [68] D. P. Craig e T. Thirunamachandran, Molecular Quantum Electrodynamics: An Introduction to Radiation-Molecule Interactions, Academic Press, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.
- [69] U. Weiss, Quantum dissipative systems, World Scientific, 1999. Citado na página 21.
- [70] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Statistical Physics, Vol. 5, Elsevier (1980). Citado 2 vezes nas páginas 29 e 46.
- [71] H.M. Nussenzveig, Causality and dispersion relations, Academic Press (1972). Citado 2 vezes nas páginas 30 e 72.
- [72] S. K. Lamoreaux, *Demonstration of the Casimir Force in the 0.6 to 6 μm Range* Phys.Rev.Lett. **78** 0031-9007 (1997). Citado na página 32.
- [73] Sahand Jamal Rahi, Thorsten Emig, Noah Graham, Robert L. Jaffe, and Mehran Kardar, *Scattering theory approach to electrodynamic Casimir forces*, Phys.Rev. D **80** 085021 (2009). Citado na página 32.
- [74] Casimir, H. B. G. *On the attraction between two perfectly conducting plates* Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. **51** 793 (1948). Citado na página 32.
- [75] L.D. Landau, E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, Electrodynamics of continuous media, Vol. 5, Butterworth-Heinemann (1984). Citado na página 33.

- [76] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3^a ed., Prentice Hall, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- [77] A. Zangwill, *Modern Electrodynamics*, Cambridge University Press, 2012. Citado na página 36.
- [78] Z. Xu, Z. Jacob and T. Li, *Nanophotonics*. **10**, 537 (2020). Citado 4 vezes nas páginas 38, 40, 60 e 61.
- [79] D. Murdoch, *Geometria Analítica*, Livros Técnicos e Científicos, 1977. Citado na página 43.
- [80] O. Emile e J. Emile, *Annalen Der Physik*, **535**, 2300250, (2023) Citado na página 44.
- [81] B. Mashhoon, Neutron interferometry in a rotating frame of reference, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2639 (1988). Citado na página 45.
- [82] J. Anandan and J. Suzuki, Quantum mechanics in the rotating frame. Capítulo do livro *Relativity in Rotating Frames*, edited by G. Rizzi and M.L. Ruggiero, Kluwer Academic Publishers (Springer, 2003) Citado na página 45.
- [83] A. Aftalion, X. Blanc, and J. Dalibard, Vortex patterns in a fast rotating bose-einstein condensate, *Phys. Rev. A* **71**, 023611 (2005). Citado na página 45.
- [84] A.L. Fetter, Rotating trapped bose-einstein condensates, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 647 (2009) Citado na página 45.
- [85] A. O. Turky, M. Mohamed Rashad, A. E.-H. Taha Kandil, and M. Bechelany, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **17**, 1255312560, (2015) Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.