

Efeitos de Fronteiras no sistema Átomo polarizável - Espelho em cunha

André Tenório Leite

2 de Maio de 2009

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICA

Tese de Doutorado

**EFEITOS DE FRONTEIRAS NO SISTEMA
ÁTOMO POLARIZÁVEL - ESPELHO EM CUNHA**

André Tenório Leite

Orientador: Dr. Carlos Farina de Souza

Rio de Janeiro, 15 de abril de 2009

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS DE FRONTEIRAS NO SISTEMA
ÁTOMO POLARIZÁVEL - ESPELHO EM CUNHA**

André Tenório Leite

Orientador: Dr. Carlos Farina de Souza

Centro Brasileiro de Pesquisas Física (CBPF)

Rio de Janeiro, RJ — Brasil

15 de abril de 2009

**EFEITOS DE FRONTEIRAS NO SISTEMA
ÁTOMO POLARIZÁVEL - ESPELHO EM CUNHA**

André Tenório Leite

Orientador: Dr. Carlos Farina de Souza

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM FÍSICA DO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF) COMO PARTE DOS REQUIS-
ITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (FÍSICA)

Aprovada por :

Prof. Carlos Farina de Souza (Presidente)–UFRJ

Prof. Paulo Américo Maia Neto–UFRJ

Prof. Marco Moriconi–UFF

Prof. Adolfo Pedro Malbouisson–CBPF

Prof. Sebastião Alves Dias–CBPF

Rio de Janeiro, RJ - BRASIL

15 de Abril de 2009

LEITE, André Tenório

Efeitos de Fronteiras no Sistema Átomo Polarizável - Espelho em Cunha

Rio de Janeiro: CBPF, 2009

Tese: Doutorado em Ciências (Física)

1. Efeitos de Fronteiras
2. Forças dispersivas
3. Emissão espontânea modificada

I. Sousa, Carlos Farina

II. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

II. Efeitos de Fronteiras no Sistema Átomo Polarizável - Espelho em Cunha

Para minha avó, meu avô, minha mãe e meu pai

Agradecimentos

Resumo

A proximidade de um átomo à objetos macroscópicos provoca basicamente dois efeitos dispersivos (devido à polarizabilidade atômica): o deslocamento dos níveis atômicos e a alteração das taxas de emissão. As forças dispersivas são consequência do deslocamento de níveis. A modificação das taxas de emissão podem inibir e até suprimir o decaimento radiativo de um átomo excitado. O experimento mais preciso já realizado sobre a interação dispersiva entre átomos isolados e objetos metálicos mediu o potencial atrativo entre átomos de sódio no estado fundamental e um espelho em ouro contruído, por razões técnicas, com a peculiar geometria de uma cunha. Até a presente data, nenhum outro experimento, envolvendo interação átomo-metal, foi tão bem sucedido. (Dentre os experimentos com átomos e dielétricos, uma técnica se destaca também. Com o uso de condensados de Bose-Einstein, foi possível alcançar precisão suficiente para medir pela primeira vez os efeitos térmicos sobre a interação dispersiva.) Por ocasião do experimento átomo-cunha especular (1993), os cálculos teóricos preexistentes restringiam-se à geometria de espelhos paralelos. Como o ângulo da cunha era muito pequeno, o modelo de placas paralelas mostrou-se uma aproximação razoável da situação experimental. O sucesso duraduro obtido com a técnica da cavidade em cunha inspirou os estudos apresentados nesta tese. Com uso do formalismo de equação mestra, calculamos o potencial de van der Waals e os potenciais ressonantes entre um átomo e um espelho em cunha, em meio ao vácuo eletromagnético. Determinamos também as taxas de emissão espontânea desse átomo. Vários casos particulares forma abordados. Esperamos que possíveis experimentos futuros beneficiem-se dos resultados aqui apresentados.

Abstract

The proximity of an atom to macroscopic objects leads basically to two dispersive effects (due to atomic polarizability): the displacement of atomic levels and changes in the rates of emission. The dispersive forces are due to the displacement of levels. The change in emission rates may inhibit or even suppress the radiative decay of an excited atom. The most precise experiment on the dispersive interaction between individual atoms and metallic objects has measured the attractive potential between sodium atoms in ground state and a golden mirror constructed, for technical reasons, with the peculiar geometry a wedge. To date, no other experiment involving atom-metal interaction was so successful. (Among the experiments with atoms and dielectric, a technique is highlighted too. With the use of Bose-Einstein condensate, it was possible to achieve sufficient precision to measure for the first time thermal effects on the dispersive interaction.) By the time of the atom-wedge experiment (1993), the existing theoretical calculations were restricted to the geometry of parallel mirrors. As the angle of the wedge was very small, the parallel plate model provided a sensible approximation of the experimental situation. The enduring success obtained with the wedge cavity technique inspired the studies presented in this thesis. Using the formalism of master equation, we have calculated the van der Waals and resonant potentials between an atom and a wedge shaped mirror, amidst the electromagnetic vacuum. We also have determined the rates of spontaneous emission of the atom. Several particular cases were so addressed. We hope possible future experiments benefit from the results here presented.

Conteúdo

Introdução	11
1 Forças dispersivas e emissão espontânea	14
1.1 Forças intermoleculares	15
1.2 Força de London	23
1.3 Interação átomo-espelho plano	28
1.3.1 Lennard-Jones	29
1.3.2 Casimir e Polder assintótico	30
1.4 Evidências experimentais	34
1.4.1 Força entre átomos e um espelho em cunha	34
1.4.2 Reflexão de átomos por ondas evanescentes	36
1.4.3 Reflexão quântica pelo potencial de Casimir e Polder	37
1.4.4 Experimentos recentes	38
1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras	38
1.5.1 Primeiros resultados teóricos e evidências experimentais	40
1.5.2 Vantagens experimentais do uso de metais alcalinos	42
1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano	45
2 Método da equação mestra	50
2.1 Sistemas com acoplamento bilinear	50
2.1.1 Sistemas partícula-reservatório	55
2.2 Equação mestra	61
2.2.1 Expansão perturbativa para a evolução da partícula	63
2.2.2 Justificativa da expansão perturbativa	71
2.2.3 Evolução granular da partícula	74
2.3 Populações e coerências	78

2.3.1	Populações: taxas de transição e potência trocada	79
2.3.2	Coerências: deslocamento de níveis	81
2.4	Flutuação e resposta linear	83
2.4.1	Funções estatísticas do reservatório	83
2.4.2	Funções estatísticas da partícula	84
2.4.3	Expressões gerais para os deslocamentos de níveis e potências nominais	85
2.5	Átomo neutro acoplado ao campo de radiação	86
2.5.1	Funções estatísticas do átomo	88
2.5.2	Funções estatísticas do campo	89
2.5.3	Deslocamentos dos níveis atômicos	91
2.5.4	Potências nominais dos níveis atômicos	92
3	Potencial dispersivo no sistema átomo-espelho em cunha	93
3.1	Aplicação do método da equação mestra	95
3.1.1	Cálculo do valor principal	114
3.2	Potencial dispersivo	117
3.2.1	Potencial de van der Waals	120
3.2.2	Potencial ressonante	126
3.3	Átomo como um sistema de dois níveis	126
4	Emissão espontânea modificada	133
4.1	Emissão espontânea modificada por fronteiras	133
4.2	Átomo-espelho em cunha	135
4.3	Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra	137
4.3.1	Cálculo da taxa de emissão espontânea modificada	140
4.4	Átomo como um sistema de dois níveis	150
4.5	Comentários	157
	Considerações finais	159
	A Definições importantes	164
	B Relações de Bessel	169

C Modos normais do campo eletromagnético no interior de um guia de ondas em cunha cilíndrica	175
C.1 Quantização e normalização do campo	175

Introdução

Em 1873, van der Waals, ao estudar o desvio de comportamento dos fluidos reais em relação aos gases ideais, sugeriu a existência de forças intermoleculares de longo alcance que não podiam ser explicadas pela Física clássica. Somente em 1930, após a criação da mecânica quântica, London foi então capaz de prover a primeira descrição teórica de sua origem e as batizou de forças dispersivas.

Forças dispersivas, genericamente, são forças entre objetos neutros e apolares, elétrica e magneticamente. Elas têm origem nas inescusáveis flutuações quânticas do campo eletromagnético e das distribuições de cargas e correntes atômicas (ou moleculares). A susceptibilidade mútua desses dois sistemas físicos às respectivas flutuações produz fenômenos que, apesar de tênues, em certas circunstâncias, não podem ser desvalidos.

Mais especificamente, o acoplamento de um átomo com o campo eletromagnético quantizado tem dois efeitos: o deslocamento dos níveis energéticos atômicos e a alteração das larguras desses níveis. Do primeiro decorre o aparecimento de potenciais dispersivos, visto que a energia do estado quântico do átomo passa a depender da posição relativa a outros átomos ou a corpos macroscópicos. Se o átomo estiver no estado fundamental, o potencial dispersivo é chamado potencial de van der Waals. Caso esteja em um estado excitado, o potencial dispersivo é denominado potencial ressonante. Paralelamente, o alargamento ou estreitamento das larguras espectrais modifica as taxas da emissão espontânea e estimulada.

Via de regra, a parcela dominante do acoplamento atômico ou molecular com o campo eletromagnético quantizado tem caráter dipolar. Dipolos atômicos virtuais podem surgir espontaneamente ou induzidos pelas incessantes flutuações quânticas do campo eletromagnético. O valor esperado desses dipolos é nulo. Entretanto, a correlação quadrática entre pares de dipolos induzidos não é. Por conseguinte, átomos neutros e apolares, porém polarizáveis, são levados a interagir. Pela a Física clássica, isto seria inadmissível. Classicamente, a interação entre dois átomos só ocorreria se pelo menos um tivesse momento de dipolo elétrico ou magnético

permanente ou se um campo eletromagnético externo fosse aplicado.

A designação de força dispersiva deve-se à relação entre a polarizabilidade atômica ou molecular e o índice de refração. Em particular, forças de van der Waals entre apenas moléculas ou entre moléculas e corpos macroscópicos são conhecidas como forças de London-Casimir-Polder [3, 9]. Forças dispersivas estritamente entre corpos macroscópicos são reputadas como forças de Casimir [10, 11].

O grande interesse recente por forças dispersivas advém, em parte, do promissor advento da nanotecnologia. A extrema miniaturização dos componentes e dispositivos nanoscópicos torna-os especialmente sensíveis aos efeitos das flutuações quânticas. Entender e controlar tais efeitos é *sine qua non* para o desenvolvimento dessa tecnologia.

As interações dispersivas, a despeito da origem puramente quântica, são observáveis ao nível macroscópico em diversas situações. A primeira, e talvez a mais proeminente, evidência de forças dispersivas foi o desvio de comportamento dos gases nobres e de moléculas apolares em relação ao gás ideal. As pesquisas nessa linha culminaram com a obtenção de hélio líquido em 1908. Não obstante, desde então as interações dispersivas têm sido objeto de vigorosos estudos nas mais diversas áreas, tais como estabilidade de colóides [82], física de superfícies [41, 42, 80], adesão à superfícies [34], detergentes, capilaridade [35], anomalias da água [43], sólidos orgânicos [53], agregação de poeira interplanetária [39], microscopia atômica, ótica e interferometria atômicas etc. As forças dispersivas são importantes também em sistemas biológicos. Participam da interação de moléculas com as membranas celulares [20, 30]. São imprescindíveis para a adesão entre membranas celulares [20, 21]. Em escala macroscópica, são reputadas responsáveis pela habilidade de largartixas [46] e certas aranhas [51] em escalar superfícies lisas e secas.

As forças dispersivas, de fato, são as mais comuns em nosso dia a dia. Vivemos em um mundo de matéria neutra, onde as interações dipolo-dipolo são preponderantes. Toda vez que tocamos um objeto sentimos as forças dispersivas na pele.

A interação dispersiva entre moléculas de uma substância é medida por inferência a partir das propriedades físico-químicas macroscópicas da substância. No entanto, medir com precisão a interação dispersiva entre átomos ou moléculas isolados e um objeto macroscópico não é uma tarefa fácil, apesar de crucial para a nanotecnologia. O experimento desse tipo mais preciso até a presente data foi realizado em 1993 [33]. O experimento de Yale visou medir a força dispersiva sentida pelos átomos de um feixe compelido a passar entre duas placas condutoras separadas por uma distância da ordem de micrometro. Por motivos técnicos, no aparato experimental, as paredes do espelho foram dispostas em formato de cunha. Não obstante, os cálculos teóricos

preexistentes restringiam-se à geometria de espelhos paralelos. Como o ângulo da cunha era muito pequeno, o modelo de placas paralelas mostrou-se uma aproximação razoável da situação experimental e forneceu um bom acordo com os dados medidos. Todavia, para garantir a acurácia, o ideal teria sido que o modelo teórico fosse o mais próximo possível da geometria real, em cunha, do aparato experimental.

Experimentos mais recentes, com concepções substancialmente diferentes e técnicas bem mais modernas de manipulação de átomos, foram realizados [36, 44]. Apenas os experimentos envolvendo a interação entre um condensado de Bose-Einstein e uma superfície dielétrica aquecida relação o ambiente [55, 56, 57, 63] superaram em precisão o experimento de Yale. Todavia, nenhuma técnica relacionada a átomos isolados ou à interação dispersiva átomo-metal rivalizou com a precisão alcançada no experimento de Yale. Portanto, o experimento de Yale ainda é atual e nada impede que a mesma técnica seja reaplicada. Essa possibilidade motivou os estudos desenvolvidos nesta tese.

O objetivo desta tese é analisar detalhadamente os efeitos de fronteira sobre um átomo neutro no interior de um espelho em cunha, em meio ao vácuo eletromagnético. Para tanto, usamos o formalismo de equação mestra [23, 25, 64, 77]. O capítulo 1 é uma revisão de resultados históricos. Nele abordamos as interações dispersivas do tipo átomo-átomo e átomo-espelho plano. Mostramos ainda como a proximidade de um átomo a um espelho plano modifica as taxas atômicas de emissão espontânea. No capítulo 2, desenvolvemos minuciosamente o formalismo de equação mestra a ser aplicado nos capítulos seguintes ao problema proposto. No capítulo 3, calculamos os potenciais dispersivos de van der Waals (átomo no estado fundamental) e ressonantes (átomo em um autoestado excitado) entre um átomo e uma cunha especular no campo de vácuo. Vários casos particulares são explorados. No capítulo 4, obtemos as taxas atômicas de emissão espontânea modificadas pela proximidade do átomo à cunha. Novamente, diversas situações particulares são analisadas.

Capítulo 1

Forças dispersivas e emissão espontânea

Os efeitos causados sobre as propriedades radiativas de um átomo, como linhas espectrais e taxas de emissão, pela presença de corpos macroscópicos em sua vizinhança formam o escopo desta tese. Tais influências dependem, obviamente, da configuração do sistema formado pelo átomo e pelos corpos que o circundam — exemplos simples são um átomo próximo a uma placa condutora infinitamente extensas ou entre duas delas.

O mecanismo pelo qual o átomo interage com os corpos a seu redor envolve o campo de radiação. A presença desses objetos altera os modos normais do campo que, por sua vez, interagem com o átomo (com as distribuições de carga e correntes atômicas). Em outras palavras, o campo de radiação é o mediador da interação entre o átomo e sua vizinhança. A maneira como o campo é demudado por corpos macroscópicos, em geral, é complicada. Entretanto, a interação do campo com estes objetos, dependendo de sua natureza (condutores perfeitos, dielétricos, etc), pode ser simulada por condições de contorno idealizadas nas fronteiras. Isto traz grande simplificação aos cálculos.

Os efeitos dispersivos estão estreitamente relacionados à polarizabilidade atômica ou molecular. Quando o retardo da interação eletromagnética é desprezado, a força dispersiva entre dois átomos ou moléculas surge da correlação entre as flutuações quânticas dos dipolos moleculares, provocada pela interação em segunda ordem de perturbação. Já a interação dispersiva entre um átomo e uma parede condutora emerge logo em primeira ordem de perturbação. A correlação entre a flutuação quântica do dipolo atômico e do dipolo imagem no espelho se estabelece imediatamente com o rearranjo instantâneo das cargas de condução na superfície do espelho. Entre um átomo excitado e outro no estado fundamental, a interação dispersiva é também de primeira

ordem. Se a dinâmica do campo de radiação for considerada, a interação dipolo-dipolo entre dois átomos manifesta-se em quarta ordem de perturbação. Já a interação átomo-espelho ocorre em segunda ordem.

Neste capítulo introdutório, apresentaremos os dois principais efeitos dispersivos (devido à polarizabilidade atômica). Primeiramente, faremos uma revisão histórica das forças de origem dispersiva. Discutiremos as forças dispersivas entre dois átomos e entre um átomo e um espelho plano. Depois, abordaremos o fenômeno de modificação da taxa emissão espontânea de um átomo provocado pela mera proximidade a um objeto macroscópico. Em especial, trataremos o caso de um átomo próximo a um espelho plano. No capítulo 3, estudaremos em detalhes a força sobre um átomo causada pela adjacência a uma cunha especular. No capítulo 4, analisaremos como a cunha altera a emissão espontânea desse átomo.

1.1 Forças intermoleculares

Em 1873, em sua tese de doutorado, Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) publicou o primeiro de seus três mais importantes trabalhos: “Sobre a Continuidade dos Estados Gasosos e Líquidos”. Van der Waals introduziu o princípio da continuidade, segundo o qual gases e líquidos seriam indistintos do ponto de vista da mecânica estatística. As observações experimentais sobre o comportamento de substâncias além do ponto crítico apontavam nesse sentido.



FIGURA 1.1: Johannes Diderik van der Waals

Por um lado, a derivação de Clausius das leis de Boyle e Charles para gases ideais pressupunha que as moléculas — cuja a mera existência era então ponto de disputa — não tivessem volume e nem interagissem entre si. Van der Waals argumentou que, para satisfazer ao princípio da

continuidade, a teoria estatística de Clausius e Maxwell deveria ser suplantada por outra na qual as moléculas teriam volume finito e se atrairiam mutuamente. Suas ponderações conduziram-no a uma equação de estado onde essas duas propriedades das moléculas de substâncias reais são levadas em consideração por intermédio de duas constantes, específicas para cada substância. A equação de van der Waals foi a primeira equação de estado a descrever (qualitativamente, pelo menos) o processo de mudança de fase entre vapor, líquido e gás.

A segunda descoberta momentosa de van der Waals veio em 1880 e revelou o caráter universal da interação entre moléculas eletricamente neutras. Sua lei dos estados correspondentes ([75], pag. 299) fornecia uma equação de estado única para todos os fluidos, com boa acurácia. Van der Waals observou uma notável propriedade dos pontos críticos de todas as substâncias puras: a pressão, a temperatura e o volume molar críticos, não são independentes para cada substância; ao contrário, para todas

$$z_{\text{cr}} := \frac{P_{\text{cr}}v_{\text{cr}}}{RT_{\text{cr}}} \approx 0,27. \quad (1.1)$$

Pequenos desvios para baixo do valor 0,27 ocorrem para fluidos altamente polares, como água (0,23) e amônia (0,24), quando a interação intermolecular é mais intensa devido a atração extra provocada pelos dipolos moleculares permanentes. Substâncias completamente apolares apresentam desvios para cima, como o hidrogênio molecular (0,30), o hélio (0,30) e o neônio (0,31). Tal propriedade macroscópica universal só poderia ser explicada se existisse uma origem igualmente universal para a interação entre as moléculas dos fluidos¹. E mais, essa interação universal não poderia ser atribuída a momentos multipolares permanentes das moléculas, pois mesmo moléculas apolares não formavam gases ideais. Deveria haver uma componente de força atrativa de origem desconhecida, comum a moléculas polares e apolares.

O estado de um fluido de massa constante é inteiramente descrito por sua pressão e temperatura. Assim, a lei dos estados correspondentes afirma que

$$z(P/P_{\text{cr}}, T/T_{\text{cr}}) = 0,27 \frac{(P/P_{\text{cr}})(v/v_{\text{cr}})}{T/T_{\text{cr}}}. \quad (1.2)$$

¹Esta não era a primeira vez que a universalidade de uma propriedade macroscópica revelava um aspecto holístico da interação microscópica. Algo semelhante para sólidos era sabido. Em 1819, Dulong e Petit haviam observado que o calor específico molar de metais, a pressão constante e temperatura ambiente, variava pouco em torno de $c_p \approx 6 \text{ cal/mol K}$ — não muito para cima nos metais pesados e para baixo nos leves. Com o advento da física estatística, no final do século XIX, compreendeu-se que, se a equipartição de energia fosse válida e a interação entre os átomos fosse harmônica, o calor específico molar a volume constante dos sólidos cristalinos deveria ser $c_v = 3R = 6 \text{ cal/mol K}$.

A função $z(P, T)$ não tem forma analítica conhecida, mas seus valores tabelados são conhecidos com relativa acurácia. Para aplicar a lei dos estados correspondentes a um fluido em particular, basta substituir seus parâmetros críticos de pressão, temperatura e volume molar (P_{cr} , T_{cr} e v_{cr}) na equação. Eles caracterizam completamente a substância. Nenhuma menção aos coeficientes de van der Waals específicos é necessária.

O terceiro feito de van der Waals foi alcançado em 1890. Por considerações de consistência com as propriedades exigidas da função entropia, ele encontrou a equação de estado térmica para fluidos de van der Waals ([75], pag. 76). Ao suplementar a equação de estado mecânica de 1873 (ou a de 1880) com a equação térmica, pôde determinar teoricamente a relação fundamental de um fluido de van der Waals.

As duas últimas descobertas de van der Waals foram primordiais para os esforços de liquefação do hidrogênio e do hélio. Elas permitiram inferir as condições sob as quais essas substâncias condensariam. Em 1898, Sir James Dewar teve sucesso em produzir hidrogênio líquido e, em 1899, hidrogênio sólido. Em 1908, Heike Kamerlingh Onnes, obteve hélio líquido pela primeira vez. (Em 1911, também descobriu a supercondutividade em metais.) Por seus trabalhos, van der Waals recebeu o prêmio nobel em 1910, e Onnes, em 1913.

A hipótese de atração intermolecular trouxe a reboque um grande mistério para a Física clássica: Por que substâncias puras, supostamente constituídas por moléculas apolares, como gases nobres e gases diatômicos homonucleares, obedeciam melhor a equação de van der Waals do que a equação de gases perfeitos — afinal, mesmo o hélio se liquefazia? Em outras palavras, qual é a origem da força entre moléculas neutras sem multipólo elétrico permanente?

Não obstante, segundo a mecânica estatística, o comportamento exato de um fluido só pode ser descrito por um número infinito de coeficientes de virial. No entanto, nem todos são independentes. O número de coeficientes independentes corresponde ao de parâmetros do potencial intermolecular. Para moléculas neutras, ao menos dois parâmetros são necessários para caracterizar o potencial. Obviamente, a força intermolecular, em linhas gerais, é a soma de duas componentes — uma repulsiva e outra atrativa. A curtíssimas distâncias, a componente repulsiva da força prevalece. Na visão pré-quântica, à época de van der Waals, o raio da esfera molecular seria o parâmetro da componente repulsiva da força. Na visão quântica, este parâmetro é a distância abaixo da qual as funções de onda eletrônicas de duas moléculas se superpõem apreciavelmente. A origem da repulsão é a exclusão de Pauli. O segundo parâmetro do potencial determina a intensidade da componente atrativa de longo alcance da força intermolecular. Justamente esses dois parâmetros estão por trás das duas constantes presentes na

equação de van der Waals. Uma vez conhecida a forma funcional da força intermolecular, as constantes empíricas da equação de estado poderiam ser usadas para ajustar os parâmetros do potencial.

A Física clássica só era capaz de explicar a atração entre moléculas polares. Moléculas que não apresentam centro de inversão (simetria de inversão em torno de um ponto) possuem momento de dipolo elétrico permanente. Moléculas sem simetria cúbica são quadrupolares. Moléculas sem simetrias menores apresentam multipólos ainda mais elevados. Em 1921, Willem Hendrik Keesom propôs a primeira descrição matemática da atração entre moléculas com momentos de dipolo permanentes. Essa força ficou conhecida como força de van der Waals-Keesom². Ela é responsável pela maior parte da componente atrativa da força de van der Waals entre moléculas com dipolo permanente.

A energia de interação entre dois dipolos, \vec{d}_A e \vec{d}_B , separados por um vetor posição relativa \vec{R}_{AB} , é dada por

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_{AB}^3} \left[\vec{d}_A \cdot \vec{d}_B - 3(\vec{d}_A \cdot \hat{R}_{AB})(\vec{d}_B \cdot \hat{R}_{AB}) \right]. \quad (1.3)$$

A energia de interação é mínima (máxima em módulo) quando os dois dipolos estão colineares ($\vec{d}_{A,B} \cdot \hat{R}_{AB} = d_{A,B}$) e paralelos ($\vec{d}_A \cdot \vec{d}_B = d_A d_B =: d^2$).

$$E_{dd}^{\min} = -2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d_A d_B}{R_{AB}^3} = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{d^2}{R_{AB}^3}. \quad (1.4)$$

Se as configurações energéticas fossem equiprováveis (sistema microcanônico), a média sobre todas as orientações relativas (integral no ângulo sólido $\sin\theta d\theta d\varphi$) do par de dipolos daria zero. Entretanto, em um sistema em contato com um reservatório térmico a média deve ser ponderada pelo fator de Boltzmann, $\exp[-(E_{dd} - E_{dd}^{\min})/kT]/Z$, sendo Z a função de partição. Em 1924, John Edward Lennard-Jones realizou esse cálculo e determinou que a média térmica da interação dipolo-dipolo deveria ser

$$E_{dd}^{LJ} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2d^4}{3R_{AB}^6 kT} = -\left(\frac{3}{2}kT\right)^{-1} \left(\frac{e^2/a_0}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{d^4}{(ea_0)^4} \frac{1}{(R_{AB}/a_0)^6}, \quad (1.5)$$

onde usamos a constante raio de Bohr, a_0 , para expressar em termos adimensionais os dipolos moleculares e a distância intermolecular. Por exemplo, o momento de dipolo da água é $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,73 ea_0$ e do ácido clorídrico, $d_{\text{HCl}} = 0,43 ea_0$. Portanto, as respectivas energias de

²No caso de uma mistura de dois fluidos, um polar e outro apolar, os dipolos permanentes do primeiro polarizam as moléculas do segundo. Como efeito, as duas espécies interagem como se ambas fossem polares. Peter J. W. Debye foi o primeiro a estudar a força de van der Waals de indução, como ficou conhecida. Essas forças não se aplicam a substâncias puras.

1.1 Forças intermoleculares

interação dipolo-dipolo, a distância $R_{AB} = 10 a_0$, são $E_{dd}^{\text{H}_2\text{O}} = -11 \text{ meV}$ e $E_{dd}^{\text{HCl}} = -1,3 \text{ meV}$. A dependência com $1/R^7$ (Lembramos, $F = -\partial E/\partial R$.) caracteriza uma força atrativa de longo alcance.

A força de van der Waals-Keesom-Lennard-Jones, porém, não explicava a atração entre moléculas neutras e apolares. A componente atrativa da força de van der Waals deveria ter uma segunda contribuição de origem desconhecida. Esta contribuição misteriosa seria comum às substâncias polares e apolares. Entretanto, por ser menor que a contribuição de Keesom, só seria perceptível experimentalmente nas substâncias apolares. Curiosamente, a parcela misteriosa da componente atrativa da força de van der Waals provaria ter a mesma dependência com $1/R^7$ da força de Keesom-Lennard-Jones.

Em 1930, Fritz London [3], um dos pioneiros também no estudo de ligações covalentes, finalmente conseguiu explicar semiquantitativamente a elusiva parcela atrativa da força intermolecular existente mesmo entre moléculas apolares. Ele batizou esta parcela de força dispersiva. A natureza da força dispersiva é eletrostática, assim como a da força de Keesom. A diferença está na sua origem puramente quântica. Segundo a mecânica quântica, recém-nascida então, as distribuições eletrônicas nos átomos ou moléculas flutuam incessantemente. As flutuações quânticas espontânea e momentaneamente autopolarizam a molécula. Desta maneira, apesar do valor esperado do momento de dipolo ser sempre zero em uma molécula apolar, o desvio quadrático não é. Assim, a molécula cria um campo eletrostático que acompanha a flutuação do seu dipolo instantâneo. O valor esperado do campo é nulo também, mas o desvio quadrático, não. Conseqüentemente, a molécula é capaz de induzir em uma adjacente um dipolo correlacionado ao seu. Por sua vez, o dipolo induzido produz um campo eletrostático sentido de volta pelo dipolo original. Os dois dipolos desenvolvem correlação de fase e orientação. A atração dispersiva depende da formação desta correlação cruzada entre os dipolos. Por isso, trata-se de um efeito de segunda ordem de perturbação. Na próxima seção, veremos em mais detalhes o cálculo de London.

A força de van der Waals dispersiva depende da distância intermolecular com $1/R^7$, igualmente à força de Keesom-Lennard-Jones. Para moléculas polares, ambas estão presentes. Porém, a de Keesom domina a dispersiva, sendo mais intensa em uma ou duas ordens de grandeza. No entanto, como na ocasião ainda não se sabia tratar átomos multieletrônicos, quantitativamente o resultado de London foi limitado, mesmo para o hélio.

Ainda em 1930, Eisenschitz e London [4] explicaram quanticamente a componente repulsiva da força intermolecular. O princípio da exclusão de Pauli impede a aproximação exagerada de

mólcúlas com certas configurações eletrônicas. A componente repulsiva foi chamada força de troca, devido à antissimetria sob permutação das funções de onda eletrônicas. A força de troca cai exponencialmente com o aumento da distância intermolecular. É uma força de curtíssimo alcance.

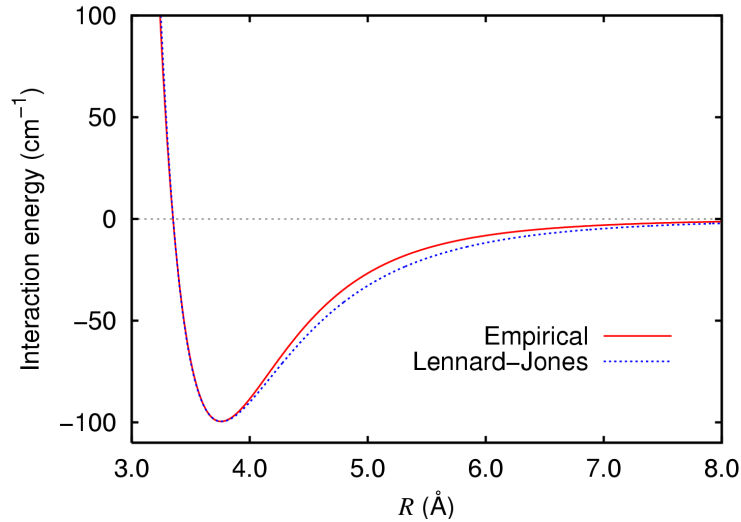


FIGURA 1.2: Gráfico do potencial semiempírico de Lennard-Jones e do obtido a partir de dados experimentais acurados para o argônio.

Em 1931, Lennard-Jones [5] ponderou sobre dados empíricos provenientes das constantes de van der Waals e os resultados teóricos para a força dispersiva e a de troca. Concluiu que a força intermolecular completa (repulsão+atração) poderia ser aproximada convenientemente pelo potencial

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (1.6)$$

onde R é a distância entre duas moléculas. A quantidade ε denota a profundidade do poço de potencial e σ é distância (finita) entre as moléculas na qual o potencial tem valor zero (σ é a raiz da função.). Estes dois parâmetros podem ser ajustados de acordo com as constantes empíricas da equação de estado de van der Waals para cada substância. A parcela $1/R^6$ representa a componente atrativa da interação de van der Waals. Já a parcela $1/R^{12}$ é repulsiva. Na realidade, segundo Eisenschitz e London, a repulsão deveria ser exponencial. Lennard-Jones introduziu o termo $1/R^{12}$ por pura conveniência computacional, a despeito de não ter justificativa teórica. Na figura 1.2, apresentamos os gráficos do potencial semiempírico de Lennard-Jones e do obtido

com dados experimentais acurados para o argônio. A pequena discrepância deve-se à parcela repulsiva irreal usada no modelo de Lennard-Jones³.

Na década de 1940, Verwey e Overbeek [82] realizaram vários experimentos sobre o equilíbrio de suspensões coloidais. Para explicar o equilíbrio, basicamente, dois tipos de forças antagonicas eram considerados: a repulsão eletrostática entre camadas de partículas carregadas adsorvidas pelas partículas coloidais e a força atrativa de London-van der Waals. Entrementes, os experimentos mostraram que a interação de London não poderia estar correta para longas distâncias. O acordo entre os dados experimentais e a teoria só era possível se eles presumissem uma força intermolecular que caísse com a distância mais rapidamente que $1/R^7$. Em 1947, Verwey, Overbeek e van Nes [8] conjecturaram que este comportamento imprevisito para grandes distâncias seria causado pelo retardo da interação eletromagnética em virtude da finitude da velocidade luminal. Esta sugestão incitou Casimir e Polder a buscarem na eletrodinâmica quântica uma descrição mais acurada da interação dispersiva.

Em 1948, Casimir e Polder [9] mostraram que a força dispersiva tem de fato origem eletrodinâmica, em vez de eletrostática. Isto era de se esperar, pois provém das flutuações dinâmicas dos dipolos moleculares (e também do campo de radiação quantizado). Exceto para curtas distâncias, o tempo de retardo da informação transmitida é significativo. Por isso, o comportamento da força dispersiva nunca é exatamente $1/R^7$. Para curtas distâncias, esta é uma boa aproximação. Em contrapartida, para longuíssimas distâncias, tende para $1/R^8$. Para distâncias intermediárias, é a interpolação dos dois comportamentos.

Para compreendermos o mecanismo eletrodinâmico gerador das forças dispersivas usaremos um argumento heurístico. As frequências de Bohr e as larguras espectrais das excitações moleculares fornecem escalas de tempo naturais. O tempo de vida médio de uma excitação corresponde ao inverso da taxa de probabilidade da transição por emissão espontânea da molécula livre no espaço:

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^{(o)} = \frac{4}{12\pi\epsilon_0\hbar} \left| \langle b | \vec{d} | a \rangle \right|^2 |k_{ab}|^3 = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{c^2} \left| \langle b | \frac{\vec{d}}{e} | a \rangle \right|^2 |\omega_{ab}|^3, \quad (1.7)$$

sendo \vec{d} o operador de dipolo elétrico molecular, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ a constante de estrutura fina e ω_{ab} a frequência de Bohr entre os níveis energéticos a e b .

³Interessantemente, o potencial de Lennard-Jones prevê corretamente inclusive a estrutura da fase sólida de algumas substâncias apolares. Para um número infinito de moléculas, a configuração de menor energia livre é um empacotamento fechado hexagonal (*hexagonal close-packing*). A temperaturas mais elevadas, passa a ser um empacotamento fechado cúbico (*cubic close-packing*), e depois, líquida.

As transições eletrônicas moleculares têm frequências de Bohr caracteristicamente do infravermelho próximo em diante ($\omega_{ab} > 10^{14}$ Hz). As transições vibracionais emitem infravermelho ($10^{11} < \omega_{ab} < 10^{14}$ Hz). Já as rotacionais, na faixa das microondas ($10^9 < \omega_{ab} < 10^{11}$ Hz). Por outro lado, as larguras espectrais são de ordem $10^6 < \Gamma_{a \rightarrow b}^{(o)} < 10^9$ s⁻¹. Portanto, tipicamente, $2\pi\omega_{ab}^{-1} \ll 1/\Gamma_{a \rightarrow b}^{(o)}$. A duração média das excitações moleculares dominantes pode ser considerada o tempo de observação necessário para descrever a evolução do sistema molecular ($T \gtrsim 1/\Gamma_{\text{característico}}^{(o)}$).

As flutuações quânticas dos momentos de dipolo moleculares, espontâneas ou induzidas pelo campo, tendem a ocorrer com frequências próximas às frequências de Bohr características das moléculas. É de se esperar que os fótons virtuais (flutuações do campo) emitidos apresentem tempos de coerência curtos, da ordem de apenas um período de oscilação do dipolo molecular, ou ainda menores [76] ($\tau_c \approx 2\pi\Delta\omega^{-1} \lesssim 2\pi\omega_{\text{característico}}^{-1}$). Portanto, os fótons virtuais trocados pelas moléculas, tipicamente, têm larguras espectrais semelhantes ou superiores às próprias frequências centrais^{4,5}.

A condição $\tau_c \lesssim 2\pi\omega_{\text{caract.}}^{-1}$ faz com que os comprimentos de coerência ($l_c = c\tau_c$) dos fótons virtuais sejam similares ou inferiores aos comprimentos de onda característicos das emissões moleculares. Como consequência, os momentos de dipolo de duas moléculas só conseguem desenvolver forte correlação de fase e orientação se elas estiverem a distâncias menores que os comprimentos de onda das emissões dominantes ($R \lesssim \lambda_{\text{característico}}$).

Se a velocidade da luz fosse infinita, a informação sobre o momento de dipolo de uma molécula seria transmitida instantaneamente para as demais, independentemente das distâncias. Os comprimentos de coerência dos fótons virtuais seriam infinitos também, apesar dos diminutos tempos de coerência. A correlação entre os dipolos moleculares virtuais seria intensa. A força dispersiva entre duas moléculas isoladas dependeria da distância com $1/R^7$ (força de London) em qualquer região além do limiar repulsivo do potencial de Lennard-Jones ($R \gtrsim 0,5$ nm).

Entretanto, o retardo provocado pela finitude da velocidade luminal atenua as correlações. Devido ao retardamento, a força entre duas moléculas, exceto para distâncias pouco além do limiar de Lennard-Jones, tem um comportamento intermediário entre $1/R^7$ e $1/R^8$ (força calculada por Casimir e Polder).

⁴Um sinal com tempo de coerência semelhante a um período da frequência central ($\Delta\nu \approx \nu_0$) é chamado ruído branco, em referência à luz branca. A largura espectral da luz branca (do vermelho ao violeta) é $\Delta\nu = (7,14 - 4,28) \times 10^{14} = 2,86 \times 10^{14}$ Hz. A cor central (verde-amarelado, 550 nm) tem frequência $\nu_0 = 5,45 \times 10^{14}$ Hz. O tempo de coerência é $\Delta\tau = 1/\Delta\nu = 3,50 \times 10^{-15}$ s. O comprimento de coerência é $\Delta l = c\Delta\tau = 1,05$ μ m.

⁵Fótons reais usualmente têm tempos de coerência bem maiores que os períodos das frequências centrais — da ordem do tempo de vida médio da emissão espontânea ($\tau_c \approx 1/\Gamma_{ab}^{(o)} \gg 2\pi\omega_{ab}^{-1}$).

Na região onde a força intermolecular é atrativa ($R \gtrsim 0,5 \text{ nm}$), dois regimes de distância limítrofes e antagônicos são de especial interesse. No caso em que a distância entre as duas moléculas é bem pequena ($0,5 \text{ nm} \lesssim R \ll \lambda_{\text{caract.}}$), seus dipolos se acoplam fortemente. Este regime de distâncias é denominado não-retardado, pois praticamente não há atraso na transmissão de informação. O regime não-retardado é preponderante em líquidos, sólidos orgânicos e gases com volume molar pequeno.

Opostamente, quando o espaçamento intermolecular é amplo ($R \gg \lambda_{\text{caract.}}$), o acoplamento dipolo-dipolo é fraco. Este regime é dito assintótico ou retardado de longuíssimas distâncias⁶. O regime retardado intermediário, quando $R \approx \lambda_{\text{caract.}}$, não recebe denominação particular.

Outra consideração importante é sobre qual parte do espectro de modos normais do campo eletromagnético mais contribui para a interação dispersiva. Fótons virtuais de baixa frequência são mais eficazes para produzir acoplamento entre os dipolos devido ao maior comprimento de correlação. Portanto, afora quando a distância intermolecular é notadamente pequena (regime não-retardado), são os fótons virtuais de baixa frequência que efetivamente contribuem para a interação dispersiva. Na presença de fronteiras, como em cavidades, este fato tem grande influência sobre a forma funcional da força dispersiva, pois inúmeros modos normais de baixa frequência do campo são suprimidos.

1.2 Força de London

Nesta seção, reproduziremos, em notação moderna, o cálculo perturbativo realizado por London em 1930 para obter o potencial dispersivo entre dois átomos neutros de hidrogênio. Os átomos são pressupostos no estado fundamental. Seguiremos de perto o desenvolvimento apresentado em [74].

Considere dois átomos de hidrogênio, A e B , cujo vetor posição relativa entre os prótons é \vec{R} . A posição relativa do elétron de A ao seu núcleo é \vec{r}_A e do de B , \vec{r}_B . O hamiltoniano de dois átomos pode ser expresso como

$$H = H_A + H_B + V_{AB}. \quad (1.8)$$

Os hamiltonianos dos átomos isolados são dados por

$$H_A = \frac{\vec{p}_A^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A} \quad \text{e} \quad H_B = \frac{\vec{p}_B^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B}, \quad (1.9)$$

⁶Na literatura é comum encontrar referências ao regime assintótico simplesmente como regime retardado. Isto é uma imprecisão e fonte de confusão. Comumente, o retardamento é significativo em uma ampla faixa de distâncias ($R \gtrsim 10 \text{ nm}$).

onde m é a massa reduzida do átomo de hidrogênio e e é a carga elementar. A interação coulombiana entre os átomos tem a forma:

$$V_{AB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{r}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_B - \vec{r}_A|} + \frac{e^2}{R} \right]. \quad (1.10)$$

Se, por circunstância, a distância entre os dois prótons for muito maior que a de cada elétron a seu núcleo ($R \gg r_A, r_B$), a energia potencial de interação interatômica pode ser aproximada pela energia eletrostática entre dois dipolos elétricos [81]:

$$V_{AB} \approx V_{dd} := \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} \left[\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B - 3(\vec{r}_A \cdot \hat{R})(\vec{r}_B \cdot \hat{R}) \right]. \quad (1.11)$$

O potencial V_{dd} também pode ser obtido da seguinte maneira. Os dipolos elétricos dos átomos são dados por

$$\vec{d}_A = -e\vec{r}_A \quad \text{e} \quad \vec{d}_B = -e\vec{r}_B. \quad (1.12)$$

O potencial eletrostático gerado, digamos, pelo dipolo A é

$$\phi_A(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{d}_A \cdot \vec{R}}{R^3}. \quad (1.13)$$

Logo, o campo eletrostático de A é

$$\vec{\mathcal{E}}_A(\vec{R}) = -\nabla_{\vec{R}} \phi_A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[\vec{d}_A - 3(\vec{d}_A \cdot \hat{R}) \hat{R} \right]. \quad (1.14)$$

A energia potencial eletrostática de orientação do dipolo B corresponde à energia de interação entre ambos:

$$V_{dd} = -\vec{\mathcal{E}}_A(\vec{R}) \cdot \vec{d}_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[\vec{d}_A \cdot \vec{d}_B - 3(\vec{d}_A \cdot \hat{R})(\vec{d}_B \cdot \hat{R}) \right]. \quad (1.15)$$

Se escolhermos a orientação do eixo cartesiano z como paralela ao vetor \hat{R} , o potencial de interação dipolo-dipolo fica escrito como

$$V_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} \left[x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B \right]. \quad (1.16)$$

Pelo princípio da correspondência, na mecânica quântica, as coordenadas, x_A, y_A, \dots, z_B , e momentos, $p_{Ax}, p_{Ay}, \dots, p_{Bz}$, viram operadores. Uma vez que as coordenadas de A e B comutam, não surgem problemas de ordenamento ao expressarmos o operador de interação dipolo-dipolo (1.16).

Os autoestados de energia dos átomos infinitamente afastados satisfazem à equação de autovalores

$$(H_A + H_B)|n_A, l_A, m_A; n_B, l_B, m_B\rangle = (E_{n_A} + E_{n_B})|n_A, l_A, m_A; n_B, l_B, m_B\rangle. \quad (1.17)$$

Por simplicidade, desconsideraremos os spins eletrônicos. Deste modo, o estado fundamental $|1, 0, 0; 1, 0, 0\rangle$ dos átomos mutuamente isolados é não-degenerado e tem energia $-2|E_1|$. Enquanto a distância interatômica for mantida muito maior que raio de Bohr do átomos ($R \gg a$) os elementos de matriz de V_{dd} na base $\{|n_A, l_A, m_A; n_B, l_B, m_B\rangle\}$ serão muito menores que os autovalores de $H_A + H_B$. Nesta configuração, o efeito da interação V_{dd} pode ser estudado perturbativamente.

Efeito de primeira ordem da interação dipolo-dipolo

A correção perturbativa de primeira ordem para a energia do estado fundamental do sistema vale

$$\begin{aligned} \delta E_{11} &= \langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | V_{dd} | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} \left[\langle 1, 0, 0 | x_A | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | x_B | 1, 0, 0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle 1, 0, 0 | y_A | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | y_B | 1, 0, 0 \rangle - \right. \\ &\quad \left. - 2 \langle 1, 0, 0 | z_A | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | z_B | 1, 0, 0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Como o valor esperado das coordenadas eletrônicas é zero para um átomo em qualquer estado estacionário, temos.

$$\delta E_{11} = 0. \quad (1.19)$$

Portanto, a interação dispersiva entre átomos não é um efeito de primeira ordem.

Efeito de segunda ordem da interação dipolo-dipolo

A correção de segunda ordem para a energia do estado fundamental do sistema é dada por

$$\delta E_{12} = \sum'_{\substack{n_A, l_A, m_A \\ n_B, l_B, m_B}} \frac{|\langle n_A, l_A, m_A; n_B, l_B, m_B | V_{dd} | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle|^2}{-2|E_1| - E_{n_A} - E_{n_B}}. \quad (1.20)$$

onde a notação \sum' indica que o estado $|1, 0, 0; 1, 0, 0\rangle$ está excluído do somatório, porém os autoestados do espectro contínuo de $H_A + H_B$ estão incluídos. Visto que V_{dd} é proporcional a $1/R^3$, a correção em segunda ordem pode ser escrita como

$$\delta E_{12} = -\frac{C}{R^6}. \quad (1.21)$$

sendo C é uma constante positiva. Vemos imediatamente que a força London é atrativa e diminui com $1/R^7$ à medida que a distância interatômica aumenta.

Falta-nos estimar o valor de C . Das equações (1.20) e (1.21), temos

$$C := \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{\substack{n_A, l_A, m_A \\ n_B, l_B, m_B}}' \frac{|\langle n_A, l_A, m_A; n_B, l_B, m_B | x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle|^2}{2|E_1| + E_{n_A} + E_{n_B}}. \quad (1.22)$$

Para os estados ligados com $n_A, n_B \geq 2$, os autovalores de energia de cada átomo isolado são $E_n = -|E_1|/n^2$. Para os estados do espectro contínuo, E_n varia de 0 a $+\infty$. Um erro não muito grande será cometido se ignorarmos a dependência da expressão (1.22) com $E_{n_A} + E_{n_B}$ [74]. Assim, após usarmos a relação de completeza, obtemos

$$C \approx \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{2|E_1|} \langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | (x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B)^2 | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle. \quad (1.23)$$

As únicas parcelas diferentes de zero são as relativas aos produtos $x_A^2 x_B^2$, $y_A^2 y_B^2$ e $4z_A^2 z_B^2$. Além disso, devido à simetria esférica do estado fundamental, temos

$$\langle 1, 0, 0 | x^2 | 1, 0, 0 \rangle = \langle 1, 0, 0 | y^2 | 1, 0, 0 \rangle = \langle 1, 0, 0 | z^2 | 1, 0, 0 \rangle = \langle 1, 0, 0 | \frac{\vec{r}^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle. \quad (1.24)$$

Logo,

$$\begin{aligned} C &\approx \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{6}{2|E_1|} \langle 1, 0, 0 | \frac{\vec{r}^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | \frac{\vec{r}^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle \\ &\approx \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3}{|E_1|} |\langle 1, 0, 0 | \frac{\vec{r}^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle|^2 \\ &\approx 6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} a_0^5, \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde a_0 é a constante raio de Bohr.

Portanto, o desvio de energia do estado fundamental do sistema átomo A +átomo B , causado pelas flutuações quânticas dos dipolos atômicos, é, em segunda ordem de perturbação,

$$\delta E_{12} \approx -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a_0^5}{R^6}. \quad (1.26)$$

Pela equação (1.26), a energia potencial entre dois átomos de hidrogênio no estado fundamental, separados por $R = 10a_0$, é da ordem de $\delta E_{12} \approx -0,16$ meV. Podemos comparar este valor para o potencial dispersivo (de London) com o do potencial de Keesom-Lennard-Jones (1.5) entre duas moléculas de água a mesma distância calculado anteriormente ($E_{dd}^{\text{H}_2\text{O}} = -11$ meV). Vemos que a atração entre moléculas apolares ou átomos tipicamente é bem menos intensa que a entre moléculas polares.

A energia de interação (1.26) está relacionada com a polarizabilidade estática dos átomos. Se definirmos a quantidade

$$\alpha_0 := \frac{2}{4\pi\epsilon_0|E_1|} \langle 1, 0, 0 | \frac{|e\vec{r}|^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle, \quad (1.27)$$

podemos reescrever δE_{12} como

$$\delta E_{12} \approx -\frac{3}{4} \frac{|E_1| \alpha_0^2}{R^6}. \quad (1.28)$$

Em contrapartida, a polarizabilidade estática de um átomo no estado fundamental é dada por

$$\alpha_g(0) := \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \sum'_{e \neq g} \alpha_{ge}^{\sigma}. \quad (1.29)$$

As parcelas α_{ge}^{σ} estão relacionadas às componentes cartesianas $\sigma = x, y, z$ do vetor de dipolo e são especificadas como

$$\alpha_{ge}^{\sigma} := -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2}{E_g - E_e}. \quad (1.30)$$

Para facilitar, nas equações anteriores, mudamos a notação e passamos a denotar o autoestado fundamental por g e os excitados por e .

Para qualquer estado excitado, ligado ou do espectro contínuo, temos $\alpha_{ge}^{\sigma} > 0$. Como o estado fundamental tem paridade par, dentre os autoestados excitados ligados, somente os com paridade ímpar contribuem para a polarizabilidade. A contribuição dos autoestados contínuos vem das partes imaginárias. Contudo, para os de baixa energia, as autofunções são praticamente zero próximo ao núcleo, exatamente onde $|g\rangle$ está concentrado. Por sua vez, os autoestados livres de alta energia são pouco relevantes também, devido ao denominador em (1.30). Por isso, podemos desprezar as contribuições dos autoestados contínuos para a polarizabilidade.

Assim, fazemos

$$\begin{aligned} \alpha_g(0) &\approx \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \sum_{e \neq g} |\alpha_{ge}^{\sigma}| = \frac{1}{3} \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma} \sum_{e \neq g} \frac{|\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2}{|E_g| - |E_e|} \\ &\approx \frac{1}{3} \frac{2}{4\pi\epsilon_0 |E_g|} \sum_{\sigma} \sum_{e \neq g} \left[1 + \frac{|E_e|}{|E_g|} + \left(\frac{|E_e|}{|E_g|} \right)^2 + \dots \right] |\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2 \\ &\approx \frac{1}{3} \frac{2}{4\pi\epsilon_0 |E_g|} \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{e \neq g} |\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2 + \sum_{e \neq g} \left[\frac{|E_e|}{|E_g|} + \left(\frac{|E_e|}{|E_g|} \right)^2 + \dots \right] |\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2 \right\}. \quad (1.31) \end{aligned}$$

Mas, pela relação de completeza,

$$\sum_{e \neq g} |\langle e | d_{\sigma} | g \rangle|^2 = \langle g | d_{\sigma}^2 | g \rangle - \langle g | d_{\sigma} | g \rangle \langle g | d_{\sigma} | g \rangle = \langle g | d_{\sigma}^2 | g \rangle. \quad (1.32)$$

1.3 Interação átomo-espelho plano

Além disso, a simetria esférica do estado fundamental assegura que $\langle g | d_\sigma^2 | g \rangle = \langle g | \vec{d}^2 / 3 | g \rangle$. Desta maneira, obtemos a relação entre α_0 e a polarizabilidade estática $\alpha_g(0)$:

$$\alpha_g(0) \approx \alpha_0 + \frac{1}{3} \frac{2}{4\pi\epsilon_0 |E_g|} \sum_{\sigma} \sum_{e \neq g} \left[\frac{|E_e|}{|E_g|} + \left(\frac{|E_e|}{|E_g|} \right)^2 + \dots \right] |\langle e | d_\sigma | g \rangle|^2. \quad (1.33)$$

Um outro aspecto importante da polarizabilidade estática do átomo no estado fundamental é sua independência da orientação espacial. A soma sobre todos os estados excitados não pode resultar com uma direção privilegiada em particular. Portanto, $\sum'_{e \neq g} |\alpha_{ge}^\sigma|$ deve ser independente de σ , quer dizer,

$$\sum'_{e \neq g} \alpha_{ge}^x = \sum'_{e \neq g} \alpha_{ge}^y = \sum'_{e \neq g} \alpha_{ge}^z = \alpha_g(0). \quad (1.34)$$

A relação do potencial atrativo entre átomos neutros com a polarizabilidade atômica sucitou London chamá-lo de potencial dispersivo. Ele o fez em alusão à ligação entre o índice de refração de uma substância e a polarizabilidade dos átomos. Hoje, usamos essa denominação para qualquer potencial eletromagnético entre corpos ou partículas neutros, mas polarizáveis.

A dependência com $1/R^6$ do potencial de London é uma boa aproximação apenas quando a distância entre os dois átomos for grande em relação às dimensões atômicas e pequena em relação aos comprimentos de onda característicos das emissões radiativas ($0,5 \text{ nm} \lesssim R \ll \lambda_{\text{caract.}}$). Para distâncias curtíssimas, da ordem do raio de Bohr do átomos, a interação repulsiva de troca torna-se preponderante. Para separações semelhantes a $\lambda_{\text{caract.}}$ ou maiores, o retardamento eletrodinâmico não pode ser desprezado. O retardamento enfraquece a atração de London. Para longuíssimas distâncias, o comportamento do potencial dispersivo passa a ser $1/R^7$. O potencial dispersivo correto para qualquer regime de distâncias maiores que os raios atômicos foi calculado por Casimir e Polder em 1948 [9].

1.3 Interação átomo-espelho plano

A despeito de toda a discussão inicial, o foco desta tese não está nas interações dispersivas átomo-átomo ou molécula-molécula. Nosso interesse principal está voltado para os efeitos sobre um átomo causados pela proximidade a um corpo condutor macroscópico. Por esta razão, no restante deste capítulo introdutório revisaremos a interação dispersiva entre um átomo e uma parede plana perfeitamente condutora.

1.3.1 Lennard-Jones

Em 1932, Lennard-Jones [6] calculou o potencial dispersivo, no regime não-retardado (eletrostático), entre um átomo de hidrogênio no estado fundamental e um espelho plano infinito. Suponhamos que o átomo A esteja situado à distância D do espelho, ao longo do eixo cartesiano z . A imagem de A no espelho é A' . Segundo o método das imagens, podemos determinar a energia de interação entre o átomo e o espelho a partir do potencial dipolo-dipolo (1.15) com algumas adaptações:

$$\begin{aligned} R &\longrightarrow 2D \\ \hat{R} = \hat{z} &\longrightarrow -\hat{z} \\ x_B &\longrightarrow x_{A'} = x_A \\ y_B &\longrightarrow y_{A'} = y_A \\ z_B &\longrightarrow z_{A'} = -z_A \\ \vec{d}_B = -e(x_B, y_B, z_B) &\longrightarrow \vec{d}_{A'} = e(x_{A'}, y_{A'}, z_{A'}) = e(x_A, y_A, -z_A). \end{aligned}$$

O sinal da carga em $\vec{d}_{A'}$ se deve à inversão de sinais das cargas imagens; ou seja, o átomo imagem é constituído por um antipróton e um antielétron. Ademais, há um fator $1/2$ extra que pode ser entendido inclusive classicamente, como segue.

Por simplicidade, consideremos a energia eletrostática U de um sistema formado por uma carga puntiforme q a uma distância D de uma placa perfeitamente condutora. Por definição, U é igual ao trabalho eletrostático total para trazermos a carga q do infinito até sua posição final. Ao aproximarmos a carga q do plano condutor, uma distribuição superficial de cargas é induzida. A força eletrostática sobre q , exercida pelas cargas de condução na superfície do placa, é idêntica à força que uma carga $-q$, situada na posição da imagem especular de q , exerceria. Como ao movermos a carga q , sua imagem também se desloca, podemos mostrar que o trabalho eletrostático sobre q , ao a aproximarmos da placa, é $W_q^{\text{elétr.}} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2D} > 0$. Em compensação, o trabalho eletrostático sobre as cargas de condução na superfície da placa é nulo $W_{\text{placa}}^{\text{elétr.}} = 0$. Logo, a energia eletrostática final vale simplesmente $-\Delta U = W_q^{\text{elétr.}} + W_{\text{placa}}^{\text{elétr.}} \implies U_f = -W_q^{\text{elétr.}}$. Esse raciocínio pode ser facilmente generalizado para o caso de um dipolo diante de um plano condutor⁷. Portanto, o operador de energia da interação dipolo-dipolo imagem é

$$\begin{aligned} V_{dd'} &= \frac{1}{2} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0(2D)^3} \left\{ \vec{d}_A \cdot \vec{d}_{A'} - 3[\vec{d}_A \cdot (-\hat{z})][\vec{d}_{A'} \cdot (-\hat{z})] \right\} \\ &= -\frac{1}{64\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{D^3} \left[x_A^2 + y_A^2 + 2z_A^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.35)$$

⁷Chamamos a atenção para o fato de o fator $1/2$ por vezes ser esquecido na literatura, como ocorre em [6, 74].

1.3 Interação átomo-espelho plano

Notamos que $V_{dd'}$ depende das coordenadas apenas de A .

Devido à correlação evidente entre o dipolo do átomo A e o de sua imagem, a interação átomo-espelho deve ser mais intensa do que a entre dois átomos. Tudo se passa como se as flutuações quânticas do dipolo de A' , por sorte, ocorressem sempre orientadas de forma a maximizar o acoplamento com as flutuações do dipolo de A . Por isso, os efeitos da interação dispersiva átomo-espelho manifestam-se já em primeira ordem de perturbação.

$$\begin{aligned}\delta E'_{11} &= \langle 1, 0, 0 | V_{dd'} | 1, 0, 0 \rangle \\ &= -\frac{1}{64\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{D^3} \left[\langle 1, 0, 0 | x_A^2 | 1, 0, 0 \rangle + \langle 1, 0, 0 | y_A^2 | 1, 0, 0 \rangle + 2\langle 1, 0, 0 | z_A^2 | 1, 0, 0 \rangle \right].\end{aligned}\quad (1.36)$$

A simetria esférica do estado $1s$ nos permite escrever

$$\delta E'_{11} = -\frac{4}{64\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{D^3} \langle 1, 0, 0 | \frac{\vec{r}_A^2}{3} | 1, 0, 0 \rangle = -\frac{e^2 a_0^2}{4D^3}.\quad (1.37)$$

E, em termos da quantidade α_0 , definida em (1.29) temos

$$\delta E'_{11} = -\frac{|E_1|}{8} \frac{\alpha_0}{D^3} = -\frac{e^2 a_0^2}{4D^3}.\quad (1.38)$$

A dependência com $1/D^4$ da força sentida pelo átomo em frente ao espelho só ocorre, de fato, no regime não-retardado. Casimir e Polder [9], no mesmo artigo de 1948, calcularam os potenciais dispersivos entre dois átomos neutros e entre um átomo neutro e uma parede infinita perfeitamente condutora, em qualquer regime de distâncias (maiores que o raio atômico, a distância a partir da qual a força de troca é desprezível).

1.3.2 Casimir e Polder assintótico

A forma completa do potencial de Casimir e Polder entre um átomo e um espelho plano não será mostrada aqui. Este resultado surgirá como um caso particular do potencial dispersivo entre o átomo e um espelho em cunha calculado no capítulo 3. Para fins ilustrativos, nos contentaremos, por hora, em estipular sua forma assintótica, no limite de longuíssimas distâncias ($D \gg \lambda_{\text{caract.}}$).

A polarizabilidade dinâmica de um átomo no estado fundamental é definida como

$$\alpha_g(\omega) := \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \sum_e' \alpha_{ge}^{\sigma}(\omega).\quad (1.39)$$

com

$$\alpha_{ge}^{\sigma}(\omega) := -\frac{\alpha_{ge}^{\sigma} \omega_{ge}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_{ge}} - \mathcal{P} \frac{1}{\omega + \omega_{ge}} \right]\quad (1.40)$$

e

1.3 Interação átomo-espelho plano

$$\alpha_{ge}^\sigma = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0\hbar\omega_{ge}} |\langle e | d_\sigma | g \rangle|^2, \quad (1.41)$$

sendo que fizemos $\omega_{ge} := (E_g - E_e)/\hbar$. A notação \mathcal{P} indica valor principal de Cauchy:

$$\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_0} := \frac{1}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\varepsilon)} + \frac{1}{\omega - (\omega_0 + i\varepsilon)} \right]. \quad (1.42)$$

Note ainda que $\alpha_{gg}^\sigma(\omega) = 0$.

A presença do átomo nas proximidades do espelho modifica os modos normais do campo eletromagnético. Os modos normais mais alterados são os com comprimentos de onda aproximadamente iguais ou maiores que a distância entre o átomo e o espelho ($\lambda = 2\pi c/\omega \gtrsim D$). Isto sugere que, a longuíssimas distâncias, na região de regime retardado assintótico ($D \gg \lambda_{ge}$), os modos normais de baixas frequências ($\omega \ll \omega_{ge}$) devem constituir a principal contribuição para a interação dispersiva. Em outras palavras, na situação em que o átomo está suficientemente afastado do espelho, sua polarizabilidade pode ser tomada estática:

$$\alpha_g(\omega \ll \omega_{ge}) \approx \alpha_g(0) = \frac{1}{3} \sum_\sigma \sum_e' \alpha_{ge}^\sigma. \quad (1.43)$$

O campo elétrico, no quadro de Heisenberg, quantizado no calibre de Coulomb em uma região do espaço com ou sem fronteiras pode ser escrito na forma

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \sum_\lambda \sum_\xi' \left[a_{\lambda\xi} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda\xi}t} + a_{\lambda\xi}^\dagger \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}^*(\vec{r}) e^{i\omega_{\lambda\xi}t} \right], \quad (1.44)$$

onde ξ é um terno ordenado de números quânticos espaciais que enumeram os modos normais de cada polarização do campo. A polarização é representada pelo número quântico interno $\lambda \in \{1, 2\}$. ξ pode depender da polarização (ξ_λ). O campo no quadro de Schrödinger é dado por $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, 0)$. Os operadores de aniquilação e criação, a e a^\dagger , são adimensionais, de maneira que

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0, \quad [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^\dagger] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'}; \quad (1.45)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1, \quad \langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^\dagger |0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'}. \quad (1.46)$$

Os modos normais do campo elétrico na presença de um espelho plano podem ser obtidos a partir da configuração com duas placas paralelas perfeitamente condutoras. Consideremos as placas com a mesma jazitura do plano xy . A posição da primeira é $z = 0$ e da segunda, $z = \ell$. O arranjo com apenas uma placa é reproduzido no limite quando $\ell \rightarrow \infty$.

O campo elétrico precisa satisfazer à condição de contorno $\hat{z} \times \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}} = \vec{0}$; ou seja, as componentes paralelas de campo elétrico dos modos normais devem sempre ser nulas sobre as placas. Para placas paralelas, os modos normais TM e TE são dados por [26]

$$\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}_{\parallel}m}^{\text{TM}}(\vec{r}_{\parallel}, z) = \mathcal{E}_{\vec{k}_{\parallel}m} \left[-\frac{m\pi}{k_{\vec{k}_{\parallel}m}\ell} \frac{\vec{k}_{\parallel}}{k_{\parallel}} \text{sen} \left(\frac{m\pi}{\ell} z \right) - i\hat{z} \frac{k_{\parallel}}{k_{\vec{k}_{\parallel}m}} \cos \left(\frac{m\pi}{\ell} z \right) \right] e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}}, \quad m \in \mathbb{N}; \quad (1.47)$$

$$\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}_{\parallel}n}^{\text{TE}}(\vec{r}_{\parallel}, z) = \mathcal{E}_{\vec{k}_{\parallel}n} \left(i \frac{\vec{k}_{\parallel}}{k_{\parallel}} \times \hat{z} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi}{\ell} z \right) e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}}, \quad n \in \mathbb{N}^*; \quad (1.48)$$

onde $\omega_{\vec{k}_{\parallel}m} = c k_{\vec{k}_{\parallel}m} := c \sqrt{|\vec{k}_{\parallel}|^2 + \left(\frac{m\pi}{\ell}\right)^2}$ e $\mathcal{E}_{\vec{k}_{\parallel}n} = \mathcal{E}_{\vec{k}_{\parallel}m>0} = \sqrt{2} \mathcal{E}_{\vec{k}_{\parallel}m=0} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}_{\parallel}m}}{\epsilon_0 L^2 \ell}}$.

Se o átomo estiver suficientemente afastado das placas, na região do regime retardado assintótico ($D \gg \lambda_{ge}$), os efeitos dinâmicos sobre a polarizabilidade atômica podem ser menosprezados. Nesta situação, o deslocamento de energia do autoestado $|a\rangle$ do átomo, fornecido pela eletrodinâmica quântica, quando ele está localizado em $\vec{r} = (x, y, D)$, em meio ao vácuo eletromagnético, é dado, em segunda ordem de perturbação, por

$$\delta E_a(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\vec{j}_b} \sum_{\lambda} \sum_{\vec{j}_\xi} \alpha_{ab}^{\sigma} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (1.49)$$

Assim, o deslocamento de energia do estado fundamental do átomo pode ser obtido, após usarmos (1.34), da expressão

$$\delta E_g(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \alpha_g(0) \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \sum_{\vec{j}_\xi} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (1.50)$$

Para duas placas paralelas, ao aplicarmos os modos (1.47) e (1.48), vemos que

$$\sum_{\sigma} \sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2 = \frac{\hbar c k_{k_x k_y k_z}}{\epsilon_0 L^2 \ell} \left[1 - \frac{k_z^2}{k_{k_x k_y k_z}^2} \cos(2k_z D) \right]. \quad (1.51)$$

As arestas das placas têm comprimento infinito L . A parcela independente de D no lado direito da equação anterior pode ser descartada, pois não contribuirá para a força dispersiva.

No limite quando a placa em $z = \ell$ é levada ao infinito ($\ell \rightarrow \infty$), o potencial, no regime de longuíssimas distâncias, entre o átomo no estado fundamental e o espelho restante em $z = 0$ é

$$V_g(D) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \alpha_g(0) \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \left(\frac{L}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \left(\frac{L}{2\pi} \right) \int_0^{\infty} dk_z \left(\frac{\ell}{\pi} \right) \times \\ \times \left[-\frac{\hbar c}{\epsilon_0 L^2 \ell} \frac{k_z^2}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}} \cos(2k_z D) \right]. \quad (1.52)$$

O integrando é par em k_z . Isto nos permite escrever,

$$\begin{aligned}
 V_g(D) &= \frac{\hbar c}{4\pi^2} \alpha_g(0) \int_{-\infty}^{\infty} d^3 k \frac{k_z^2}{k} \cos(2k_z D) \\
 &= \frac{\hbar c}{4\pi^2} \alpha_g(0) \int_0^{\infty} dk k^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d(-\cos\theta) \frac{(k \cos\theta)^2 \cos(2k \cos\theta D)}{k} \\
 &= \frac{\hbar c}{2\pi} \alpha_g(0) \int_0^{\infty} dk \int_{-1}^1 du k^3 u^2 \cos(2kuD) \\
 &= \frac{\hbar c}{\pi} \alpha_g(0) \int_0^{\infty} dk k^3 \left[\frac{\text{sen}(2kD)}{2kD} + \frac{2 \cos(2kD)}{(2kD)^2} - \frac{2 \text{sen}(2kD)}{(2kD)^3} \right]. \quad (1.53)
 \end{aligned}$$

O integral em k remanescente é divergente. É preciso regularizá-la e renormalizá-la. Com esta finalidade, começamos por introduzir uma regularização no limite de integração por meio de um corte K :

$$V_g(D) \Big|_{\text{regul.}} = \frac{\hbar c}{\pi} \alpha_g(0) \int_0^K dk k^3 \left[\frac{\text{sen}(2kD)}{2kD} + \frac{2 \cos(2kD)}{(2kD)^2} - \frac{2 \text{sen}(2kD)}{(2kD)^3} \right]. \quad (1.54)$$

A integral em k anterior é quadraticamente divergente em K . Todavia, o problema mesmo é que, devido ao comportamento oscilante das funções trigonométricas, o limite $\lim_{K \rightarrow \infty} V_g(D) \Big|_{\text{regul.}}$ não é definido. Portanto, a singularidade em $K \rightarrow \infty$ não é removível e, por conseguinte, esta regularização, como está, não se presta para a renormalização de V_g . Para forçarmos que $V_g(D) \Big|_{\text{regul.}}$ tenha o limite $K \rightarrow \infty$ bem definido, acrescentamos mais uma regularização, agora com um corte exponencial no integrando:

$$V_g(D) \Big|_{\text{regul.}} = \frac{\hbar c}{\pi} \alpha_g(0) \int_0^K dk k^3 e^{-\gamma k D} \left[\frac{\text{sen}(2kD)}{2kD} + \frac{2 \cos(2kD)}{(2kD)^2} - \frac{2 \text{sen}(2kD)}{(2kD)^3} \right]. \quad (1.55)$$

O resultado da integral anterior fornece

$$V_g(D) = \frac{\hbar c}{\pi} \alpha_g(0) \lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left[-\frac{e^{-\gamma K D} f(K, D, \gamma) - 2\gamma^2 + 24}{(\gamma^2 + 4)^3 D^4} \right], \quad (1.56)$$

onde a função $f(K, D, \gamma)$ envolve apenas potências, senos e cossenos, sendo irrelevante frente ao comportamento da exponencial decrescente no limite $\gamma \rightarrow 0$. O duplo limite, em K e γ , se tomado na ordem mostrada em (1.56), continua mal definido. Não obstante, se trocarmos a ordem, o limite passa a existir. Daí, temos

$$V_g(D) \Big|_{\text{renorm.}} = \frac{\hbar c}{\pi} \alpha_g(0) \lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{K \rightarrow \infty} \left[-\frac{e^{-\gamma K D} f(K, D, \gamma) - 2\gamma^2 + 24}{(\gamma^2 + 4)^3 D^4} \right]. \quad (1.57)$$

Logo, o potencial dispersivo no regime assintótico entre um átomo no estado fundamental e um espelho plano vale

$$V_g(D) \Big|_{\text{renorm.}} = -\frac{3\hbar c}{8\pi} \frac{\alpha_g(0)}{D^4}. \quad (1.58)$$

Comparamos este resultado para longuíssimas distâncias com o obtido em (1.38) para curtas distâncias. Observamos que o efeito do retardamento eletrodinâmico é enfraquecer o potencial dispersivo com a distância mais rapidamente que o esperado se a interação fosse instantânea.

1.4 Evidências experimentais

Nesta seção, discutiremos sucintamente três experimentos destinados a medir a interação entre átomos no estado fundamental e corpos macroscópicos. Seguiremos basicamente a revisão feita em [83]. Técnicas espectroscópicas de alta resolução podem ser usadas para observar a interação dispersiva apenas se os átomos estiverem excitados. Para átomos no estado fundamental, isto não é possível. As energias de Bohr medidas espectroscopicamente são as diferenças de energia entre os níveis atômicos deslocados pela proximidade com o objeto macroscópico. Uma vez que os deslocamentos dos níveis excitados são muito maiores que o do fundamental [74, 83], torna-se difícil identificar a contribuição do nível fundamental na frequência de Bohr medida. Portanto, a observação de forças dispersivas sobre átomos não excitados requer técnicas experimentais alternativas. O ponto chave para a realização dos experimentos narrados a seguir é a capacidade de controlar e escolher as trajetórias iniciais dos átomos a serem detetados após interagirem com objetos macroscópicos.

1.4.1 Força entre átomos e um espelho em cunha

O experimento descrito a seguir insuflou os estudos novéis sobre forças dispersivas e emissão espontânea modificada com fronteiras em cunha apresentados nos capítulos 3 e 4 desta tese. Mais especificamente, a motivação foi a geometria do aparato usado no experimento realizado em Yale, em 1993 (Sukenic *et al.*, [33]).

No experimento, um feixe de átomos de sódio no estado fundamental era impelido entre duas placas recobertas de ouro e separadas de alguns micrometros. O objetivo era constatar a influência do retardamento sobre a força dispersiva entre um átomo no estado fundamental e as paredes condutoras. Este foi o primeiro experimento a fazê-lo com sucesso.

Por razões técnicas, a fim de garantir melhor uniformidade da separação entre as placas na direção de propagação do feixe, foi necessário sacrificar o paralelismo na direção normal às mesmas. As placas foram dispostas em cunha. O hiato entre elas era controlado ao abrir ou fechar o ângulo, ϕ_0 , do vértice formado pelo encontro dos dois semi-planos.

A cunha tinha 3,0 cm de altura e 8,0 mm de extensão. A largura da fenda era variável: $0,5 \leq a \leq 8 \mu\text{m}$, à altura mediana. O feixe era produzido pela efusão de átomos de sódio através

da abertura de um forno a 180°C , posicionado a 18 cm da cunha. O feixe obtido tinha 1,0 cm de altura e $50\ \mu\text{m}$ de largura. A incidência era à altura média.

O experimento consistia em medir a transmissividade T (ou melhor, a opacidade $1/T$) dos átomos de sódio através da cunha como uma função da separação a . Para $a > 3,0\ \mu\text{m}$ a transmissividade encontrada foi igual à prevista por simples geometria. A previsão geométrica foi determinada por uma simulação de Monte-Carlo na qual a interação entre os átomos e as paredes da cunha era suposta inexistente. As condições iniciais das trajetórias (clássicas) em linha reta dos átomos eram obtidas a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Na simulação geométrica, apenas os átomos a não atingir as paredes eram transmitidos.

Para separações a menores, a influência da interação átomo-espelho sobre a opacidade mostrou-se apreciável. Os percentuais medidos de transmissão do feixe foram menores que os valores calculados na simulação geométrica. (Os percentuais eram relativos à contagem de átomos com a separação de referência $a = 6\ \mu\text{m}$.) A redução foi atribuída ao fato de a interação ser atrativa, para distâncias tanto curtas como longas. Presumivelmente, a força causaria uma deflexão do feixe rumo às paredes. Por hipótese, também, todo átomo ao colidir contra uma parede permaceria aderido.

O sódio é um metal alcalino. Seus átomos apresentam uma transição largamente dominante. Cerca de 98% da energia da interação de um átomo não excitado com os espelhos provém da linha ressonante $3s \leftrightarrow 3p$ (elemento da matriz de dipolo $\langle(\text{He } 3p | \vec{d} | \sqrt{3} |(\text{He } 3s)\rangle$). O comprimento de onda do famoso dubleto amarelo do sódio é $\lambda_{sp} = 0,589\ \mu\text{m}$.

Logo, a abertura da cunha era comparável ao comprimento de onda característico das emissões atômicas ($a \gtrsim \lambda_{sp}$). No intervalo de distâncias considerado, o retardo eletrodinâmico é importante. Os resultados experimentais foram comparados, então, com os previstos em três simulações: geométrica (nenhuma interação dispersiva), Lennard-Jones (regime não-retardado) e Casimir e Polder (qualquer regime de distâncias maiores que o raio de Bohr dos átomos). Os dados experimentais claramente descartaram as duas primeiras possibilidades. Em contrapartida, apresentaram uma dispersão de 10% em relação à opacidade prevista para a força de Casimir e Polder. Isto fez deste experimento a medição mais precisa da interação entre átomos no estado fundamental e um objeto metálico até a presente data.

Uma análise detalhada dos dados experimentais revelou, porém, um fato aparentemente paradoxal. Para as menores separações usadas, em torno de $a \approx 0,7 - 0,8\ \mu\text{m}$, a opacidade medida foi ligeiramente menor que a prevista para a força de Casimir e Polder. Justamente quando a interação deveria se tornar mais intensa e próxima da de Lennard-Jones (não-retardada), o

inverso foi observado — um enfraquecimento ainda maior que o causado pelo retardamento. A explicação para o fenômeno está na condutividade imperfeita das paredes.

Por um lado, a cor amarela do ouro indica que, a partir dessa cor, a cunha deixa de se comportar como um espelho quase perfeito. De fato, para o verde, 60% da intensidade é transmitida. Por outro lado, os modos normais do campo eletromagnético que mais contribuem para a interação dispersiva são os com comprimento de onda comparáveis à distância do átomo à parede mais próxima, ou maiores. Para a separação $a \approx 0,70 \mu\text{m}$, a distância típica dos átomos transmitidos através da cunha às paredes era $a \approx 0,35 \mu\text{m}$. Portanto, todo o espectro visível está diretamente envolvido na interação para esta separação. Contudo, também para esta separação, vários modos normais infravermelhos e visíveis na cavidade formada pela cunha são suprimidos. Por esta razão, à medida que a abertura da cunha era aproximada do comprimento de onda de plasma das paredes douradas, a interação dispersiva enfraquecia.

1.4.2 Reflexão de átomos por ondas evanescentes

As técnicas recentes de resfriamento e manipulação de átomos com lasers ofereceram novas possibilidades para controlar trajetórias atômicas. Paralelamente, a onda evanescente de um laser refletido na superfície interna de um dielétrico cria um potencial repulsivo que permite controlar a distância mínima alcançada por átomos atraídos para a superfície externa pelo potencial dispersivo — os chamados espelhos atômicos. Um experimento realizado em Orsay [36], em 1996, combinou as técnicas de resfriamento de átomos e espelhos atômicos para medir a força dispersiva de um dielétrico sobre um átomo no estado fundamental.

O experimento usou átomos de Rb^{87} resfriados e armadilhados por lasers à temperatura de $10 \mu\text{K}$ (velocidade *r.m.s* de 4 cm/s). O rubídio é um metal alcalino cuja a linha ressonante dominante $5s \leftrightarrow 5p$ tem comprimento de onda $\lambda_{sp} = 0,780 \mu\text{m}$ e largura espectral $\Gamma = 3,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. O espelho atômico, por sua vez, era produzido pela reflexão total de um feixe laser na face interna de um prisma. O campo elétrico da onda evanescente se acopla com os dipolos atômicos induzidos pelo próprio campo. Como consequência, átomos em meio à onda evanescente sentem um potencial de curta distância com comportamento exponencial decrescente:

$$V_{\text{evan.}}(D) = \frac{\hbar\Gamma}{8} \frac{I}{I_{\text{sat.}}} \frac{\Gamma}{\delta} e^{-2\kappa D}, \quad (1.59)$$

onde I é a intensidade do feixe laser na superfície do prisma e $I_{\text{sat.}} = 16 \text{ W/m}^2$ é a intensidade de saturação da transição atômica. A quantidade $\delta := \omega_L - \omega_{sp}$ é a dessintonia entre a frequência ω_L do laser e a da transição atômica dominante. O comprimento de atenuação, κ , depende da

direção do feixe, mas é da ordem de $\lambda_{sp}/2\pi$ (no experimento $\kappa = 114$ nm). Interessantemente, se a frequência do laser for maior que a da transição atômica (dessintonia azul, $\omega_L - \omega_{sp} > 0$), o potencial evanescente será repulsivo.

Os átomos eram liberados da armadilha à altura de 15 mm acima da face externa do prisma. A dispersão de energia cinética dos átomos era inferior a 1%. Os átomos, então, eram atraídos pela força dispersiva do prisma dielétrico. A superposição do potencial atrativo dispersivo com o potencial repulsivo evanescente resultou em um potencial atrativo a curtas e longas distâncias, mas com uma barreira repulsiva intermediária. A altura da barreira dependia da razão I/δ . A localização da barreira em ≈ 48 nm fazia com que os átomos refletidos nunca chegassem perto o suficiente do prisma para os efeitos do retardo eletrodinâmico sobre o potencial dispersivo serem irrelevantes. Nesta distância, a correção eletrodinâmica sobre o potencial não-retardado é de cerca de 30%.

O experimento mediu o número de átomos refletidos em função da quantidade I/δ . O objetivo era determinar, por extrapolação dos dados, o limiar $(I/\delta)_{\text{lim}}$ abaixo do qual nenhum átomo seria refletido. Este valor foi então comparado aos previstos em três situações hipotéticas: potencial dispersivo inexistente, Lennard-Jones (sem retardamento) e Casimir e Polder (com retardamento). Os resultados claramente descartaram a primeira hipótese. Mostraram-se favoráveis à terceira, mas não excluíram conclusivamente a segunda.

1.4.3 Reflexão quântica pelo potencial de Casimir e Polder

Para entendermos o experimento realizado em Tokyo [44], em 2001, é preciso explicar o conceito de reflexão quântica. Consideremos um potencial $V(z) < 0$, na região $z > 0$, tendendo a zero no infinito. Supomos que o potencial seja atrativo ($dV/dz > 0$). Consideremos também que os átomos incidentes tenham energia E_i em $z = +\infty$. A reflexão quântica é um fenômeno impensável classicamente. Se um átomo tiver energia inicial E_i suficientemente baixa e o potencial variar espacialmente rápido o bastante, o átomo pode ser refletido bem antes de alcançar a posição do mínimo do potencial em $z = 0$.

Mais precisamente, a condição para a reflexão quântica ocorrer é

$$\frac{d\lambda_{\text{dB}}}{dz} \geq 1, \quad (1.60)$$

sendo $\lambda_{\text{dB}}(z)$ o comprimento de onda de de Broglie local da partícula à posição z . O cálculo semiclássico fornece $\lambda_{\text{dB}}(z) = \hbar/\sqrt{2m(E_i - V(z))}$. A condição (1.60) pode ser vista como a de quebra da validade da aproximação semiclássica WKB. Para potenciais do tipo lei de potência, $V(z) = -C_n/z^n$, com $n > 2$, a condição (1.60) é válida sobre alguns intervalos de distâncias.

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

Suponhamos agora que o potencial $V(z)$ seja criado por um objeto macroscópico localizado na região $z < 0$. Um feixe de átomos com baixas energias destinado a incidir sobre a superfície do objeto em $z = 0$ seria parcialmente rechaçado pela reflexão quântica. O coeficiente de reflexão elástica, $R(E_i)$, tende à unidade quando a energia E_i dos átomos incidentes tende a zero.

No experimento de Tokyo, a reflexão quântica foi demonstrada para superfícies sólidas de silício e de vidro. O objetivo era extrair informação sobre o potencial dispersivo $V(z)$ a partir de medidas da refletividade $R(E_i)$.

Para o silício, foram utilizados átomos extremamente lentos, com velocidades entre 1 mm/s e 30 mm/s. Como esperado, a refletividade observada aumentava com a diminuição da energia cinética inicial dos átomos. A maior, $R = 0,5$, foi obtida para 1 mm/s. Os dados puderam ser consistentemente extrapolados para $R = 1$ se a velocidade fosse a zero.

Os resultados alcançados foram condizentes com um potencial dispersivo de comportamento intermediário entre $1/z^3$ e $1/z^4$.

1.4.4 Experimentos recentes

Recentemente, experimentos têm sido feitos com condensados de Bose-Einstein (CBE) na presença de fronteiras dielétricas. As fronteiras interagem com o CBE por meio de forças dispersivas e modificam as frequências de oscilação do centro de massa do condensado. Pela primeira vez, efeitos térmicos nas forças dispersivas puderam ser observados. Particularmente, estes efeitos são mais intensos quando a fronteira e o exterior não estão em equilíbrio térmico entre si. Por isso, em um experimento, foram usadas temperaturas da ordem de 600 K e 300 K para a fronteira e para o exterior, respectivamente. Noutro, ambos estavam em equilíbrio. Obviamente, o CBE sempre estava a temperaturas muito mais baixas. Para maiores detalhes, sugerimos [55, 56, 57, 63].

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

Como dissemos logo no começo deste capítulo introdutório, a aproximação de um átomo a objetos macroscópico provoca basicamente dois efeitos dispersivos (devidos à polarizabilidade atômica): o deslocamento dos níveis atômicos e a alteração das taxas de emissão. As forças dispersivas, discutidas até aqui, são consequência do deslocamento de níveis. No entanto, esta tese trata de ambos. Por isso, para encerrarmos este capítulo, abordaremos o fenômeno de modificação da emissão espontânea. Na próxima e última seção, como exemplo, calcularemos

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

as taxas de emissão espontânea de um átomo na vizinhança de um espelho plano, em meio ao vácuo eletromagnético.

Os conceitos de emissão espontânea e estimulada de radiação foram introduzidos por Einstein [1] em 1917. Apesar do grande avanço intelectual alcançado neste influente artigo, uma importante lacuna perdurou por outros dez anos. Não se conhecia como calcular a taxa de emissão espontânea de um átomo. Somente em 1927, Dirac [2], com o desenvolvimento da eletrodinâmica quântica, foi capaz de determiná-la teoricamente⁸:

$$\Gamma_{b \rightarrow a}^{(o)\sigma} := \frac{4}{4\pi\epsilon_0\hbar} |\langle a | d_\sigma | b \rangle|^2 k_{ba}^3. \quad (1.61)$$

Na equação anterior $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(o)\sigma}$ é a taxa de probabilidade de transição por emissão espontânea do estado $|b\rangle$ para o $|a\rangle$ de um átomo no espaço livre com componente cartesiana σ de momento de dipolo elétrico. Os números de onda de Bohr são definidos como

$$k_{ab} := \frac{\omega_{ab}}{c} = \frac{E_a - E_b}{\hbar c}. \quad (1.62)$$

onde E_a e E_b são as energias não-perturbadas dos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, respectivamente.

Em um átomo multieletrônico, o dipolo elétrico é a soma dos dipolos que cada elétron forma individualmente com um próton do núcleo. A rigor, o operador de dipolo referente ao i -ésimo elétron de um átomo com n elétrons é o operador multilinear $\vec{d}_i = -e(\mathbb{1}_1 \otimes \dots \otimes \vec{x}_i \otimes \dots \otimes \mathbb{1}_n)$, sendo \vec{x}_i o operador posição relativa do elétron ao núcleo. Cada elétron acopla-se individualmente ao campo eletromagnético. Por exemplo, para o i -ésimo elétron, o acoplamento é dado por $\mathcal{V}_i = -\vec{d}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}$. O dipolo atômico total é $\vec{d} = \sum_{i=1}^n \vec{d}_i$, de forma que $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^n \mathcal{V}_i = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$.

Por ocasião do trabalho de Dirac, ficou claro que a emissão espontânea é promovida pelo acoplamento dos elétrons atômicos com o campo de radiação, mesmo que no estado de vácuo. Entretanto, a possibilidade de a emissão espontânea ser modificada pela proximidade do átomo a fronteiras macroscópicas foi motivo de controvérsia por certo tempo (Veja sec. 6.2 de [78]). Sem embargo, do ponto de vista da eletrodinâmica de cavidades, a alteração das taxas de decaimento atômico surge como uma consequência natural da adulteração dos modos normais do campo eletromagnético provocada pela presença de objetos macroscópicos na vizinhança do átomo. Na prática, os efeitos de fronteira são contabilizados como condições de contorno não-triviais sobre o campo.

⁸Este artigo é considerado por muitos o marco inaugural da Eletrodinâmica Quântica, a mais bem sucedida teoria física já concebida.

1.5.1 Primeiros resultados teóricos e evidências experimentais

A questão da alteração das taxas de emissão espontânea de um átomo devido à proximidade a objetos macroscópicos foi abordada teoricamente pela primeira vez por Purcell [7] em 1946, durante um encontro da Sociedade Americana de Física⁹. Observações experimentais pioneiras foram realizadas por Feher *et al* [12], em 1958, na faixa de microondas, e por Drexhage *et al* [14], em 1968, na faixa visível.

Em 1970, Barton [16], Stehle [17] e, em 1973, Milonni e Knight [18] e Philpott [19] previram teoricamente a inibição e a intensificação das taxas de emissão espontânea de um átomo situado entre dois espelhos planos paralelos. Um átomo metal alcalino no estado fundamental apresenta o elétron de valência em um orbital tipo s . O primeiro estado excitado é um orbital tipo p . Em contraste com o orbital esférico s , os orbitais p são marcadamente axiais. Se o estado excitado for preparado de forma que o orbital p ocupado pelo elétron de valência esteja paralelo aos espelhos, diz-se que o átomo tem polarização paralela. Se o orbital p estiver ortogonal aos espelhos, a polarização é dita perpendicular. A previsão teórica é

$$\Gamma_{\parallel}(y) = \Gamma_{p_{\parallel} \rightarrow s}^{(o)\parallel} \sum_{n=1}^{\left[\frac{2a}{\lambda_{sp}}\right]} \frac{3\lambda_{sp}}{4a} \left[1 + \left(\frac{n\lambda_{sp}}{2a} \right)^2 \right] \text{sen}^2\left(\frac{n\pi y}{a}\right), \quad (1.63)$$

$$\Gamma_{\perp}(y) = \Gamma_{p_{\perp} \rightarrow s}^{(o)\perp} \left\{ \frac{3\lambda}{4a} + \sum_{n=1}^{\left[\frac{2a}{\lambda_{sp}}\right]} \frac{3\lambda_{sp}}{2a} \left[1 - \left(\frac{n\lambda_{sp}}{2a} \right)^2 \right] \text{cos}^2\left(\frac{n\pi y}{a}\right) \right\}, \quad (1.64)$$

onde a é a separação entre as placas, y é a distância do átomo a uma das placas e λ_{sp} é o comprimento de onda da emissão. As taxas de emissão espontânea no espaço livre (sem fronteiras) são

$$\Gamma_{p_{\parallel} \rightarrow s}^{(o)\parallel} = \frac{1}{\pi\epsilon_0\hbar} |\langle s|d_{\parallel}|p_{\parallel}\rangle|^2 k_{ps}^3 = \frac{1}{\pi\epsilon_0\hbar} |\langle s|d_{\perp}|p_{\perp}\rangle|^2 k_{ps}^3 = \Gamma_{p_{\perp} \rightarrow s}^{(o)\perp}. \quad (1.65)$$

Observe que $\Gamma_{p_{\parallel} \rightarrow s}^{(o)\perp} = \Gamma_{p_{\perp} \rightarrow s}^{(o)\parallel} = 0$, pois $\langle s|d_{\perp}|p_{\parallel}\rangle = \langle s|d_{\parallel}|p_{\perp}\rangle = 0$.

A emissão espontânea de um átomo com polarização paralela localizado próximo a uma das placas é inibida. Isto ocorre, porque o campo elétrico sobre as superfícies das placas é ortogonal a elas. Ali o acoplamento entre o átomo com polarização paralela e o campo elétrico é nulo:

$$\langle s|\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placa}}|p_{\parallel}\rangle = \langle s|d_{\perp}\mathcal{E}|_{\text{placa}}|p_{\parallel}\rangle = \langle s|d_{\perp}|p_{\parallel}\rangle \mathcal{E}|_{\text{placa}} = 0. \quad (1.66)$$

⁹Este trabalho, juntamente com os de Casimir e Polder [9] e Casimir [10], ambos de 1948, são reputados os precursores da Eletrodinâmica Quântica de Cavidades.

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

Além disso, quando a separação entre as placas é menor que meio comprimento de onda da emissão ($\lambda_{sp} > 2a$), a emissão espontânea de um átomo com polarização paralela é completamente suprimida. Como já dito na subseção 1.3.2, o campo elétrico precisa satisfazer a condição de contorno $\hat{e}_\perp \times \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}} = \vec{0}$; ou seja, as componentes paralelas de campo elétrico dos modos normais devem sempre ser nulas sobre as placas. Para placas paralelas, os modos normais TM e TE são dados pela equações (1.47) e (1.48) [26]:

$$\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}_\parallel m}^{\text{TM}}(\vec{r}_\parallel, z) = \mathcal{E}_{\vec{k}_\parallel m} \left[-\frac{m\pi}{k_{\vec{k}_\parallel m} \ell} \frac{\vec{k}_\parallel}{k_\parallel} \text{sen} \left(\frac{m\pi}{\ell} z \right) - i\hat{z} \frac{k_\parallel}{k_{\vec{k}_\parallel m}} \cos \left(\frac{m\pi}{\ell} z \right) \right] e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}_\parallel}, \quad m \in \mathbb{N}; \quad (1.67)$$

$$\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}_\parallel n}^{\text{TE}}(\vec{r}_\parallel, z) = \mathcal{E}_{\vec{k}_\parallel n} \left(i \frac{\vec{k}_\parallel}{k_\parallel} \times \hat{z} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi}{\ell} z \right) e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}_\parallel}, \quad n \in \mathbb{N}^*; \quad (1.68)$$

onde $\omega_{\vec{k}_\parallel m} = ck_{\vec{k}_\parallel m} := c\sqrt{|\vec{k}_\parallel|^2 + \left(\frac{m\pi}{\ell}\right)^2}$ e $\mathcal{E}_{\vec{k}_\parallel n} = \mathcal{E}_{\vec{k}_\parallel m > 0} = \sqrt{2}\mathcal{E}_{\vec{k}_\parallel m=0} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}_\parallel m}}{\epsilon_0 L^2 \ell}}$.

Vemos que não há como a componente paralela de um campo elétrico de frequência $\omega < \pi c/a$ se anular sobre as placas, exceto para os modos TM $m = 0$. Logo, com as placas muito próximas, a cavidade não comporta modos de frequência $\omega = 2\pi c/\lambda_{sp} < \pi c/a$ com componente $\mathcal{E}_{\parallel\omega} \neq 0$. Dois fatores impedem a emissão. Em primeiro lugar, não há ressonância entre o átomo com polarização paralela e os modos do campo. Em segundo lugar, não há modos normais que permitam ao átomo emitir um fóton cujo o campo elétrico seja alinhado com o dipolo atômico. A emissão é suprimida. Já átomos com polarização perpendicular poderiam emitir, pois produziriam fótons TM $m = 0$.

A supressão e a acentuação, induzidas por espelhos planos paralelos, da emissão espontânea na faixa ótica foram observadas por diversos grupos experimentais: Goy *et al* [24] em 1983, e Jhe *et al* [27], Heinzen *et al* [28] e DeMartini *et al* [29] em 1987. A figura 1.3 mostra um gráfico experimental da contagem por segundo de fótons emitidos espontaneamente por átomos excitados entre dois espelhos paralelos em função da orientação da polarização. Podemos constatar claramente a supressão da emissão espontânea de átomos em estados com polarizações próximas à paralela aos espelhos.

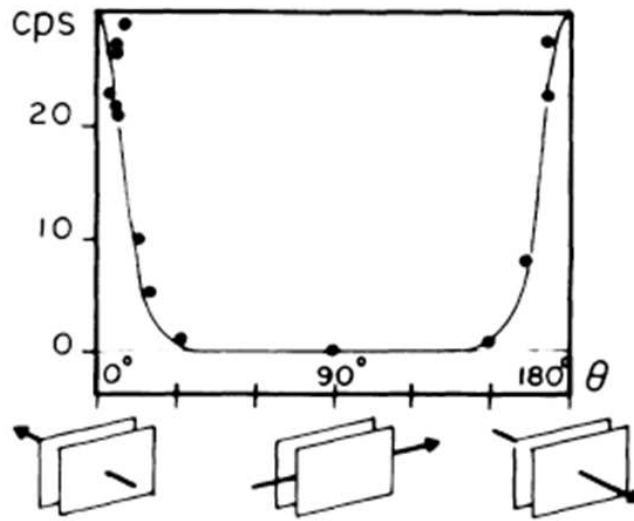


FIGURA 1.3: Gráfico experimental da supressão da taxa de emissão espontânea atômica em função do ângulo de polarização em relação aos planos dos espelhos. No eixo das ordenadas, a sigla cps denota contagem por segundo de fótons detetados.

1.5.2 Vantagens experimentais do uso de metais alcalinos

Se o átomo for um metal alcalino, como o sódio usado no experimento de Yale [33], o estado fundamental é esfericamente simétrico, com o elétron de valência em uma subcamada tipo s . No primeiro estado excitado, o elétron de valência ocupa uma superposição de orbitais tipo p da mesma camada. Os orbitais p_x , p_y e p_z (ou p_ρ , p_ϕ e p_z se forem usadas coordenadas cilíndricas) têm orientações espaciais relativamente bem determinadas. Logo, o primeiro estado excitado do átomo alcalino pode ter orientação espacial definida.

O átomo de sódio, por exemplo, pode ser preparado por efeito Stark em estados excitados de polarização bem definida $3p_x$, $3p_y$ ou $3p_z$, com a aplicação de um campo elétrico externo. Entretanto, quando o campo elétrico externo é removido, interações como o acoplamento spin-órbita tendem a desfazer a polarização.

Na figura 1.4, apresentamos uma tabela das estruturas eletrônicas dos metais alcalinos. A notação (gás nobre) representa a estrutura eletrônica relativa ao gás nobre imediatamente precedente ao elemento químico em foco, considerando-se obviamente o aumento do número atômico. Por exemplo, ao sódio corresponde um caroço eletrônico tipo neônio acrescido de um elétron na subcamada $3s$ ulterior. Assim, representamos sua estrutura eletrônica por $(\text{Ne})3s$. À direita na figura, mostramos o diagrama de níveis e emissões de um átomo de sódio. A famosa

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

e intensa emissão dubleto amarelo é exibida no destaque.

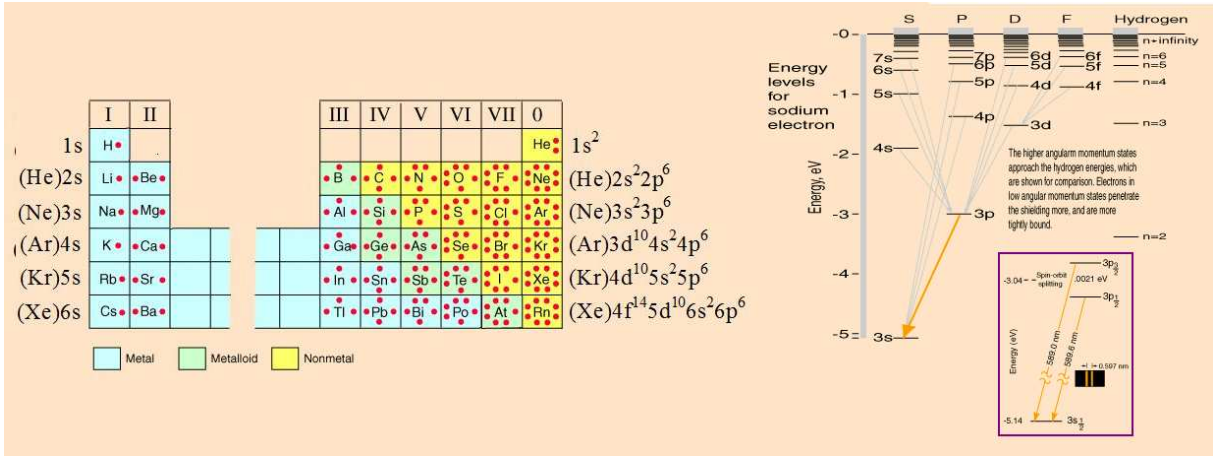


FIGURA 1.4: Estrutura eletrônica dos metais alcalinos. Átomos alcalinos preparados com o elétron óptico ns^1 excitado para o nível dubleto np^0 só apresentam a emissão $np^1 \rightarrow ns^0$. A dificuldade de usar átomos preparados com excitações de polarização bem definida é que as componentes cartesianas do operador momento angular orbital não estão associadas a bons números quânticos do elétron de valência.

A fim de manter a discussão simples, desconsidere os spins eletrônicos. Não é difícil verificar que os elementos da matriz de dipolo são tais que

$$\langle (\text{Ne})3s | d_\sigma | (\text{Ne})3p_{\sigma'} \rangle \propto \delta_{\sigma\sigma'}.$$

Para tanto, considere os harmônicos esféricos

$$\begin{aligned} Y_0^0(\vec{x}) &= 1, \\ Y_1^0(\vec{x}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_3}{|\vec{x}|}, \\ Y_1^{\pm 1}(\vec{x}) &= \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_1 \mp ix_2}{\sqrt{2}|\vec{x}|}. \end{aligned}$$

As autofunções do elétron de valência são

$$\begin{aligned} |3s, 0\rangle &\longrightarrow R_{3s}(|\vec{x}|) Y_0^0(\vec{x}), \\ |3p, 0\rangle &\longrightarrow R_{3p}(|\vec{x}|) Y_1^0(\vec{x}), \\ |3p, \pm 1\rangle &\longrightarrow R_{3p}(|\vec{x}|) Y_1^{\pm 1}(\vec{x}), \end{aligned}$$

1.5 Emissão espontânea modificada por fronteiras

onde \vec{r} é a posição relativa do elétron ao núcleo atômico. Podemos então escrever

$$\begin{aligned} |3p, x_3\rangle &:= |3p, 0\rangle, \\ |3p, x_1\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|3p, +1\rangle - |3p, -1\rangle \right], \\ |3p, x_2\rangle &:= \frac{-i}{\sqrt{2}} \left[|3p, +1\rangle + |3p, -1\rangle \right], \end{aligned}$$

de maneira que

$$\begin{aligned} |3p, x_3\rangle &\longrightarrow R_{3p}(|\vec{x}|) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_3}{|\vec{x}|} \\ |3p, x_1\rangle &\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} R_{3p}(|\vec{x}|) \left[Y_1^{+1}(\vec{x}) - Y_1^{-1}(\vec{x}) \right] = R_{3p}(|\vec{x}|) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_1}{|\vec{x}|}, \\ |3p, x_2\rangle &\longrightarrow \frac{-i}{\sqrt{2}} R_{3p}(|\vec{x}|) \left[Y_1^{+1}(\vec{x}) + Y_1^{-1}(\vec{x}) \right] = R_{3p}(|\vec{x}|) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_2}{|\vec{x}|}. \end{aligned}$$

Conseqüentemente, se o átomo metal alcalino estiver no estado excitado $|(Ne)3p_{\sigma'}\rangle$, somente o elétron de valência contribuirá para o elemento da matriz de dipolo

$$\langle (Ne)3s | \vec{d} | (Ne)3p_{\sigma'} \rangle = \langle 3s, 0 | \vec{d}_{\text{val}} | 3p, x_{\sigma'} \rangle.$$

E mais, as componentes cartesianas do elemento de matriz serão

$$\langle 3s, 0 | d_{\text{val},\sigma} | 3p, x_{\sigma'} \rangle = -e \int d^3x R_{3s}^*(|\vec{x}|) R_{3p}(|\vec{x}|) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_{\sigma} x_{\sigma'}}{|\vec{x}|} \propto \delta_{\sigma\sigma'},$$

devido à paridade do integrando.

Portanto, se um átomo metal alcalino for preparado no estado excitado $np_{\sigma'}$ da camada de valência — polarização σ' —, a potência nominal irradiada por emissão espontânea no espaço livre será (Veja a equação (4.37).)

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{np_{\sigma'}, ns} &= -\hbar c k_{np, ns} \Gamma_{np_{\sigma'} \rightarrow ns}^{(o)} = -\hbar c k_{np, ns} \sum_{\sigma} \Gamma_{np_{\sigma'} \rightarrow ns}^{(o)\sigma} \\ &= -\frac{1}{\pi \epsilon_0} c k_{np, ns} \sum_{\sigma} |\langle (g. \text{ nobre}) ns | d_{\sigma} | (g. \text{ nobre}) np_{\sigma'} \rangle|^2 k_{np, ns}^3 \\ &= -\frac{c}{\pi \epsilon_0} |\langle ns, 0 | d_{\text{val}, \sigma'} | np, x_{\sigma'} \rangle|^2 k_{np, ns}^4 \\ &= -\frac{c e^2}{\pi \epsilon_0} |\langle ns, 0 | x_{\text{val}, \sigma'} | np, x_{\sigma'} \rangle|^2 k_{np, ns}^4. \end{aligned}$$

Vale chamar a atenção para o fato de que a potência irradiada por emissão espontânea depende de \hbar , como esperado por se tratar de um fenômeno genuinamente quântico. A dependência está implícita na constante raio de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 0,0529 \text{ nm}$) que aparece na parte radial das autofunções.

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Uma última ressalva é oportuna. No experimento de Yale [33], os átomos de sódio eram aquecidos em um forno a 180°C. A essa temperatura, a imensa maioria dos átomos permanece no estado fundamental (de energia $\varepsilon_{3s} = -5,1 \text{ eV}$). A população no primeiro estado excitado é tibia (energia $\varepsilon_{3p} = -3,0 \text{ eV}$). Átomos nos estados excitados subsequentes estão efetivamente ausentes (energias $\varepsilon_{4s} = -1,9 \text{ eV}$, $\varepsilon_{3d} = -1,5 \text{ eV}$ etc.).

A população relativa em cada estado pode ser estimada com o emprego da distribuição de Boltzmann: $P(\varepsilon) = \mathcal{N} e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_0)}$. A temperatura de 180°C corresponde à energia de $0,0391 \text{ eV}$. Logo, a população relativa no estado $3p$ é

$$\frac{P_{3p}}{P_{3s}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{3p} - \varepsilon_{3s})}}{e^{-\beta(\varepsilon_{3s} - \varepsilon_{3s})}} = e^{-\frac{2,1}{0,0391}} = 4,7 \times 10^{-24}. \quad (1.69)$$

A fração de átomos nos demais estados excitados é

$$\frac{P_{4s} + P_{3d} + P_{4p} + \dots}{P_{3s}} \approx \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{4s} - \varepsilon_{3s})}}{e^{-\beta(\varepsilon_{3s} - \varepsilon_{3s})}} = e^{-\frac{3,2}{0,0391}} = 2,9 \times 10^{-36}. \quad (1.70)$$

Além disso, a velocidade média dos átomos ao saírem do forno era $v = \sqrt{kT/m} = 405 \text{ ms}^{-1}$. Paralelamente, o tempo de vida médio no estado excitado $3p$ é da ordem 10^{-8} s . Portanto, antes de decair, um átomo excitado percorria tipicamente apenas $10 \mu\text{m}$. Visto que a cunha fora posicionada a 18 cm da saída do forno, efetivamente, nenhum átomo excitado a alcançava.

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Nesta seção, calcularemos, como exemplo de emissão espontânea modificada por fronteiras, as taxas de emissão espontânea de um átomo no autoestado $|a\rangle$ próximo a um espelho plano, em meio ao vácuo eletromagnético.

De acordo com a eletrodinâmica quântica, em segunda ordem de perturbação, a taxa de emissão espontânea da transição $a \rightarrow b$ de um átomo é dada por (Veja [78] ou as equações (4.35) e (4.37).):

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \Gamma_{a \rightarrow b}^{\sigma}(\vec{r}), \quad (1.71)$$

com

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{4\pi^2 \epsilon_0}{\hbar c} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^{\sigma}| \sum_{\lambda} \sum_{\xi} c k_{\lambda\xi} \delta(k_{\lambda\xi} - |k_{ab}|) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (1.72)$$

sendo $\sigma = x, y, z$ o índice das componentes cartesianas da polarização. Observamos que, para $a < b$, $\Gamma_{a \rightarrow b}(\vec{r}) = 0$, em razão da presença da função degrau $\theta(k_{ab})$, e ainda que $\Gamma_{a \rightarrow a}(\vec{r}) = 0$, por causa do fator $k_{\lambda\xi} \delta(k_{\lambda\xi} - |k_{ab}|)$ no integrando.

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Na ausência de objetos macroscópicos próximos ao átomo, o campo eletromagnético quantizado no calibre de Coulomb é tal que

$$|\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{3} \frac{\hbar c k_{k_x k_y k_z}}{2\epsilon_0 L^3}, \quad (1.73)$$

sendo L^3 o volume infinito do espaço livre. Daí, por (1.72), temos

$$\begin{aligned} \Gamma_{a \rightarrow b}^{\sigma}(\vec{r}) &= \frac{1}{3} \frac{4\pi^2}{2L^3} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^{\sigma}| \times 2 \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 c k_{k_x k_y k_z}^2 \delta(k_{k_x k_y k_z} - |k_{ab}|) \\ &= \frac{2}{3} c \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^{\sigma}| \int_0^{\infty} dk k^4 \delta(k - |k_{ab}|) \\ &= \frac{1}{3} \left[2c \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^4 \right]. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Logo, para o átomo isolado, a taxa de transição $a \rightarrow b$ no vácuo eletromagnético vale

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \Gamma_{a \rightarrow b}^{\sigma}(\vec{r}) = \theta(k_{ab}) \sum_{\sigma} \frac{1}{3} \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(\circ)\sigma}, \quad (1.75)$$

onde introduzimos a taxa nominal da transição $a \rightarrow b$ referente à componente cartesiana σ de dipolo,

$$\Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(\circ)\sigma} := \frac{4}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle b | d_{\sigma} | a \rangle|^2 |\omega_{ab}|^3 = 2c |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^4. \quad (1.76)$$

onde usamos a definição (1.41) de α_{ab}^{σ} .

As taxas de emissão espontânea de um átomo isolado são, obviamente, independentes da posição. Entretanto, se o átomo estiver próximo a um objeto macroscópico, isto deixa de ser verdade. A fim de exemplificar o efeito de fronteiras sobre o decaimento radiativo de um átomo, vamos determinar suas taxas de emissão espontânea quando próximo a um espelho plano infinito.

Como na subseção 1.3.2, quando calculamos a força de Casimir e Polder no regime assintótico, os modos normais do campo elétrico na presença de um espelho plano podem ser obtidos a partir da configuração com duas placas paralelas perfeitamente condutoras. Consideremos, novamente, as duas placas localizadas em $z = 0$ e $z = \ell$, respectivamente. O arranjo com apenas uma placa é reproduzido no limite em que $\ell \rightarrow \infty$. Os modos TM e TE do campo elétrico entre placas paralelas foram expressos nas equações (1.67) e (1.68), respectivamente. Desta maneira, temos

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^z(\vec{r})|^2 = \frac{\hbar c k_{k_x k_y k_z}}{\epsilon_0 L^2 \ell} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{k_{k_x k_y k_z}^2} \right) \cos^2(k_z z), \quad (1.77)$$

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^x(\vec{r})|^2 = \frac{\hbar c k_{k_x k_y k_z}}{\epsilon_0 L^2 \ell} \left[\left(\frac{k_z^2}{k_{k_x k_y k_z}^2} \right) \left(\frac{k_x^2}{k_x^2 + k_y^2} \right) + \frac{k_y^2}{k_x^2 + k_y^2} \right] \sin^2(k_z z), \quad (1.78)$$

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^y(\vec{r})|^2 = \frac{\hbar c k_{k_x k_y k_z}}{\epsilon_0 L^2 \ell} \left[\left(\frac{k_z^2}{k_{k_x k_y k_z}^2} \right) \left(\frac{k_y^2}{k_x^2 + k_y^2} \right) + \frac{k_x^2}{k_x^2 + k_y^2} \right] \sin^2(k_z z). \quad (1.79)$$

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Suponhamos o átomo localizado em $\vec{r} = (x, y, D)$, em meio ao vácuo eletromagnético. No limite em que a placa em $z = \ell$ é levada ao infinito ($\ell \rightarrow \infty$), com o espelho em $z = 0$ mantido fixo, segue da equação (1.72) que

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^\sigma(x, y, D) = \frac{4\pi^2 \epsilon_0}{\hbar c} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^\sigma| \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \left(\frac{L}{2\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \left(\frac{L}{2\pi}\right) \int_0^{\infty} dk_z \left(\frac{\ell}{\pi}\right) \times \\ \times ck_{k_x k_y k_z} \delta(k_{k_x k_y k_z} - |k_{ab}|) \sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda k_{k_x k_y k_z}}^\sigma(x, y, D)|^2. \quad (1.80)$$

O integrando é par em k_z . Isto nos permite escrever,

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^\sigma(x, y, D) = \frac{4\pi^2 \epsilon_0}{\hbar c} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^\sigma| \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\ell}{2\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z \times \\ \times ck_{k_x k_y k_z} \delta(k_{k_x k_y k_z} - |k_{ab}|) \sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda k_{k_x k_y k_z}}^\sigma(x, y, D)|^2. \quad (1.81)$$

Para realizarmos as integrações, é conveniente passarmos para coordenadas esféricas:

$$k := k_{k_x k_y k_z} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}, \quad k_z = k \cos \theta, \quad k_x = k \sin \theta \cos \varphi, \quad k_y = k \sin \theta \sin \varphi. \quad (1.82)$$

Se definirmos ainda $u := \cos \theta$, podemos escrever

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda \xi}^z(x, y, D)|^2 = \frac{\hbar ck}{\epsilon_0 L^2 \ell} (1 - u^2) \cos^2(kDu), \quad (1.83)$$

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda \xi}^x(x, y, D)|^2 = \frac{\hbar ck}{\epsilon_0 L^2 \ell} (\sin^2 \varphi + u^2 \cos^2 \varphi) \sin^2(kDu), \quad (1.84)$$

$$\sum_{\lambda} |\mathcal{E}_{\lambda \xi}^y(x, y, D)|^2 = \frac{\hbar ck}{\epsilon_0 L^2 \ell} (\cos^2 \varphi + u^2 \sin^2 \varphi) \sin^2(kDu). \quad (1.85)$$

Assim, obtemos, para a componente cartesiana z ,

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^z(x, y, D) = \frac{c}{2\pi} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^z| \int_0^{\infty} dk k^4 \int_{-1}^1 du \int_0^{2\pi} d\varphi \delta(k - |k_{ab}|) (1 - u^2) \cos^2(kDu) \\ = c \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^z| |k_{ab}|^4 \left[\frac{2}{3} - \frac{2 \cos(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^2} + \frac{2 \sin(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^3} \right] \\ = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(\circ)z} \left[\frac{1}{3} - \frac{\cos(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^2} + \frac{\sin(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^3} \right]. \quad (1.86)$$

Para a componente x , temos

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^x(x, y, D) = \frac{c}{2\pi} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^x| \int_0^{\infty} dk k^4 \int_{-1}^1 du \int_0^{2\pi} d\varphi \delta(k - |k_{ab}|) (\sin^2 \varphi + u^2 \cos^2 \varphi) \sin^2(kDu) \\ = \frac{c}{2} \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^x| |k_{ab}|^4 \left[\frac{4}{3} - \frac{2 \sin(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)} - \frac{2 \cos(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^2} + \frac{2 \sin(2|k_{ab}|D)}{(2|k_{ab}|D)^3} \right] \\ = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(\circ)x} \left[\frac{1}{3} - \frac{\sin(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)} - \frac{\cos(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)^2} + \frac{\sin(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)^3} \right]. \quad (1.87)$$

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Para a componente y , o resultado é semelhante ao para a x , com

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^y(x, y, D) = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)y} \left[\frac{1}{3} - \frac{\text{sen}(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)} - \frac{\text{cos}(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)^2} + \frac{\text{sen}(2|k_{ab}|D)}{2(2|k_{ab}|D)^3} \right]. \quad (1.88)$$

É interessante observarmos que, no limite em que a distância do átomo ao espelho tende a infinito ($D \rightarrow \infty$), as componentes cartesianas de dipolo das taxas de emissão espontânea tendem para as do átomo isolado ($\Gamma_{a \rightarrow b}^\sigma(x, y, D \rightarrow \infty) / \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\sigma} \rightarrow 1/3$), como esperado. No capítulo 4, os resultados anteriores serão reobtidos como um caso particular do obtido para o sistema átomo-espelho em cunha.

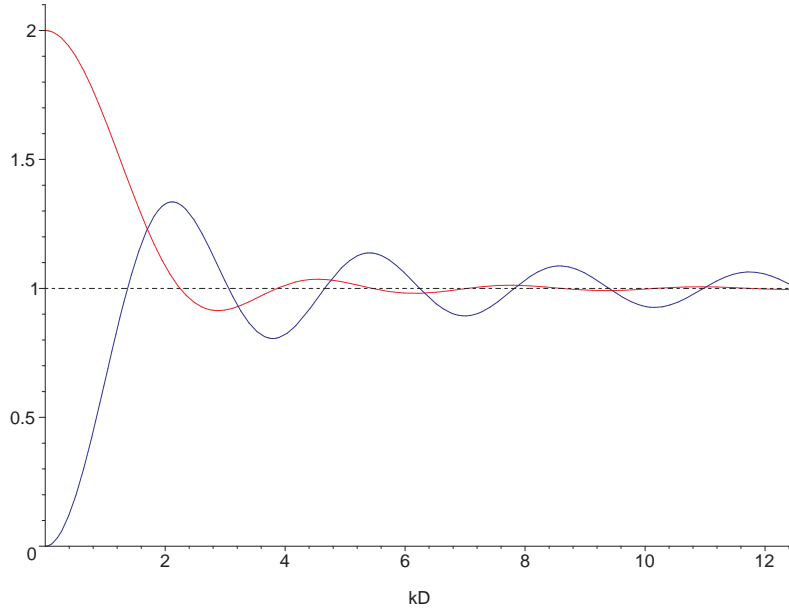


FIGURA 1.5: Em vermelho, vemos a taxa relativa ($3 \times \Gamma_{a \rightarrow b}^z(k_{ab}D) / \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)z}$) de emissão espontânea para excitações de polarização z . Em azul, vemos a taxa relativa ($3 \times \Gamma_{a \rightarrow b}^x(k_{ab}D) / \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)x}$) de emissão espontânea para excitações de polarização x (idêntica à para y).

Na figura 1.5, apresentamos os gráficos das parcelas cartesianas das taxas de emissão relativas $\Gamma_{a \rightarrow b}^z(k_{ab}D) / \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)z}$ (em vermelho) e $\Gamma_{a \rightarrow b}^x(k_{ab}D) / \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)x}$ (em azul). Ambas são independentes das coordenadas x e y . Por conveniência, as curvas foram normalizadas com um fator 3. Observamos o aparecimento de regiões de acentuação e inibição das taxas de emissão. Particularmente, átomos em autoestados excitados de polarização z , quando bem próximos ao espelho, emitem duas vezes mais intensamente. Opostamente, átomos em autoestados com polarização x (ou y) têm a emissão completamente suprimida quando sobre o espelho.

1.6 Emissão espontânea modificada por um espelho plano

Dois fatores são essenciais para que a emissão atômica seja possível: a orientação do elemento de dipolo atômico ($\langle b|d_\sigma|a\rangle \neq 0$) deve ser paralela ao campo elétrico de pelo menos um dos modos normais e ao menos um modo normal deve ser ressonante com a frequência de emissão (ck_{ab}). Com apenas um espelho plano, o espectro de modos normais é contínuo e ininterrupto de 0 a ∞ , para ambas as polarizações TM e TE de campo. Logo, o fator determinante da acentuação ou inibição da taxa de emissão é a orientação do elemento de dipolo em relação a campo elétrico na posição do átomo.

Sobre o espelho, o campo elétrico é exclusivamente ortogonal (direção \hat{z}). Somente as componentes z dos modos TM são não-triviais nessa região. Portanto, um átomo com polarização x (ou y) não pode emitir (pelo menos na linha espectral $a \rightarrow b$ em questão) quando na adjacência imediata do espelho. Primeiramente, porque não há acoplamento do dipolo atômico em x (ou y) com a componente z do campo elétrico TM existente nessa região. Depois, porque fótons emitidos têm campo elétrico alinhado com o dipolo emissor; porém, na região, as componentes de campo elétrico x (ou y) são nulas. Logo, somente átomos com polarização perpendicular (z) poderiam emitir, pois produziriam fótons TM. Todavia, em geral, o elemento de matriz de dipolo $\langle b|d_\sigma|a\rangle$ não tem polarização definida. Portanto, geralmente, a taxa emissão é uma superposição das contribuições das três parcelas cartesianas, $\Gamma_{a \rightarrow b}^x + \Gamma_{a \rightarrow b}^y + \Gamma_{a \rightarrow b}^z$.

Os picos (acentuação) e vales (inibição) subsequentes, surgidos à medida que o átomo se afasta do espelho, devem-se, respectivamente, aos sucessivos antinós e nós em z dos modos normais TM e TE com frequência ck_{ab} .

No próximo capítulo, apresentaremos o formalismo de equação mestra a ser aplicado nos capítulos 3 e 4. Ele é um método geral, em segunda ordem de perturbação, que nos permitirá calcular os efeitos de fronteiras sofridos por um átomo no interior de uma cunha espelhada.

Capítulo 2

Método da equação mestra

Neste capítulo introduziremos o método de cálculo baseado em uma equação mestra, a ser utilizado nos capítulos seguintes, onde os resultados inéditos desta tese estão contidos. O formalismo da equação mestra foi desenvolvido em 1982-1984 por Dalibard *et al* [23, 25]. Como referências didáticas, sugerimos [77, 84]. Ele foi aplicado por Meschede *et al* [31] em 1990 para calcular os deslocamentos energéticos e as taxas radiativas no sistema átomo-parede condutora. Mais tarde, e independentemente, foi reavivado por Mendes e Farina [64] (2007) e empregado no mesmo problema acrescido de efeitos térmicos. Os desenvolvimentos apresentados neste capítulo seguem de perto as fontes citadas e não têm pretensão de originalidade.

2.1 Sistemas com acoplamento bilinear

Consideremos um sistema \mathcal{T} composto por dois subsistemas, \mathcal{S} e \mathcal{R} , tais que $\mathcal{T} = \mathcal{S} \cup \mathcal{R}$. O espaço de estados de \mathcal{T} é $\mathcal{H}_{\mathcal{T}} = \mathcal{H}_{\mathcal{S}} \otimes \mathcal{H}_{\mathcal{R}}$. O hamiltoniano do sistema \mathcal{T} , na representação de Schrödinger, é escrito como

$$H = H_{\mathcal{S}} \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{R}} + \mathbb{1}_{\mathcal{S}} \otimes H_{\mathcal{R}} + V = H_0 + V, \quad (2.1)$$

onde $H_{\mathcal{S}}$ e $H_{\mathcal{R}}$ são os hamiltonianos não-perturbados¹ dos subsistemas, respectivamente. A interação entre os dois subsistemas é dada pelo acoplamento bilinear

$$V = - \sum_i S_i \otimes R_i, \quad (2.2)$$

sendo S_i e R_i operadores observáveis atuantes em $\mathcal{H}_{\mathcal{S}}$ e $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$, respectivamente.

Representaremos os vetores da base de autoestados não-perturbados de energia do subsistema \mathcal{S} por letras romanas e os do subsistema \mathcal{R} por letras gregas:

¹Um operador A é dito não-perturbado, se a equação de autovalores $A|a\rangle = a|a\rangle$ é exatamente solúvel.

2.1 Sistemas com acoplamento bilinear

$$|a\rangle \in \mathcal{H}_S \quad \text{e} \quad |\mu\rangle \in \mathcal{H}_R. \quad (2.3)$$

Desta maneira, os vetores

$$|a, \mu\rangle \equiv |a\rangle \otimes |\mu\rangle \quad \in \quad \mathcal{H}_T = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_R, \quad (2.4)$$

formam uma base fatorável do espaço de estados de \mathcal{T} .

Incertezas na preparação do sistema \mathcal{T} nos forçam a descrevê-lo como uma mistura estatística de estados quânticos. A mesma necessidade surge no caso de \mathcal{T} ser um representante de um *ensemble*². De qualquer forma, em ambas as situações, podemos expressar a mistura estatística de estados quânticos de \mathcal{T} pelo operador

$$\rho(t) = \sum_{\Psi} p_{\Psi} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (\rho = \rho^\dagger, \quad \text{tr} \rho = 1). \quad (2.5)$$

O operador $\rho(t)$ é chamado operador densidade ou de mistura. O peso percentual de cada estado quântico $|\Psi(t)\rangle$ na mistura é denotado por p_{Ψ} . Observe que, ordinariamente, um estado quântico de \mathcal{T} não pode ser fatorado em estados de \mathcal{S} e \mathcal{R} , ou seja, $|\Psi(t)\rangle \neq |f(t)\rangle \otimes |\phi(t)\rangle$. Não obstante, o operador de mistura pode ser escrito em uma base fatorável:

$$\rho(t) = \sum_{a,b} \sum_{\mu,\nu} |a, \mu\rangle \rho_{a\mu b\nu}(t) \langle b, \nu|, \quad (2.6)$$

com

$$\rho_{a\mu b\nu}(t) = \sum_{\Psi} \langle a, \mu | \Psi(t) \rangle p_{\Psi} \langle \Psi(t) | b, \nu \rangle. \quad (2.7)$$

O traço parcial em \mathcal{R} de um operador $\mathcal{O} : \mathcal{H}_T \rightarrow \mathcal{H}_T$ (atuante sobre \mathcal{H}_T) constrói um operador sobre \mathcal{H}_S :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_S &: \mathcal{H}_S \longrightarrow \mathcal{H}_S \\ \mathcal{O}_S &\equiv \text{tr}_{\mathcal{R}}(\mathcal{O}) := \sum_{a,b} |a\rangle \langle b| \left[\sum_{\mu} \langle a, \mu | \mathcal{O} | b, \mu \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Similarmente, o traço parcial em \mathcal{S} do operador $\mathcal{O} : \mathcal{H}_T \rightarrow \mathcal{H}_T$ constrói um operador sobre \mathcal{H}_R :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_R &: \mathcal{H}_R \longrightarrow \mathcal{H}_R \\ \mathcal{O}_R &\equiv \text{tr}_{\mathcal{S}}(\mathcal{O}) := \sum_{\mu,\nu} |\mu\rangle \langle \nu| \left[\sum_a \langle a, \mu | \mathcal{O} | a, \nu \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

²Entendemos um *ensemble* como um suprasistema constituído por um número estatisticamente alto de sistemas idênticos, em um estado quântico sem correlação entre eles. Em outras palavras, o estado do suprasistema é tal que a função de correlação de quaisquer observáveis (do suprasistema) seja sempre fatorável em um produto de funções de correlação individuais de cada sistema. Os sistemas idênticos evoluem independentemente e formam uma partição do suprasistema. No formalismo de operador densidade, o ensemble (suprasistema) é representado por apenas um dos sistemas. O estado do *ensemble* é integralmente descrito por uma mistura, estatisticamente ponderada, de possíveis estados quânticos do sistema representante.

Com os traços parciais, podemos calcular as misturas parciais (ou reduzidas) correspondentes a cada subsistema; quer dizer,

$$\begin{aligned}\sigma_S(t) &:= \text{tr}_{\mathcal{R}}(\rho(t)) = \sum_{a,b} \sum_{\mu} |a\rangle \rho_{a\mu b\mu}(t) \langle b| = \sum_{a,b} |a\rangle \sigma_S^{ab}(t) \langle b|, \\ \sigma_{\mathcal{R}}(t) &:= \text{tr}_S(\rho(t)) = \sum_{\mu,\nu} \sum_a |\mu\rangle \rho_{a\mu a\nu}(t) \langle \nu| = \sum_{\mu,\nu} |\mu\rangle \sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\nu}(t) \langle \nu|. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Usaremos o símbolo tr , sem subscritos, para denotar o traço usual. Assim, dado um operador \mathcal{O} sobre o espaço $\mathcal{H}_{\mathcal{T}}$, $\text{tr} \mathcal{O}$ é o traço em $\mathcal{H}_{\mathcal{T}}$. Correspondentemente, $\text{tr} \mathcal{O}_S$ é o traço em \mathcal{H}_S e $\text{tr} \mathcal{O}_{\mathcal{R}}$ é o traço em $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$. Pode-se mostrar que $\text{tr} \sigma_{S,\mathcal{R}}(t) = 1$.

Outra observação importante é que, mesmo quando o sistema \mathcal{T} está em um estado puro ($\text{tr} \rho^2(t) = 1$), as misturas parciais, geralmente, são impuras ($\text{tr} \sigma_{S,\mathcal{R}}^2(t) \neq 1$). Somente se o estado de \mathcal{T} for puro e fatorável ($\rho(t) = \sigma_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}(t)$), garantidamente as misturas parciais serão puras ($\text{tr} \sigma_{S,\mathcal{R}}^2(t) = 1$) também.

Os traços parciais nos permitem encontrar o estado de mistura no qual um dos subsistemas nos pareceria caso medíssemos apenas valores esperados de seus observáveis, ignorando o resto do sistema. Por exemplo, o valor esperado de um observável S de \mathcal{S} pode ser calculado com o conhecimento apenas do estado da mistura parcial $\sigma_S(t)$, sem menção explícita à mistura total $\rho(t)$, ou à do resto do sistema $\sigma_{\mathcal{R}}(t)$. Isto é possível graças à igualdade

$$\langle S \rangle(t) = \text{tr}(S \sigma_S(t)) = \text{tr}(S \text{tr}_{\mathcal{R}} \rho(t)). \quad (2.11)$$

Obviamente, o valor esperado também pode ser calculado pelo traço usual no espaço $\mathcal{H}_{\mathcal{T}}$:

$$\langle S \rangle(t) = \text{tr}((S \otimes \mathbb{1}_{\mathcal{R}}) \rho(t)). \quad (2.12)$$

Contudo, nem $\sigma_S(t)$ nem $\sigma_{\mathcal{R}}(t)$ contêm toda a informação de $\rho(t)$. A informação perdida é exatamente sobre a correlação entre \mathcal{S} e \mathcal{R} adquirida devido à interação ao longo da evolução de \mathcal{T} . Isto fica claro ao percebermos que, em geral,

$$\begin{aligned}\rho_{\text{correl}}(t) &:= \rho(t) - \sigma_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}(t) \\ &= \sum_{a,b} \sum_{\mu,\nu} |a, \mu\rangle \left[\rho_{a\mu b\nu}(t) - \sigma_S^{ab}(t) \sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\nu}(t) \right] \langle b, \nu| \\ &\neq 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

A parcela de correlação tem como propriedades $\text{tr} \rho_{\text{correl}}(t) = 0$ e $\text{tr}_{S,\mathcal{R}}(\rho_{\text{correl}}(t)) = 0$.

No quadro de Schrödinger, a evolução do operador de mistura é obtida por

$$\rho(t) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \rho(t_0) e^{iH(t-t_0)/\hbar} \iff \frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)]. \quad (2.14)$$

Note que só é possível escrever a versão intergral fechada à esquerda da equivalência em (2.14), porque o operador H é constante.

Uma vez que, no quadro de Schrödinger, os autoestados da base não-perturbada $|a, \mu\rangle$ são independentes do tempo, a evolução dos elementos de matriz de $\rho(t)$ é dada por

$$\frac{d}{dt}\rho_{a\mu b\nu}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k,\gamma} \left[H_{a\mu k\gamma} \rho_{b\nu k\gamma}^*(t) - H_{b\nu k\gamma}^* \rho_{a\mu k\gamma}(t) \right]. \quad (2.15)$$

Os elementos diagonais, $\rho_{a\mu a\mu}(t)$, têm duas interpretações probabilísticas alternativas, dependendo do contexto físico. Caso haja um *ensemble* de sistemas \mathcal{T} , $\rho_{a\mu a\mu}(t)$ representa a população percentual de sistemas \mathcal{T} dentro do *ensemble* em cada autoestado $|a, \mu\rangle$. Caso não exista o *ensemble*, mas apenas imprecisão na determinação do estado inicial de \mathcal{T} , $\rho_{a\mu a\mu}(t)$ representa a probabilidade de encontrar \mathcal{T} no autoestado $|a, \mu\rangle$ ao medirmos o observável de energia H .

Os elementos não-diagonais, $\rho_{a\mu b\nu}(t)$, $a \neq b \vee \mu \neq \nu$, são chamados coerências. Pela equação (2.15), vemos imediatamente que a evolução das populações advém integralmente das coerências. O termo coerência deve-se ao que acontece com o operador de mistura total, $\rho(t)$, quando os elementos não-diagonais são nulos na base de autoestados de energia não-perturbados. Nestas circunstâncias, $\rho(t)$ torna-se diagonal na base de autoestados de H_0 (mas, não na de H). Como os autoestados de H_0 são fatoráveis, $\rho(t)$ passa a sê-lo também ($\rho = \sigma_{\mathcal{S}} \otimes \sigma_{\mathcal{R}}$, $\rho_{\text{correl}} = 0$). Em outras palavras, quando as coerências são nulas, ocorre decoerência. Por ocasião, as populações momentaneamente se estabilizam ($\dot{\rho}_{a\mu a\mu}(t) = 0$), mas logo retomam a evolução, pois no instante seguinte as coerências deixam de ser nulas. O sistema só atingirá o equilíbrio se em algum instante $[H, \rho(t)] = 0$. Porém, não necessariamente o estado de equilíbrio é decoerente ($\rho = \sigma_{\mathcal{S}} \otimes \sigma_{\mathcal{R}}$; ou seja, fatorável).

Se não houvesse interação entre os subsistemas \mathcal{S} e \mathcal{R} , os elementos de matriz do operador de mistura total poderiam ser facilmente integrados:

$$\rho_{a\mu b\nu}(t) = \rho_{a\mu b\nu}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - E_b + E_\mu - E_\nu)(t - t_0)}, \quad (2.16)$$

onde t_0 é um instante inicial arbitrário. Nessa situação, as populações seriam constantes, enquanto as coerências evoluíam harmonicamente com frequências $(E_a - E_b + E_\mu - E_\nu)/\hbar$.

Ademais, será-nos útil trabalhar provisoriamente no quadro de interação relativo a H_0 . A lei de movimento do operador densidade neste quadro, $\tilde{\rho}(t)$, independe do hamiltoniano não-perturbado H_0 . É simples mostrar a relação

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (2.17)$$

na qual definimos

$$\tilde{\rho}(t) := e^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)} \rho(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}, \quad (2.18)$$

$$\tilde{V}(t) := e^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)} V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}. \quad (2.19)$$

Por um lado, há a dificuldade de a solução de (2.17) só poder ser encontrada por iteração recursiva de sua versão integral

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')], \quad (2.20)$$

pois $\tilde{V}(t')$ depende do tempo. Por outro lado, há a vantagem de, se $\tilde{V}(t')$ for suficientemente pequeno, podermos fazer uma expansão perturbativa na interação para a evolução de $\tilde{\rho}(t)$

A dinâmica das misturas parciais tem equações mais complicadas e difíceis de demonstrar. Para a mistura parcial de \mathcal{S} , visto que na representação de Schrödinger a operação de traço parcial (2.8) é independente de t , temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{\mathcal{S}}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_{\mathcal{R}}[H, \rho(t)] \\ &= -\frac{i}{\hbar} [H_{\mathcal{S}}, \sigma_{\mathcal{S}}(t)] - \frac{i}{\hbar} \text{tr}_{\mathcal{R}}[V, \rho(t)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [H_{\mathcal{S}}, \sigma_{\mathcal{S}}(t)] - \frac{i}{\hbar} \sum_j \langle R_j \rangle(t) [S_j, \sigma_{\mathcal{S}}(t)] - \frac{i}{\hbar} \sum_j \text{tr}_{\mathcal{R}}[S_j \otimes R_j, \rho_{\text{correl}}(t)], \quad (2.22)$$

onde $\langle R_j \rangle(t) = \text{tr}(R_j \sigma_{\mathcal{R}}(t))$. Um resultado análogo vale para a evolução de $\sigma_{\mathcal{R}}(t)$.

A relação entre os operadores de mistura parcial nos quadros de interação e de Schrödinger vem de

$$\tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{S}}(t-t_0)} \sigma_{\mathcal{S}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{S}}(t-t_0)} = \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t; \tilde{\rho}(t)), \quad (2.23)$$

$$\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{R}}(t-t_0)} \sigma_{\mathcal{R}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{R}}(t-t_0)} = \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{S}}(t; \tilde{\rho}(t)). \quad (2.24)$$

Note que escrevemos explicitamente a dependência em t do traço parcial no quadro de interação.

Das equações (2.21) e (2.23), encontramos

$$\frac{d}{dt} \tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t) = -\frac{i}{\hbar} \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t; [\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)]) \quad (2.25)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_j \langle R_j \rangle(t) [\tilde{S}_j(t), \tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t)] - \frac{i}{\hbar} \sum_j \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t; [\tilde{S}_j(t) \otimes \tilde{R}_j(t), \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)]), \quad (2.26)$$

Atente para o fato de $\langle R_j \rangle(t) = \text{tr}(R_j \sigma_{\mathcal{R}}(t)) = \tilde{\text{tr}}(t; \tilde{R}_j(t) \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)) = \langle \tilde{R}_j \rangle(t)$. Infelizmente, a equação (2.25) não é útil como a (2.17), porque sua versão integral não pode ser iterada.

Chamamos a atenção ainda para a relação entre as derivadas de $\sigma_{\mathcal{S}}(t)$ e $\tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t)$:

$$\frac{d}{dt}\tilde{\sigma}_S(t) - \frac{i}{\hbar}[H_S, \tilde{\rho}(t)] = e^{\frac{i}{\hbar}H_S(t-t_0)} \left(\frac{d}{dt}\sigma_S(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar}H_S(t-t_0)}, \quad (2.27)$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar}H_S(t-t_0)} \left(\frac{d}{dt}\tilde{\sigma}_S(t) \right) e^{\frac{i}{\hbar}H_S(t-t_0)} = \frac{i}{\hbar}[H_S, \rho(t)] + \frac{d}{dt}\sigma_S(t). \quad (2.28)$$

Adiante exploraremos a situação na qual o subsistema \mathcal{R} tem um número de graus de liberdade muito maior que o subsistema \mathcal{S} . Em particular, estaremos interessados na configuração em que o subsistema \mathcal{R} é o campo de radiação e o subsistema \mathcal{S} é um átomo. O campo eletromagnético tem verdadeiramente infinitos graus de liberdade, correspondentes a seus infinitos modos normais. O átomo é tão menor que o campo de radiação que o efeito da interação átomo-campo sobre os valores esperados dos observáveis do campo é macroscopicamente insignificante. Podemos pensar assim até mesmo quando o subsistema \mathcal{S} é um conjunto de átomos. Se o número de átomos for estatisticamente grande, apesar de pequeno comparado ao número de graus de liberdade de \mathcal{R} , e suficientemente rarefeito para que não haja interação interatômica, então \mathcal{S} comporta-se como um *ensemble* de átomos interagindo independentemente com o campo de radiação. Por conseguinte, podemos descrever \mathcal{S} por apenas um átomo, cujo estado quântico inicial não era conhecido exatamente. Seja o subsistema \mathcal{S} apenas um átomo ou um *ensemble* de átomos independentes, a descrição em ambos os casos dá-se pelo operador de mistura parcial $\sigma_S(t)$. No primeiro caso, os elementos diagonais, $\sigma_{aa}(t)$, representam as probabilidades de encontrarmos o átomo em cada autoestado $|a\rangle$ ao medirmos o observável de energia H_S . No segundo, representam as populações percentuais de átomos do ensemble em cada autoestado $|a\rangle$. Em qualquer caso, os elementos não-diagonais, $\sigma_{ab}(t)$, $a \neq b$, são referidos como coerências por analogia com as coerências bilineares $\rho_{\alpha\mu b\nu}(t)$, $a \neq b \vee \mu \neq \nu$.

2.1.1 Sistemas partícula-reservatório

Consideremos a particular circunstância em que o subsistema \mathcal{S} é pressuposto pequeno, com poucos graus de liberdade, conquanto o subsistema \mathcal{R} é grande, com copiosos graus de liberdade. O subsistema \mathcal{S} é apelidado de *partícula*, mas, fisicamente, pode, de fato, ser um pequeno (relativamente a \mathcal{R}) *ensemble* de átomos, moléculas ou elétrons. A denominação partícula deve ser encarada em sentido amplo, visto que, ordinariamente, o subsistema pequeno pode apresentar graus de liberdade internos, os quais nem sempre podem ser desprezados. O acoplamento entre os dois subsistemas é suposto fraco o bastante para que, durante o tempo de observação $T_{\mathcal{R}}$, nenhuma alteração macroscópica do estado do subsistema \mathcal{R} seja detectável. Quer dizer, \mathcal{R} é tão maior que \mathcal{S} que se comporta como um *reservatório* de energia, com “capacidade térmica” ilimitada.

Em termos mais específicos, a hipótese de a influência da partícula sobre o reservatório ser desprezível corresponde a afirmar que a taxa de variação da mistura parcial do reservatório na representação de interação é zero:

$$\frac{d}{dt}\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t_0) = \sigma_{\mathcal{R}}(t_0). \quad (2.29)$$

Logo, o reservatório está em um estado estacionário, ou seja, em evolução livre. A equação (2.28), sob esta condição, nos diz que os elementos de matriz da mistura do reservatório (no quadro de Schrödinger) evoluem segundo

$$\sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\nu}(t) = \sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\nu}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\mu}-E_{\nu})(t-t_0)}. \quad (2.30)$$

As populações são constantes, enquanto as coerências variam harmonicamente com frequências de Bohr $\omega_{\mu\nu} = (E_{\mu} - E_{\nu})/\hbar$. Com o reservatório em um estado estacionário, os valores esperados de seus observáveis são periódicos:

$$\langle \mathcal{O}_{\mathcal{R}} \rangle(t) = \text{tr}(\mathcal{O}_{\mathcal{R}}\sigma_{\mathcal{R}}(t)) = \sum_{\mu,\nu} \mathcal{O}_{\mathcal{R}}^{\mu\nu} \sigma_{\mathcal{R}}^{\nu\mu}(t_0) e^{\frac{i}{\hbar}\omega_{\mu\nu}(t-t_0)}. \quad (2.31)$$

Se o espectro de frequências de Bohr do reservatório for infinito e bastante denso, a ponto de ser quase contínuo, o período do valor esperado de um observável pode até mesmo tender a infinito.

No entanto, a condição de insensibilidade do reservatório à interação com a partícula não será suficiente para nós. Suporemos ainda que o estado estacionário seja de equilíbrio também. Em outras palavras,

$$\frac{d}{dt}\sigma_{\mathcal{R}}(t) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sigma_{\mathcal{R}}(t) = \sigma_{\mathcal{R}}. \quad (2.32)$$

Os valores esperados dos observáveis do reservatório em um estado de equilíbrio são constantes.

Pela equação (2.28), as duas condições anteriores implicam

$$[H_{\mathcal{R}}, \sigma_{\mathcal{R}}] = 0. \quad (2.33)$$

Portanto, $\sigma_{\mathcal{R}}$ é diagonal na base de autoestados de $H_{\mathcal{R}}$; ou seja, $\sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\nu} = p_{\mu}\delta_{\mu\nu}$, sendo p_{μ} a probabilidade do reservatório estar no estado quântico $|\mu\rangle$.

Mais adiante, no desenvolvimento da equação mestra, será necessário calcular dois traços parciais em \mathcal{R} — um linear e outro quadrático no potencial de interação \tilde{V} . Por organização, calcularemos-los antecipadamente.

Média no reservatório do comutador linear na interação

O traço parcial em \mathcal{R} linear em \tilde{V} que aparecerá é do tipo

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) = - \sum_j \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{R}_j(t'), \tilde{\sigma}_{\mathcal{S}}(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right). \quad (2.34)$$

Assim,

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) &= \\
 &= - \sum_j \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; \tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{R}_j(t') \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) - \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t')\right) \\
 &= - \sum_j \sum_{a,b} |a; t_1\rangle \langle b; t_1| \left[\sum_{\mu} \langle a, \mu; t_1 | \tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{R}_j(t') \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) | b, \mu; t_1\rangle - \right. \\
 &\quad \left. - \langle a, \mu; t_1 | \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') | b, \mu; t_1\rangle \right]. \quad (2.35)
 \end{aligned}$$

De onde temos

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) &= \\
 &= - \sum_j \sum_{a,b} |a; t_1\rangle \langle b; t_1| \left[\langle a; t_1 | \tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) | b; t_1\rangle \sum_{\mu} \langle \mu; t_1 | \tilde{R}_j(t') \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) | \mu; t_1\rangle - \right. \\
 &\quad \left. - \langle a; t_1 | \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') | b; t_1\rangle \sum_{\mu} \langle \mu; t_1 | \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') | \mu; t_1\rangle \right] \\
 &= - \sum_j \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) \sum_{\mu} \langle \mu; t_1 | \tilde{R}_j(t') \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) | \mu; t_1\rangle - \right. \\
 &\quad \left. - \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') \sum_{\mu} \langle \mu; t_1 | \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') | \mu; t_1\rangle \right]. \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

Porém, o traço no subespaço $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$ é

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}\left(t_1; \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t')\right) &= \sum_{\mu} \langle \mu; t_1 | \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') | \mu; t_1\rangle \\
 &= \sum_{\mu} \langle \mu | e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t_1-t_0)} \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t_1-t_0)} | \mu\rangle \\
 &= \sum_{\mu} \langle \mu | \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t') | \mu\rangle. \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

As exponenciais se cancelaram devido à propriedade cíclica do traço. Por causa dela também, temos

$$\tilde{\text{tr}}\left(t_1; \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t')\right) = \text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t')\right) = \text{tr}\left(\tilde{R}_j(t') \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\right). \quad (2.38)$$

Ao voltarmos com esse resultado para a equação (2.36), vemos prontamente que

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) = - \sum_j [\tilde{S}_j(t'), \tilde{\sigma}_S(t)] \text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) \tilde{R}_j(t')\right). \quad (2.39)$$

Repare que a dependência em t_1 desapareceu. Isso acontecerá sempre que o operador no interior da operação de traço parcial no quadro de interação for fatorável:

$$\begin{aligned}\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; \tilde{\mathcal{O}}_S^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_S^2(t) \otimes \tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^2(t)\right) &= \tilde{\mathcal{O}}_S^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_S^2(t) \text{tr}\left(\tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^2(t)\right) \\ &= \text{tr}_{\mathcal{R}}\left(\tilde{\mathcal{O}}_S^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_S^2(t) \otimes \tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^1(t')\tilde{\mathcal{O}}_{\mathcal{R}}^2(t)\right).\end{aligned}\quad (2.40)$$

A hipótese de o subsistema \mathcal{R} ser um reservatório em equilíbrio implica

$$\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t_0) = \sigma_{\mathcal{R}}(t_0) = \sigma_{\mathcal{R}} \quad \text{e} \quad [H_{\mathcal{R}}, \sigma_{\mathcal{R}}] = 0. \quad (2.41)$$

Com isso,

$$\begin{aligned}\text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_j(t')\right) &= \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} e^{\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{R}}(t'-t_0)} R_j e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\mathcal{R}}(t'-t_0)}\right) \\ &= \text{tr}(\sigma_{\mathcal{R}} R_j) = \langle R_j \rangle.\end{aligned}\quad (2.42)$$

Logo,

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) = - \sum_j [\tilde{S}_j(t'), \tilde{\sigma}_S(t)] \langle R_j \rangle. \quad (2.43)$$

Vemos que o traço parcial em \mathcal{R} de \tilde{V} com a parcela fatorável do operador de mistura seria nulo se os valores esperados dos observáveis R_j fossem zero ($\langle R_j \rangle = 0$). Todavia, isto pode ser feito mesmo que originalmente tenhamos $\langle R_j \rangle \neq 0$. Basta imaginarmos um deslocamento do zero do potencial de modo a fazer

$$\tilde{V}(t') = - \sum_j \tilde{S}_j(t') \otimes \left(\tilde{R}_j(t') - \langle R_j \rangle \mathbb{1}_{\mathcal{R}}\right). \quad (2.44)$$

Trabalharemos com os observáveis R_j do reservatório definidos de forma a terem valores esperados nulos ($\langle R_j \rangle = 0$). Assim,

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]\right) = 0. \quad (2.45)$$

A consequência deste fato é a nulidade do termo de primeira ordem na expansão perturbativa na interação para a evolução temporal do operador de mistura do sistema partícula+reservatório. A primeira contribuição não-nula é de segunda ordem na interação. Justamente, como veremos na seção 2.2, a equação mestra resulta de truncarmos a série perturbativa na segunda ordem.

Médias no reservatório do comutador quadrático na interação

O traço parcial em \mathcal{R} quadrático em \tilde{V} que aparecerá na próxima seção é

$$\begin{aligned}\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right) &= \\ &= \sum_{j,k} \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{R}_j(t'), [\tilde{S}_k(t'') \otimes \tilde{R}_k(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right).\end{aligned}\quad (2.46)$$

Daí,

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right) &= \\
 &= \sum_{j,k} \text{tr}_{\mathcal{R}}\left(\tilde{S}_j(t')\tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{R}_j(t')\tilde{R}_k(t'')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) - \right. \\
 &\quad \left. - \tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{R}_k(t'')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_j(t') - \right. \\
 &\quad \left. - \tilde{S}_j(t')\tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'') \otimes \tilde{R}_j(t')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_k(t'') + \right. \\
 &\quad \left. + \tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'')\tilde{S}_j(t') \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_k(t'')\tilde{R}_j(t')\right). \quad (2.47)
 \end{aligned}$$

A dependência em t_1 foi eliminada, porque o operador dentro do traço parcial é fatorável. Daí, obtemos

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right) &= \\
 &= \sum_{j,k} \left[\tilde{S}_j(t')\tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t) \text{tr}\left(\tilde{R}_j(t')\tilde{R}_k(t'')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\right) - \right. \\
 &\quad \left. - \tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_j(t') \text{tr}\left(\tilde{R}_k(t'')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_j(t')\right) - \right. \\
 &\quad \left. - \tilde{S}_j(t')\tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'') \text{tr}\left(\tilde{R}_j(t')\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_k(t'')\right) + \right. \\
 &\quad \left. + \tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'')\tilde{S}_j(t') \text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_k(t'')\tilde{R}_j(t')\right) \right]. \quad (2.48)
 \end{aligned}$$

Fazemos, então, uso da propriedade cíclica do traço e agrupamos na equação (2.48) o primeiro termo com o segundo e o terceiro com o quarto. Deste modo, escrevemos

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right) &= \\
 &= \sum_{j,k} \left[[\tilde{S}_j(t'), \tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t)] \text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_j(t')\tilde{R}_k(t'')\right) - \right. \\
 &\quad \left. - [\tilde{S}_j(t'), \tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'')] \text{tr}\left(\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)\tilde{R}_k(t'')\tilde{R}_j(t')\right) \right]. \quad (2.49)
 \end{aligned}$$

A hipótese de o subsistema \mathcal{R} ser um reservatório em equilíbrio ($\tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = \sigma_{\mathcal{R}}$) proporciona uma grande simplificação. Ela nos permite expressar o traço parcial em \mathcal{R} do termo quadrático em \tilde{V} na forma

$$\begin{aligned}
 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}\left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]]\right) &= \\
 &= \sum_{j,k} \left[[\tilde{S}_j(t'), \tilde{S}_k(t'')\tilde{\sigma}_S(t)] g_{jk}(\tau) - [\tilde{S}_j(t'), \tilde{\sigma}_S(t)\tilde{S}_k(t'')] g_{kj}(-\tau) \right]. \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

A função $g_{jk}(\tau)$, com $\tau := t' - t''$, é a média no reservatório a dois tempos dos observáveis $\tilde{R}_j(t')$ e $\tilde{R}_k(t'')$. Sua definição é evidente:

$$g_{jk}(\tau) := \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} \tilde{R}_j(t') \tilde{R}_k(t'')\right) \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} &= \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t'-t_0)} R_j e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t'-t_0)} e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t''-t_0)} R_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t''-t_0)}\right) \\ &= \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t'-t'')} R_j e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}(t'-t'')} R_k\right) \\ &= \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} \tilde{R}_j(t_0 + \tau) \tilde{R}_k(t_0)\right), \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde da segunda linha para a terceira da equação anterior empregamos a propriedade cíclica do traço e $[\sigma_{\mathcal{R}}, H_{\mathcal{R}}] = 0$. Atentamos para o fato de $g_{jk}(\tau)$ não depender do instante inicial t_0 . Outra propriedade que segue diretamente da definição é

$$g_{kj}(-\tau) = g_{jk}^*(\tau). \quad (2.53)$$

O fato de \mathcal{R} ser um reservatório, com um imenso número de graus de liberdade, tem uma outra consequência importantíssima, além de fazê-lo insensível à interação com a partícula ($\dot{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = 0$). Os incontáveis (ou quase) graus de liberdade fornecem um espectro amplo, quase infinito, e denso, quase contínuo, de níveis de energia. A consequência disso fica patente ao expressarmos as funções $g_{jk}(\tau)$ na base de autoestados de energia não-perturbados do reservatório.

$$\begin{aligned} g_{jk}(\tau) &= \text{tr}\left(\sigma_{\mathcal{R}} e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}\tau} R_j e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}\tau} R_k\right) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\lambda, \nu} \langle \mu | \sigma_{\mathcal{R}} | \lambda \rangle \langle \lambda | e^{\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}\tau} R_j | \nu \rangle \langle \nu | e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\mathcal{R}}\tau} R_k | \mu \rangle \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\lambda, \nu} \sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\lambda} e^{i\omega_{\lambda}\tau} R_j^{\lambda\nu} e^{-i\omega_{\nu}\tau} R_k^{\nu\mu}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Visto que $\sigma_{\mathcal{R}}^{\mu\lambda} = p_{\mu} \delta_{\mu\lambda}$, temos

$$g_{jk}(\tau) = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu} R_{\mu\nu}^j R_{\mu\nu}^{k*} e^{i\omega_{\mu\nu}\tau}. \quad (2.55)$$

Portanto, a função $g_{jk}(\tau)$ é uma superposição de muitas exponenciais com frequências distintas. Como consequência, o suporte de $g_{jk}(\tau)$ fica extremamente restrito. Por um lado, a amplitude do espectro de frequências de Bohr do reservatório propende produzir uma abrupta interferência destrutiva tão logo transcorra um tempo $|\tau| > \tau_c$. O tempo de correlação τ_c deve ser da ordem do inverso da largura espectral (relevante) do reservatório. Por sua vez, a espessidão espectral gera um comportamento quase não-periódico para $g_{jk}(\tau)$, pois seu período $T_{\mathcal{R}}$ tende a infinito.

2.2 Equação mestra

Vamos recapitular as restrições impostas à situação física na qual estamos interessados. A primeira hipótese consiste no subsistema \mathcal{R} ser um reservatório, com opíparos graus de liberdade. As implicações desta hipótese são a impassibilidade do reservatório à interação com a partícula ($\dot{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = 0$) e o seu amplo e denso espectro de níveis de energia ($\tau_c \lll T_{\mathcal{R}}$). A segunda hipótese é o subsistema \mathcal{R} estar em um estado de equilíbrio ($\dot{\sigma}_{\mathcal{R}}(t) = 0$).

Ademais, a conjuntura física em questão deve satisfazer a mais dois requisitos gerais. Cada flutuação quanto-estatística do reservatório perturba a partícula efetivamente durante apenas o intervalo de tempo τ_c . Acrescentamos então uma terceira hipótese: o acoplamento entre a partícula e o reservatório deve ser fraco o suficiente para que uma flutuação de um observável R_j do reservatório tenha uma influência débil sobre o estado da partícula. Esta hipótese pode ser traduzida pela condição

$$\tau_c \lll T_S. \quad (2.56)$$

Em palavras, as efêmeras flutuações do reservatório têm existências muito mais curtas que o tempo de evolução T_S característico do estado da partícula. Mais à frente veremos como isso ocorre. A quarta hipótese é

$$T_S \lll T_{\mathcal{R}}. \quad (2.57)$$

Desta maneira, garantimos que duas flutuações sucessivas do reservatório sentidas pela partícula sempre tenham origens distintas e sejam probabilisticamente independentes.

Essas duas suposições adicionais nos permitem estudar a evolução do estado de mistura parcial da partícula perturbativamente. Termos da expansão de ordens superiores à quadrática na interação serão insignificantes.

Casos exemplares

Antes de desenvolvermos a equação mestra da evolução da partícula, é inspirador discutirmos alguns sistemas representativos com o objetivo de formarmos um quadro mental da conjuntura física descrita anteriormente. Estamos interessados em sistemas do tipo partícula-reservatório que apresentem escalas de tempo bem diferenciadas. As incessantes flutuações quanto-estatísticas do reservatório a fustigar a partícula têm vidas curtíssimas comparadas ao tempo de evolução dos observáveis da partícula. Por sua vez, este tempo é desmensuradamente menor que o necessário para os observáveis do reservatório sofrerem alterações detectáveis, causadas pela interação com a partícula.

O movimento browniano de um grão em suspensão em um fluido é o exemplo emblemático do que se observa em um sistema da física clássica com as características em questão. O fluido age como reservatório. Por ter massa e volume imensamente maiores, suas propriedades físico-químicas não são alteradas pela presença do grão. No entanto, o fluido é constituído de partículas por si muito menores que o relativamente pesado grão. O efeito de uma colisão entre uma leve partícula do fluido e o grão sobre a velocidade e a posição do segundo é diminuto. Como as colisões são probabilisticamente independentes, não há favorecimento de nenhuma direção ou sentido de momento trocado com o grão. Neste regime de colisões fracas, incontáveis choques são necessários para causar uma pequena alteração no estado mecânico do grão no intervalo de tempo Δt . A duração τ_c de uma colisão é ínfima ($\tau_c \ll \Delta t$). É preciso um tempo $T_S \gg \Delta t \gg \tau_c$ para o estado do grão mudar consideravelmente. A situação fica mais ilustrativa quando o grão tem uma velocidade inicial. O movimento aumenta sutilmente a probabilidade de choque à frente do grão e a reduz à trás. Incontinenti, surge uma força de atrito que amortece o movimento no intervalo T_S . A evolução do estado do grão é descrito pela variação da distribuição de probabilidade da posição e do momento linear, $\Delta f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, no intervalo Δt . Nas condições descritas, uma equação de Fokker-Plank simples fornece como a distribuição de probabilidade se desloca e alarga sob a influência das colisões.

Qual exemplo de sistema quântico do tipo partícula-reservatório satisfaz um regime de “colisões fracas” análogo ao do movimento browniano, de modo a apresentar um tempo de evolução do estado da partícula muito mais longo que as flutuações do reservatório ($T_S \gg \tau_c$)?

As idéias anteriores podem ser aplicadas, por exemplo, a um átomo ou a uma molécula em meio ao campo eletromagnético no estado de vácuo — uma costuma situação de emissão espontânea. As flutuações dos campos elétrico ou magnético são descritas por funções de correlação no vácuo do tipo $\langle \vec{E}(t') \cdot \vec{E}(t'') + \vec{E}(t'') \cdot \vec{E}(t') \rangle$, onde $\vec{E}(t')$ simboliza o operador de campo elétrico. Estas funções decrescem rapidamente para tempos $|t' - t''| = |\tau| > \tau_c$. O tempo de correlação τ_c das flutuações do vácuo é extremamente curto, menor inclusive que os períodos $2\pi/|\omega_{ab}|$ das frequências de Bohr atômicas típicas [76]. Por sua vez, estes períodos são muito menores que os tempos de vida $T_S = 1/\Gamma_{b \rightarrow a}$ das respectivas transições.

A condição subsidiária $1/T_S \gg \omega_{ab}^2 \tau_c$ permite uma importante simplificação. Graças a ela, a equação mestra pode ser escrita como uma elegante equação diferencial, ao invés de uma desajeitada equação diferença — o que facilita muito resolvê-la.

Outro exemplo é um átomo iluminado por luz policromática de baixa intensidade. O tempo de correlação do campo incidente é da ordem de sua largura espectral ($\tau_c \approx \Delta\omega^{-1}$). A duração

média T_S do processo de absorção ou emissão é proporcional à intensidade I do feixe. Portanto, para valores apropriados de $\Delta\omega$ e I , a condição do regime de “colisões fracas” ($\tau_c \ll T_S$) é satisfeita. Isto ocorre para as fontes de radiação usuais, como fornos, lâmpadas incandescentes e de descarga elétrica, as quais não são nem muito monocromáticas nem muito intensas. Uma exceção importante são os lasers.

Concluimos que existe uma miríade de situações físicas, envolvendo a interação entre átomos ou moléculas e o campo eletromagnético, onde a equação mestra, a ser desenvolvida adiante, é aplicável.

2.2.1 Expansão perturbativa para a evolução da partícula

No desenvolvimento da equação mestra, começamos por analisar perturbativamente a evolução do estado de mistura parcial da partícula em um intervalo de tempo $t_1 - t = \Delta t$, sob a condição

$$\tau_c \ll \Delta t \ll T_S. \quad (2.58)$$

No quadro de interação, a evolução do sistema total, partícula+reservatório, no intervalo Δt é dada pela versão integral da equação (2.17):

$$\tilde{\rho}(t_1) = \tilde{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')]. \quad (2.59)$$

A equação (2.59) pode ser iterada recursivamente. Ao usarmos

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}(t'')] \quad (t \leq t'' \leq t' \leq t_1), \quad (2.60)$$

em (2.59), obtemos

$$\tilde{\rho}(t_1) = \tilde{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}(t'')]]. \quad (2.61)$$

Podemos iterar mais uma vez, com

$$\tilde{\rho}(t'') = \tilde{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t''} dt''' [\tilde{V}(t'''), \tilde{\rho}(t''')] \quad (t \leq t''' \leq t'' \leq t' \leq t_1), \quad (2.62)$$

a fim de obtermos uma expressão até a ordem cúbica na interação \tilde{V} ,

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t_1) = & \tilde{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}(t)]] + \\ & + \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \int_t^{t''} dt''' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), [\tilde{V}(t'''), \tilde{\rho}(t''')]]]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Em um instante qualquer t , devido à interação ocorrida no passado entre a partícula e o reservatório, os dois devem estar em um estado de mistura emaranhado. Ordinariamente, o estado do sistema é expresso como

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_R(t) + \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t), \quad (2.64)$$

sendo $\tilde{\rho}_{\text{correl}}(t) \neq 0$. Entretanto, suponhamos que no instante inicial, t_0 , não houvesse correlação entre os subsistemas, de modo a termos

$$\tilde{\rho}(t_0) = \tilde{\sigma}_S(t_0) \otimes \tilde{\sigma}_R(t_0) = \sigma_S(t_0) \otimes \sigma_R(t_0). \quad (2.65)$$

O estado no instante t , alcançado a partir do instante inicial, seria

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt'_0 [\tilde{V}(t'_0), \tilde{\rho}(t'_0)] \quad (t_0 \leq t'_0 \leq t). \quad (2.66)$$

Substituímos então (2.64) no termo quadrático e (2.66) no termo linear em \tilde{V} da equação (2.63). Daí, após reordenarmos as parcelas, segue que

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t_1) = & \tilde{\rho}(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_R(t)]] - \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)]] - \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' [\tilde{V}(t'), \sigma_S(t_0) \otimes \sigma_R(t_0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), \tilde{\rho}(t'_0)]] + \\ & + \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \int_t^{t''} dt''' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), [\tilde{V}(t'''), \tilde{\rho}(t''')]]]. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Fazemos ainda uso da relação

$$\tilde{\rho}(t'_0) = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'_0} dt''_0 [\tilde{V}(t''_0), \tilde{\rho}(t''_0)] \quad (t_0 \leq t''_0 \leq t'_0 \leq t) \quad (2.68)$$

para finalmente chegarmos a

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t_1) = & \tilde{\rho}(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_R(t)]] - \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)]] - \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' [\tilde{V}(t'), \sigma_S(t_0) \otimes \sigma_R(t_0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), \sigma_S(t_0) \otimes \sigma_R(t_0)]] + \\ & + \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \int_t^{t''} dt''' [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), [\tilde{V}(t'''), \tilde{\rho}(t''')]]] \\ & + \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 \int_{t_0}^{t'_0} dt''_0 [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), [\tilde{V}(t''_0), \tilde{\rho}(t''_0)]]]. \end{aligned} \quad (2.69)$$

O resultado (2.69) ainda é exato, mas parece ameaçadoramente elaborado. Não obstante, nosso interesse reside especificamente na evolução do estado da partícula. Por isso, devemos, de fato, calcular

$$\tilde{\sigma}_S(t_1) = \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t_1; \tilde{\rho}(t_1)). \quad (2.70)$$

Em especial, os elementos de matriz

$$\tilde{\sigma}_S^{ab}(t_1) = \langle a; t_1 | \tilde{\sigma}_S(t_1) | b; t_1 \rangle = \sigma_S^{ab}(t_1) \quad (2.71)$$

nos revelarão mais vividamente quais parcelas em (2.69) são mais relevantes para $\tilde{\sigma}_S(t_1)$. Mostraremos que apenas os dois primeiros termos do lado direito de (2.69) são os mais significativos, se a dupla condição $\tau_c \ll T_S \ll T_{\mathcal{R}}$ for satisfeita. As razões para isso são o amplo e denso espectro do reservatório e o fraco acoplamento com a partícula (regime de “colisões fracas”). Na sequência, analisaremos em detalhes a expressão para $\tilde{\sigma}_S(t_1)$ truncada após o segundo termo do lado direito da equação (2.69). Na próxima seção, justificaremos esta aproximação.

Por hora, aceitemos antecipadamente que

$$\tilde{\sigma}_S(t_1) \approx \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t_1; \tilde{\rho}(t)) - \frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]] \right). \quad (2.72)$$

Vejamos cada termo do lado direito de (2.72) separadamente.

1° termo: independente da interação

O termo independente da interação no lado direito de (2.72) é

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t_1; \tilde{\rho}(t)) = \sum_{a,b} |a; t_1\rangle \langle b; t_1| \left[\sum_{\mu} \langle a, \mu; t_1 | \tilde{\rho}(t) | b, \mu; t_1 \rangle \right]. \quad (2.73)$$

O traço parcial não apresenta a propriedade cíclica do traço usual. Como, em geral, $\tilde{\rho}(t)$ não é fatorável, o que permitiria reescrever o traço parcial em termos do usual, não podemos usá-la. Mas, na base de autoestados de energia não-perturbados, temos

$$\begin{aligned} \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t_1; \tilde{\rho}(t)) &= \sum_{a,b} e^{\frac{i}{\hbar} H_S(t_1-t)} |a; t\rangle \langle b; t| e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(t_1-t)} \times \\ &\quad \times \left[\sum_{\mu} \langle a, \mu; t | e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t_1-t)} \tilde{\rho}(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t_1-t)} | b, \mu; t_1 \rangle \right] \\ &= \sum_{a,b} e^{i\omega_a(t_1-t)} |a; t\rangle \langle b; t| e^{-i\omega_b(t_1-t)} \times \\ &\quad \times \left[\sum_{\mu} \langle a, \mu; t | e^{-i(\omega_a + \omega_{\mu})(t_1-t)} \tilde{\rho}(t) e^{i(\omega_b + \omega_{\mu})(t_1-t)} | b, \mu; t_1 \rangle \right]. \quad (2.74) \end{aligned}$$

As exponenciais se cancelam. Logo,

$$\tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t_1; \tilde{\rho}(t)) = \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}}(t; \tilde{\rho}(t)) = \tilde{\sigma}_S(t). \quad (2.75)$$

Os elementos de matriz deste termo são

$$\begin{aligned} \langle a; t_1 | \tilde{\sigma}_S(t) | b; t_1 \rangle &= \langle a; t | e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(t_1-t)} \tilde{\sigma}_S(t) e^{\frac{i}{\hbar} H_S(t_1-t)} | b; t \rangle \\ &= e^{-i\omega_a(t_1-t)} e^{i\omega_b(t_1-t)} \langle a; t | \tilde{\sigma}_S(t) | b; t \rangle \\ &= e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \tilde{\sigma}_S^{ab}(t) \\ &= e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sigma_S^{ab}(t). \end{aligned} \quad (2.76)$$

Este é um dos dois termos mantidos na expansão perturbativa de $\tilde{\sigma}_S(t_1)$. O outro será discutido em seguida.

2° termo: quadrático na interação e fatorável

O segundo termo no lado direito de (2.72) é

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]] \right) = \\ = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \left\{ \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) - \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') \right] g_{jk}(\tau) - \right. \\ \left. - \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_k(t'') - \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_k(t'') \tilde{S}_j(t') \right] g_{kj}(-\tau) \right\}, \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde usamos o resultado previamente obtido (2.50). A única peculiaridade é o fato de aqui existir o ordenamento temporal $t \leq t'' \leq t' \leq t_1$, de maneira que $\tau = t' - t'' \geq 0$.

À esquerda na figura 2.1, vemos a região de integração segundo as variáveis originais t' e t'' . Ela corresponde à área do triângulo abaixo da diagonal do quadrado. A fina faixa hachurada ao longo da diagonal é o suporte das funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{kj}(-\tau)$. Somente esse estreito trapézio, de área $\sqrt{2}\Delta t\tau_c - \tau_c^2$, contribui significativamente para a integração.

Está claro que no termo quadrático as funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{kj}(-\tau)$ contêm toda a informação a respeito do reservatório. Podemos tirar vantagem do fato de $g_{jk}(\tau)$ desvanecer rapidamente para $\tau > \tau_c$. Primeiramente, nos certificamos de considerar os limites de integração em t' de forma a termos $t_1 - t = \Delta t \gg \tau_c$. Em seguida, realizamos uma mudança de variáveis de t' e t'' para

$$\tau := t' - t'' \quad \text{e} \quad t^* := t' - t. \quad (2.78)$$

Os valores extremos de τ no domínio de integração são $\tau_{\min} = t - t = 0$ e $\tau_{\max} = t_1 - t = \Delta t$. Os extremos de t^* (para τ mantido fixo) são $t_{\min}^* = \tau$ e $t_{\max}^* = \Delta t$.

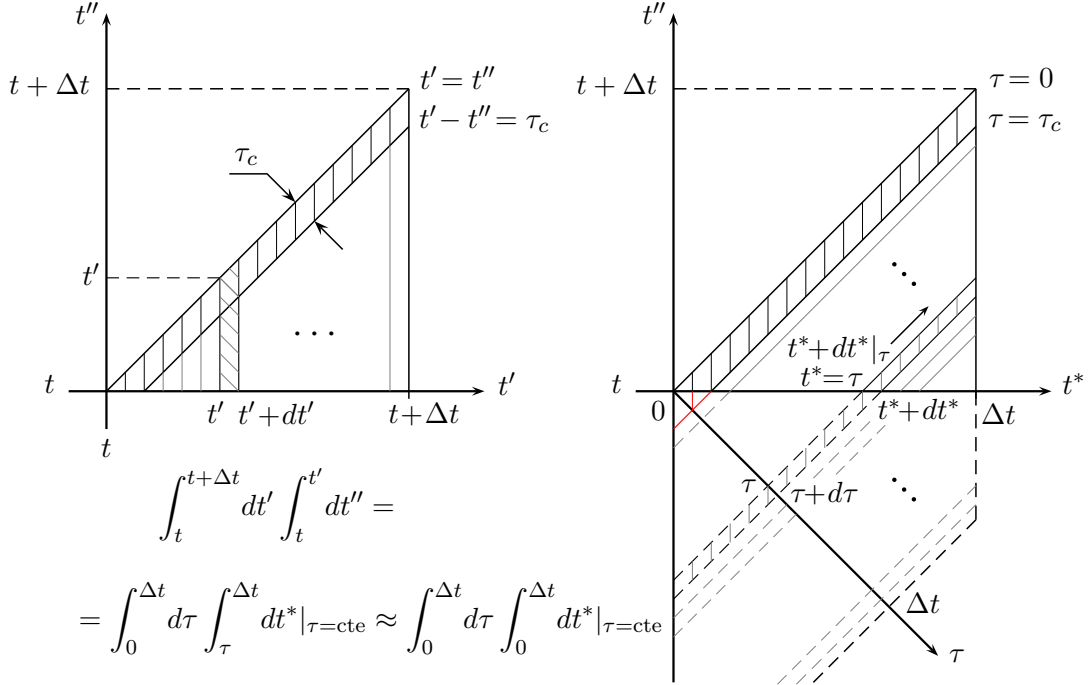


FIGURA 2.1: À esquerda, o domínio de integração sobre t' e t'' . Devido às funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{kj}(-\tau)$ do integrando, somente a estreita faixa oblíqua de largura τ_c contribui. À direita, o domínio não é alterado imediatamente pela mudança de variáveis para τ e t^* . Mas, após estendermos o limite inferior da integral em t^* de τ para zero, ele é ampliado. O pequeno erro introduzido está destacado em vermelho.

Com as novas variáveis, reescrevemos a integral na forma

$$\int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t'} dt'' = \int_0^{\Delta t} d\tau \int_{\tau}^{\Delta t} dt^*|_{\tau=\text{cte}}. \quad (2.79)$$

O domínio de integração ainda é o mesmo, como vemos no primeiro quadrante do gráfico à direita na figura 2.1. Fazemos então duas aproximações simplificadoras. A primeira baseia-se na hipótese de $\tau_c \ll \Delta t \ll T_S$. Se ela for válida, podemos estender de τ para zero o limite inferior da integral em t^* . Isso amplia consideravelmente o domínio de integração em (2.79). Porém, o erro introduzido é pequeno. Ele corresponde à integração sobre o triângulo de área τ_c^2 mostrado em vermelho na figura 2.1. A segunda aproximação é possível se a hipótese $T_S \ll T_{\mathcal{R}}$ for obedecida. Sem essa condição, o suporte de $g_{jk}(\tau)$ poderia ter um período $T_{\mathcal{R}} \leq \Delta t$. Por conseguinte, haveria mais de uma faixa de largura τ_c se repetindo dentro da região de integração.

Graças a essa última hipótese, podemos tomar o limite superior da integral em τ para infinito ($\Delta t \rightarrow \infty \lesssim T_S \ll T_R$). Assim, a integração (2.79) fica aproximada para

$$\int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t'} dt'' \approx \int_0^\infty d\tau \int_0^{\Delta t} dt^* |_{\tau=\text{cte}}. \quad (2.80)$$

Falta-nos determinar qual é afinal a relação entre o acoplamento partícula-reservatório e a magnitude de T_S . Saber esta relação é mister para que se possa averiguar em cada caso se a dupla condição $\tau_c \ll T_S \ll T_R$ seria satisfeita por um dado sistema partícula-reservatório. A equação mestra só é aplicável a um sistema em regime de “colisões fracas”. Para este fim, precisamos calcular os elementos de matriz de (2.77).

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \langle a; t_1 | \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]] \right) | b; t_1 \rangle = \\ & = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_0^\infty d\tau \int_0^{\Delta t} dt^* |_{\tau} \left\{ \langle a; t_1 | \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) - \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') \right] | b; t_1 \rangle g_{jk}(\tau) - \right. \\ & \quad \left. - \langle a; t_1 | \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_k(t'') - \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_k(t'') \tilde{S}_j(t') \right] | b; t_1 \rangle g_{kj}(-\tau) \right\}. \quad (2.81) \end{aligned}$$

Temos, portanto, quatro parcelas no integrando do lado direito da equação (2.81). A primeira é dado por

$$\begin{aligned} & \langle a; t_1 | \tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) | b; t_1 \rangle g_{jk}(\tau) = \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \langle a; t | \tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) | b; t \rangle g_{jk}(\tau) \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_n \sum_c \langle a; t | e^{\frac{i}{\hbar} H_S(t'-t)} \tilde{S}_j(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(t'-t)} | n; t \rangle \times \\ & \quad \times \langle n; t | e^{\frac{i}{\hbar} H_S(t''-t)} \tilde{S}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(t''-t)} | c; t \rangle \langle c; t | \tilde{\sigma}_S(t) | b; t \rangle g_{jk}(\tau) \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_n \sum_c e^{i\omega_{an}(t'-t)} e^{i\omega_{nc}(t''-t)} \tilde{S}_{an}^j(t) \tilde{S}_{nc}^k(t) \tilde{\sigma}_S^{cb}(t) g_{jk}(\tau). \quad (2.82) \end{aligned}$$

Daí, ao somarmos e subtrairmos t' dentro do parêntese no argumento da terceira exponencial, essa parcela toma a forma

$$\begin{aligned} & \langle a; t_1 | \tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) | b; t_1 \rangle g_{jk}(\tau) = \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_n \sum_c e^{i\omega_{ac}(t'-t)} e^{-i\omega_{nc}(t'-t'')} \tilde{S}_{an}^j(t) \tilde{S}_{nc}^k(t) \tilde{\sigma}_S^{cb}(t) g_{jk}(\tau). \quad (2.83) \end{aligned}$$

Por adequação, escrevemos ainda $\omega_{ac} = \omega_{ab} - \omega_{cd}$, com $b = d$, de maneira que

$$\begin{aligned} & \langle a; t_1 | \tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) | b; t_1 \rangle g_{jk}(\tau) = \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \sum_n \delta_{bd} e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t^*} e^{-i\omega_{nc}\tau} \tilde{S}_{an}^j(t) \tilde{S}_{nc}^k(t) \tilde{\sigma}_S^{cd}(t) g_{jk}(\tau) \\ & = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \sum_n \delta_{bd} e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t^*} e^{-i\omega_{nc}\tau} S_{an}^j S_{nc}^k \sigma_S^{cd}(t) g_{jk}(\tau). \quad (2.84) \end{aligned}$$

A segunda parcela no integrando do lado direito da equação (2.81) pode ser calculada similarmente e resulta ser

$$\begin{aligned} \langle a; t_1 | \tilde{S}_k(t'') \tilde{\sigma}_S(t) \tilde{S}_j(t') | b; t_1 \rangle g_{jk}(\tau) &= \\ &= e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t^*} e^{-i\omega_{ac}\tau} S_{ac}^k S_{db}^j \sigma_S^{cd}(t) g_{jk}(\tau). \end{aligned} \quad (2.85)$$

A terceira e a quarta parcelas são calculadas de forma análoga. Assim, o elemento de matriz em (2.81) fica dado por

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \langle a; t_1 | \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \tilde{\sigma}_{\mathcal{R}}(t)]] \right) | b; t_1 \rangle &= \\ &= \Delta t e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \Upsilon_{abcd}(\Delta t) \sigma_S^{cd}(t), \end{aligned} \quad (2.86)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} \Upsilon_{abcd}(\Delta t) &:= -\frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt^* e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t^*} \times \\ &\times \sum_{j,k} \int_0^{\infty} d\tau \left\{ \left[\delta_{bd} \sum_n S_{an}^j S_{nc}^k e^{i\omega_{cn}\tau} - S_{ac}^k S_{db}^j e^{i\omega_{ca}\tau} \right] g_{jk}(\tau) + \right. \\ &\left. + \left[\delta_{ac} \sum_n S_{dn}^k S_{nb}^j e^{i\omega_{nd}\tau} - S_{ac}^j S_{db}^k e^{i\omega_{bd}\tau} \right] g_{kj}(-\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (2.87)$$

A integral em t^* pode ser facilmente efetuada.

$$\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt^* e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t^*} = f((\omega_{ab}-\omega_{cd})\Delta t), \quad f(x) := e^{ix/2} \frac{\text{sen}(x/2)}{x/2}. \quad (2.88)$$

A função f é limitada à unidade ($|f(x)| \leq 1$). Em particular, $f(0) = 1$. A partir de $|x| \gtrsim 5$, $|f(x)| \lesssim 0,2$. Assim, escrevemos

$$\Upsilon_{abcd}(\Delta t) = -\frac{1}{\hbar^2} f((\omega_{ab}-\omega_{cd})\Delta t) \int_0^{\infty} d\tau v_{abcd}(\tau), \quad (2.89)$$

sendo

$$\begin{aligned} v_{abcd}(\tau) &:= \sum_{j,k} \left[\delta_{bd} \sum_n S_{an}^j S_{nc}^k e^{i\omega_{cn}\tau} - S_{ac}^k S_{db}^j e^{i\omega_{ca}\tau} \right] g_{jk}(\tau) + \\ &+ \left[\delta_{ac} \sum_n S_{dn}^k S_{nb}^j e^{i\omega_{nd}\tau} - S_{ac}^j S_{db}^k e^{i\omega_{bd}\tau} \right] g_{kj}(-\tau). \end{aligned} \quad (2.90)$$

Ao juntarmos os resultados (2.71), (2.76) e (2.86), a evolução dos elementos de matriz do operador de mistura parcial da partícula em (2.72) fica dada por

$$\sigma_S^{ab}(t_1) = e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sigma_S^{ab}(t) + \Delta t e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \Upsilon_{abcd}(\Delta t) \sigma_S^{cd}(t). \quad (2.91)$$

2.2 Equação mestra

Observamos que $f((\omega_{ab} - \omega_{cd})\Delta t)$ governa a intensidade do acoplamento entre $\sigma_S^{ab}(t)$ e $\sigma_S^{cd}(t)$, dependendo da sintonia entre as frequências de Bohr ω_{ab} e ω_{cd} . Para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \ll 1$, ela é máxima. Para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \gg 1$, é desprezível. E, para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \approx 1$, é intermediária.

O efeito da interação entre a partícula e o reservatório é dado pelo segundo termo do lado direito da equação (2.91). Vamos estimar a ordem de grandeza deste termo. O máximo de $\Upsilon_{abcd}(\Delta t)$ deve ser da ordem de

$$\Upsilon_{\max} \approx -\frac{1}{\hbar^2} f(0) \int_0^\infty d\tau v_{\max}(0) \theta(\tau_c - \tau) = -\frac{\tau_c \vartheta^2}{\hbar^2}, \quad (2.92)$$

onde usamos o fato de $g_{jk}(\tau > \tau_c) \approx 0$ e definimos $\vartheta^2 := v_{\max}(0)$. Portanto, enquanto o primeiro termo do lado direito de (2.91) tem ordem de grandeza $O(1)$, o segundo tem ordem $O\left(\frac{\vartheta^2 \tau_c \Delta t}{\hbar^2}\right)$.

Agora podemos estimar também o tempo T_S de evolução não-homogênea dos elementos de matriz da partícula. Vemos que

$$T_S = \frac{1}{|\Upsilon_{\max}|} \approx \frac{\hbar^2}{\tau_c \vartheta^2}. \quad (2.93)$$

A condição de acoplamento fraco entre a partícula e o reservatório (análogo ao regime de colisões fracas do movimento browniano) é evidente,

$$\frac{\vartheta}{\hbar} \tau_c \ll 1. \quad (2.94)$$

Interpretamos o movimento não-homogêneo de $\sigma_S^{ab}(t)$ como caracterizado pela frequência ϑ/\hbar e largura espectral $1/T_S$. Da condição de acoplamento fraco, constatamos que a largura espectral é relativamente pequena, pois

$$\frac{1}{T_S} \approx \frac{\vartheta}{\hbar} \frac{\vartheta \tau_c}{\hbar} \ll \frac{\vartheta}{\hbar}. \quad (2.95)$$

E mais,

$$\frac{\tau_c}{T_S} \approx \frac{\vartheta^2 \tau_c^2}{\hbar^2} \ll 1^2 \quad \implies \quad \tau_c \ll T_S. \quad (2.96)$$

Ao denotarmos a magnitude desse termo como $O\left(\frac{\vartheta^2 \tau_c \Delta t}{\hbar^2}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right)$, vemos que $\Delta t/T_S$ é um dos parâmetros a caracterizar a expansão perturbativa.

Lembramos que o resultado (2.91) é uma aproximação supostamente válida se $\tau_c \ll \Delta t \ll T_S \ll T_{\mathcal{R}}$. A equação mestra será obtida como uma versão local (instantânea) de (2.91). Entretanto, ainda não justificamos o descarte dos demais termos da equação (2.69). Para tanto, precisamos comparar suas ordens de grandeza com a do termo não-homogêneo da equação (2.91).

2.2.2 Justificativa da expansão perturbativa

O objetivo nesta seção é estipularmos a magnitude de cada termo rejeitado na expansão perturbativa da evolução do operador de mistura da partícula.

3° termo: quadrático na interação e não fatorável

O traço parcial em \mathcal{R} do terceiro termo no lado direito de (2.69) é

$$-\frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)]] \right). \quad (2.97)$$

Este termo dá a dependência, em segunda ordem na interação, do estado da partícula no instante t_1 em relação à correlação do estado de mistura do sistema total (partícula+reservatório) no instante anterior t . Para estimá-lo precisamos encontrar uma expressão para $\tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)$.

Sabemos que

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}} + \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t) \quad (2.98)$$

e

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')]. \quad (2.99)$$

Da última equação, achamos

$$\tilde{\sigma}_S(t) = \tilde{\sigma}_S(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t; [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')] \right). \quad (2.100)$$

Logo, ao substituirmos (2.100) em (2.99), temos

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\sigma}_S(t_0) \otimes \sigma_{\mathcal{R}} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t; [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')] \right) \otimes \sigma_{\mathcal{R}} + \tilde{\rho}_{\text{correl}}(t). \quad (2.101)$$

Ao igualarmos as equações (2.99) e (2.101) e usarmos $\tilde{\rho}(t_0) = \tilde{\sigma}_S(t_0) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}$ encontramos a expressão desejada; a saber,

$$\tilde{\rho}_{\text{correl}}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t; [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')] \right) \otimes \sigma_{\mathcal{R}} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')]. \quad (2.102)$$

Vemos que $\tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)$ não possui nenhuma parcela independente da interação em instantes anteriores. Assim, constatamos que o termo (2.97) é na verdade de terceira ordem na interação. Logo adiante, veremos porque termos da expansão de ordens superiores à quadrática na interação são insignificantes.

Concluimos que a correlação entre a partícula e o reservatório num dado instante ($\tilde{\rho}_{\text{correl}}(t)$) contribui desprezivelmente para o estado posterior da partícula ($\tilde{\sigma}_S(t + \Delta t)$). Somente a parte fatorável do operador de mistura no instante presente ($\tilde{\sigma}_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}$) contribui consideravelmente. A ideia é que a correlação original desaparece depois de um tempo τ_c e colabora pouco para a

evolução de $\tilde{\sigma}_s(t)$ durante o intervalo $[t, t + \Delta t]$, pois $\tau_c \ll \Delta t$. Porém, novas correlações surgem no decorrer desse intervalo e são elas que mantêm $\tilde{\sigma}_s(t)$ evoluindo.

4° termo: linear na interação e fatorável

O traço parcial em \mathcal{R} do quarto termo no lado direito de (2.69) é

$$-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t_1} dt' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), \tilde{\sigma}_s(t_0) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}] \right) = \frac{i}{\hbar} \sum_j \int_t^{t_1} dt' [\tilde{S}_j(t'), \tilde{\sigma}_s(t)] \langle R_j \rangle, \quad (2.103)$$

onde usamos o resultado previamente obtido (2.43). Como vimos, através de um deslocamento do zero do potencial, sempre podemos escolher trabalhar com os observáveis R_j definidos com valores esperados nulos ($\langle R_j \rangle = 0$). Por isso, o termo linear na interação pode ser tomado como inexistente.

5° termo: quadrático na interação e fatorável

O traço parcial em \mathcal{R} do quinto termo no lado direito de (2.69) é

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\hbar^2} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), \tilde{\sigma}_s(t_0) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}]] \right) = \\ & = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 \left\{ \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{S}_k(t'_0) \tilde{\sigma}_s(t_0) - \tilde{S}_k(t'_0) \tilde{\sigma}_s(t_0) \tilde{S}_j(t') \right] g_{jk}(\tau) - \right. \\ & \quad \left. - \left[\tilde{S}_j(t') \tilde{\sigma}_s(t_0) \tilde{S}_k(t'_0) - \tilde{\sigma}_s(t_0) \tilde{S}_k(t'_0) \tilde{S}_j(t') \right] g_{kj}(-\tau) \right\}. \quad (2.104) \end{aligned}$$

À esquerda na figura 2.2, vemos a região de integração segundo as variáveis originais t' e t'' . Ela corresponde à área $(t - t_0)\Delta t$ do retângulo no quadrante inferior. A fina faixa ao longo da diagonal no quadrante superior é o suporte das funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{kj}(-\tau)$. Somente a interseção dessas duas regiões contribui apreciavelmente na integração. À ela, corresponde o pequeno triângulo de área τ_c^2 , mostrado em azul.

Para tirarmos proveito do fato de $g_{jk}(\tau)$ esvaecer rapidamente para $\tau > \tau_c$, primeiramente, nos certificamos de considerar os limites de integração em t' de forma a termos $t_1 - t = \Delta t \gg \tau_c$. Em seguida, realizamos uma mudança de variáveis de t' e t'_0 para

$$\tau := t' - t'_0 \quad \text{e} \quad t^* := t' - t. \quad (2.105)$$

Os valores extremos de τ no domínio de integração são $\tau_{\min} = t - t = 0$ e $\tau_{\max} = t_1 - t_0$. Os extremos de t^* (para τ mantido fixo) são $t^*_{\min} = \tau$ e $t^*_{\max} = \Delta t$.

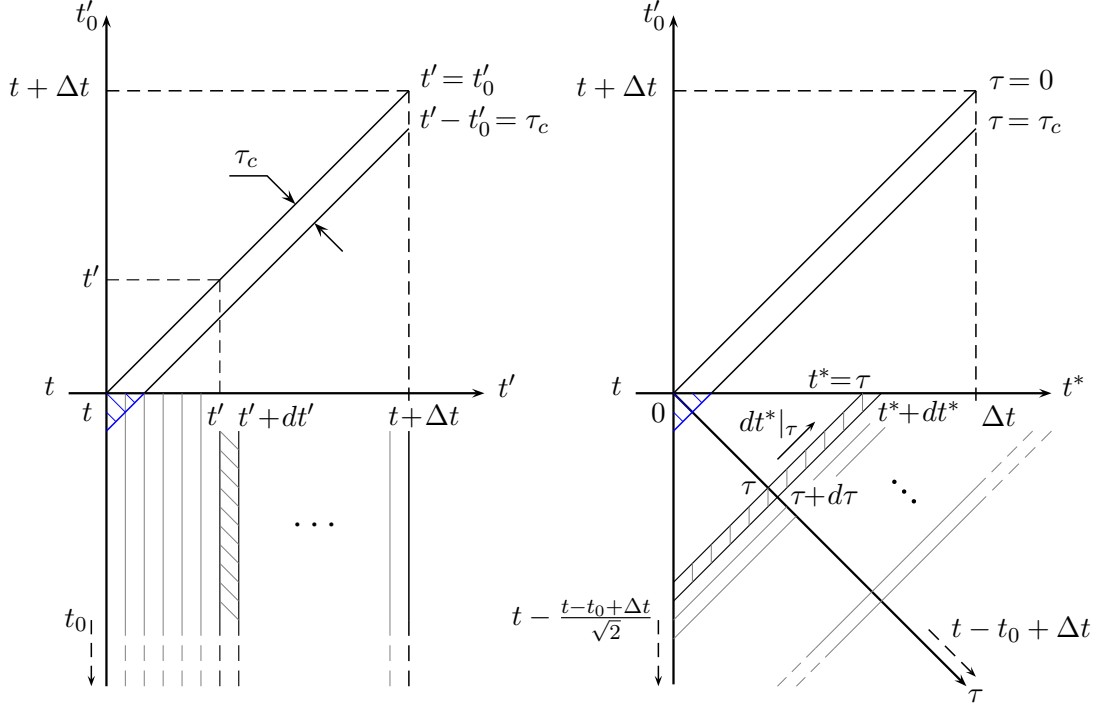


FIGURA 2.2: À esquerda, o domínio de integração sobre t' e t'_0 no quadrante inferior do gráfico. Devido às funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{kj}(-\tau)$ do integrando, somente o pequeno triângulo em azul de área τ_c^2 contribui. À direita, a mudança de variáveis para τ e t^* amplia o domínio, mas o valor da integral é o mesmo.

Com as novas variáveis, podemos ainda reescrever a integral na forma

$$\int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t'} dt'' = \int_0^{\Delta t} d\tau \int_\tau^{\Delta t} dt^* |_{\tau=\text{cte}}. \quad (2.106)$$

O domínio de integração é ampliado, como vemos no quadrante inferior do gráfico à direita na figura 2.2. No entanto, o valor da integral não é alterado.

Mas, por que este termo quadrático foi descartado frente ao também quadrático (2.77)? A ordem de grandeza desses termos são proporcionais às áreas de interseção dos domínios de integração com o suporte das funções $g_{jk}(\tau)$. A magnitude do termo (2.77) é $O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right)$. Em contrapartida, a do termo (2.104) é $O\left(\frac{\partial^2 \tau_c^2}{\hbar^2}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t}\right)$. Uma vez que, por construção, o intervalo Δt satisfaz à condição $\tau_c \ll \Delta t \ll T_S$, é justificável abandonarmos o termo (2.104) na expansão perturbativa para a evolução temporal de $\tilde{\sigma}_S(t)$. Observamos que $\tau_c/\Delta t$ é o segundo parâmetro a caracterizar a expansão perturbativa.

6° termo: cúbico na interação

O traço parcial em \mathcal{R} do sexto termo no lado direito de (2.69) é

$$\begin{aligned} & \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \int_t^{t''} dt''' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), [\tilde{V}(t'''), \tilde{\rho}(t''')]]] \right) = \\ & = \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_t^{t'} dt'' \int_t^{t''} dt''' \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), [\tilde{V}(t'''), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}]]] \right) + O(\tilde{V}^4/\hbar^4), \end{aligned} \quad (2.107)$$

sendo que iteramos recursivamente mais uma vez para destacar a ordem mais relevante. O integrando do termo cúbico envolve produtos triplos de observáveis do reservatório do tipo $\tilde{R}_j(t')\tilde{R}_k(t'')\tilde{R}_l(t''')$. Analogamente ao que acontece para os termos quadráticos, o volume significativo para a integração deve corresponder à região domínio onde os três instantes, t' , t'' e t''' , estão próximos entre si por τ_c . Assim, a magnitude desse termo é $O\left(\frac{\vartheta^3 \tau_c^2 \Delta t}{\hbar^3}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\vartheta \tau_c}{\hbar}\right)$. Mas, pela hipótese de acoplamento fraco entre a partícula e o reservatório, devemos ter $\vartheta \tau_c/\hbar \ll 1$. Ao compararmos a ordem de grandeza do termo cúbico (2.108) com a do termo quadrático dominante (2.77), constatamos que

$$O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right) \gg O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\vartheta \tau_c}{\hbar}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right).$$

Concluimos ainda que o terceiro parâmetro a caracterizar a expansão perturbativa é $\sqrt{\tau_c/T_S}$.

7° termo: cúbico na interação

O traço parcial em \mathcal{R} do sétimo termo no lado direito de (2.69) é

$$\begin{aligned} & \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 \int_{t_0}^{t'_0} dt''_0 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), [\tilde{V}(t''_0), \tilde{\rho}(t''_0)]]] \right) = \\ & = \frac{i}{\hbar^3} \int_t^{t_1} dt' \int_{t_0}^t dt'_0 \int_{t_0}^{t'_0} dt''_0 \tilde{\text{tr}}_{\mathcal{R}} \left(t_1; [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t'_0), [\tilde{V}(t''_0), \tilde{\sigma}_S(t) \otimes \sigma_{\mathcal{R}}]]] \right) + O(\tilde{V}^4/\hbar^4). \end{aligned} \quad (2.108)$$

Novamente aqui iteramos recursivamente mais uma vez para enfatizar a ordem mais relevante. Este termo cúbico está para o anterior (2.108), assim como o termo quadrático (2.104) está para o dominante (2.77). O volume de integração significativo neste termo é de ordem τ_c^3 . Assim, sua magnitude é $O\left(\frac{\vartheta^3 \tau_c^3}{\hbar^3}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t} \frac{\vartheta \tau_c}{\hbar}\right) \approx O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t} \sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right)$. Claramente, este termo pode ser desprezado frente ao termo quadrático dominante (2.77), e até mesmo ao cúbico (2.108).

2.2.3 Evolução granular da partícula

Vimos até agora que um sistema partícula-reservatório em regime de “colisões fracas” manifesta três escalas de tempo naturais e bem distintas: $\tau_c \ll T_S \ll T_{\mathcal{R}}$. Vimos também que, sob a dupla

condição perturbativa $\tau_c \ll \Delta t \ll T_S$, podemos descrever a evolução dos elementos de matriz $\sigma_S^{ab}(t)$ do operador de mistura da partícula, a intervalos de tempo Δt , pela equação (2.91):

$$\sigma_S^{ab}(t + \Delta t) = \overbrace{e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sigma_S^{ab}(t)}^{O(1)} + \overbrace{\Delta t e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \Upsilon_{abcd}(\Delta t) \sigma_S^{cd}(t)}^{O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right)} + O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t}\right) + O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right), \quad (2.109)$$

com

$$\Upsilon_{abcd}(\Delta t) = -\frac{1}{\hbar^2} f((\omega_{ab} - \omega_{cd})\Delta t) \int_0^\infty d\tau v_{abcd}(\tau) \quad (2.110)$$

e

$$v_{abcd}(\tau) = \sum_{j,k} \left[\delta_{bd} \sum_n S_{an}^j S_{nc}^k e^{i\omega_{cn}\tau} - S_{ac}^k S_{db}^j e^{i\omega_{ca}\tau} \right] g_{jk}(\tau) + \left[\delta_{ac} \sum_n S_{dn}^k S_{nb}^j e^{i\omega_{nd}\tau} - S_{ac}^j S_{db}^k e^{i\omega_{bd}\tau} \right] g_{kj}(-\tau). \quad (2.111)$$

A equação (2.109) não é local (instantânea) e depende complicadamente do intervalo de tempo Δt . A primeira vista, se quiséssemos descrever o movimento da partícula ao longo de um intervalo $t_f - t_i \approx T_S$, com relativo grau de detalhe, a sucessivos intervalos granulares Δt , seríamos forçados a resolver o sistema de equações não-lineares acopladas da sequência:

$$\sigma_S^{ab}(t_i) \rightarrow \sigma_S^{ab}(t_1 = t_i + \Delta t) \rightarrow \sigma_S^{ab}(t_2 = t_1 + \Delta t) \rightarrow \dots \rightarrow \sigma_S^{ab}(t_f).$$

Sem dúvida, um problema formidável. Não obstante, a equação mestra nos dará uma maneira mais simples de resolvê-lo.

Validade estendida da expansão perturbativa

Ao observarmos atentamente as consecutivas ordens de grandeza dos termos à direita em (2.109), comprovamos que a expansão perturbativa para $\sigma_S^{ab}(t + \Delta t)$ permanece válida por tempos muito mais longos que o suposto — da ordem de alguns T_S , ou seja, para $\Delta t \approx T_S$.

$$\sigma_S^{ab}(t + \Delta t) = \overbrace{e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sigma_S^{ab}(t)}^{O(1)} + \overbrace{\Delta t e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d} \Upsilon_{abcd}(\Delta t) \sigma_S^{cd}(t)}^{O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \approx 1\right)} + O\left(\sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right), \quad (2.112)$$

Contudo, a expressão (2.112) para $\sigma_S^{ab}(t + \Delta t)$ representa uma perda considerável na qualidade do resultado perturbativo. Isto fica patente pela raiz quadrada na magnitude do termo descartado. Sem embargo, existe uma forma de encontrarmos uma solução melhor para $\sigma_S^{ab}(t)$, válida no intervalo $t_f - t_i \approx T_S$.

Aproximação secular

Retornamos à equação (2.109). Ela revela que, além das três escalas de tempo já discutidas ($\tau_c \ll T_S \ll T_R$), há mais duas escalas naturais envolvidas no movimento de $\sigma_S^{ab}(t)$, a saber, $2\pi/|\omega_{ab}|$ e $2\pi/|\omega_{ab} - \omega_{cd}|$. Como vimos, $f((\omega_{ab} - \omega_{cd})\Delta t)$ governa a intensidade do acoplamento entre $\sigma_S^{ab}(t)$ e $\sigma_S^{cd}(t)$, dependendo da sintonia entre as frequências de Bohr ω_{ab} e ω_{cd} . Para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \ll 1$, ela é máxima. Para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \approx 1$, é intermediária. E, para $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \gg 1$, é desprezível.

No longo prazo, quando $\Delta t \approx T_S$ e a equação (2.109) transforma-se em (2.112), constatamos que somente as parcelas nas quais

$$|\omega_{ab} - \omega_{cd}|T_S \lesssim 1 \quad (2.113)$$

contribuem apreciavelmente para o somatório $\sum_{c,d}$. As parcelas que satisfazem esta condição são chamadas seculares. Na equação (2.109), correspondem àquelas em que $|\omega_{ab} - \omega_{cd}|\Delta t \ll 1$, pois $\Delta t \ll T_S$. Vale ainda chamar a atenção para os casos particulares $|\omega_{ab} - \omega_{cc}|T_S = |\omega_{ab}|T_S \lesssim 1$. A condição secular é satisfeita para frequências de Bohr bem baixas ou por pares razoavelmente degenerados.

Na aproximação secular, a equação (2.109) toma a forma

$$\sigma_S^{ab}(t + \Delta t) = \overbrace{e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sigma_S^{ab}(t)}^{O(1)} + \overbrace{\Delta t e^{-i\omega_{ab}\Delta t} \sum_{c,d}^{\text{sec}} \Upsilon_{abcd} \sigma_S^{cd}(t)}^{O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right)} + O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t}\right) + O\left(\frac{\Delta t}{T_S} \sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right), \quad (2.114)$$

com

$$\Upsilon_{abcd} := -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau v_{abcd}(\tau). \quad (2.115)$$

Note que a dependência temporal de Υ_{abcd} desapareceu e o somatório agora restringe-se às parcelas seculares. Portanto, se o lapso entre duas observações sobre a partícula for longo ($t_f - t_i \approx T_S$), não há erro significativo entre as previsões de (2.109) e (2.114).

Equação mestra

A fim de encontrarmos uma expressão para a evolução de $\sigma_S^{ab}(t)$ realmente útil analiticamente, precisamos transformar (2.114) em uma equação diferencial. Porém, a condição de validade, $\tau_c \ll \Delta t$, de (2.114) limita por baixo o intervalo Δt . Por isso, devemos fazê-lo com cuidado.

Primeiramente, necessitamos fazer a exigência auxiliar $|\omega_{ab}|\Delta t \ll 1$. Ela implica a condição subsidiária

$$|\omega_{ab}|\tau_c \ll 1. \quad (2.116)$$

Feito isso, o lado direito da equação (2.114) mostra-se uma soma de parcelas de ordens:

$$\left[O(1) + O(|\omega_{ab}|\Delta t) + O(|\omega_{ab}|^2\Delta t^2) + \dots \right] + O\left(\frac{\Delta t}{T_S}\right) \left[O(1) + O(|\omega_{ab}|\Delta t) + \dots \right].$$

Para podermos truncar a série na parcela almejada é mister impormos a condição auxiliar adicional

$$\frac{\Delta t}{T_S} \gg |\omega_{ab}|^2\Delta t^2. \quad (2.117)$$

As duas condições auxiliares autorizam-nos escrever a equação (2.114) como

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_S^{ab}(t + \Delta t) - \sigma_S^{ab}(t)}{\Delta t} &= \overbrace{-i\omega_{ab} \sigma_S^{ab}(t)}^{O(|\omega_{ab}|)} + \overbrace{\sum_{c,d}^{\text{sec}} \Upsilon_{abcd} \sigma_S^{cd}(t)}^{O\left(\frac{1}{T_S}\right)} + \\ &+ O(|\omega_{ab}|^2\Delta t) + O\left(\frac{1}{T_S} \frac{\tau_c}{\Delta t}\right) + O\left(\frac{1}{T_S} \sqrt{\frac{\tau_c}{T_S}}\right). \end{aligned} \quad (2.118)$$

Vemos que a complicada dependência em relação a Δt de (2.114) virou linear em (2.118).

A essa altura, para chegarmos à equação mestra falta apenas substituímos a taxa de variação de $\sigma_S^{ab}(t)$ no lado esquerdo de (2.118) pela derivada temporal. Entretanto, devemos ter cautela. O erro introduzido é da ordem da derivada segunda de $\sigma_S^{ab}(t)$ vezes o intervalo finito; ou melhor, $\ddot{\sigma}_S^{ab}(t)\Delta t/2$. Uma vez que a equação (2.118) acabará por transformar-se em uma equação diferencial linear (com um termo homogêneo e outro não-homogêneo), sabemos que sua solução será constituída exclusivamente por exponenciais. A solução da homogênea terá frequência ω_{ab} . Já uma solução particular tipicamente decairá com a constante $1/T_S$.

Uma segunda condição subsidiária é necessária para estimarmos o erro introduzido. Vamos supor que o sistema satisfaça à condição

$$|\omega_{ab}|T_S \gg 1. \quad (2.119)$$

Então, a ordem de grandeza dominante do erro advém da solução da homogênea, ou seja, $O(|\omega_{ab}|^2\Delta t)$. Como vemos na equação (2.118), a magnitude desse erro não é maior do que o já estimado antes da substituição da taxa discreta pela derivada.

Concluimos, finalmente, que a equação mestra da evolução dos elementos de matriz do operador de mistura parcial da partícula é

$$\frac{d}{dt}\sigma_S^{ab}(t) = -i\omega_{ab} \sigma_S^{ab}(t) + \sum_{c,d}^{\text{sec}} \Upsilon_{abcd} \sigma_S^{cd}(t), \quad (2.120)$$

onde, por clareza, rerepresentamos as definições (2.115), (2.111) e (2.55):

$$\Upsilon_{abcd} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau v_{abcd}(\tau) \quad (2.121)$$

sendo

$$v_{abcd}(\tau) = \sum_{j,k} \left[\delta_{bd} \sum_n S_{an}^j S_{nc}^k e^{i\omega_{cn}\tau} - S_{ac}^k S_{db}^j e^{i\omega_{ca}\tau} \right] g_{jk}(\tau) + \left[\delta_{ac} \sum_n S_{dn}^k S_{nb}^j e^{i\omega_{nd}\tau} - S_{ac}^j S_{db}^k e^{i\omega_{bd}\tau} \right] g_{kj}(-\tau) \quad (2.122)$$

e

$$g_{jk}(\tau) = \sum_{\mu,\nu} p_\mu R_{\mu\nu}^j R_{\mu\nu}^{k*} e^{i\omega_{\mu\nu}\tau}. \quad (2.123)$$

Ao combinarmos a condição de validade da expansão perturbativa $\tau_c \ll \Delta t$ com a condição auxiliar (2.117), obtemos

$$\frac{1}{T_S} \gg |\omega_{ab}|^2 \tau_c. \quad (2.124)$$

Esta condição juntamente com $|\omega_{ab}| \tau_c \ll 1$ e $|\omega_{ab}| T_S \gg 1$ determinam a aplicabilidade da equação mestra.

A equação mestra desenvolvida é um resultado perturbativo de segunda ordem. Apesar disso, descreve bem a evolução da partícula por intervalos de tempo da ordem de alguns T_S , quer dizer, $\tau_c \ll t_f - t_i \lesssim T_S$. É notável que um resultado perturbativo, derivado sob o requisito $\Delta t \ll T_S$, se sustente por intervalos muito mais longos. Esta inesperada propriedade não é exclusiva da situação em questão. É conhecido, por exemplo, que cálculos perturbativos de deslocamentos de níveis conduzem a expressões não-perturbativas (no sentido estendido) para as amplitudes de transição ([77], cap. III). Não por acaso, justamente, o formalismo da equação mestra fornece como bônus os deslocamentos dos níveis energéticos e as taxas de transição do sistema pequeno, provocados pelo acoplamento com o reservatório.

2.3 Populações e coerências

Segundo equação mestra, as populações e coerências da partícula seguem evoluções separadas. Dada a condição subsidiária $|\omega_{ab}| T_S \gg 1$, vemos que o somatório em (2.120) é constituído possivelmente por apenas dois tipos de parcelas seculares:

- i) Para uma população, temos $|\omega_{aa} - \omega_{cc}| T_S \lesssim 1 \Rightarrow 0 \lesssim 1$. Logo, a equação mestra acopla a população $\sigma_S^{aa}(t)$ a todas as demais populações $\sigma_S^{cc}(t)$, porém, a nenhuma coerência.
- ii) Para uma coerência, temos $|\omega_{ab} - \omega_{cd}| T_S \lesssim 1 \Rightarrow |\omega_{ab} - \omega_{cd}| \lesssim 1/T_S$. Ou seja, as únicas coerências a acoplarem-se com a coerência $\sigma_S^{ab}(t)$ são as degeneradas — aquelas cujas frequências de Bohr são distintas de ω_{ab} por menos de $1/T_S$. Isto inclui a própria coerência $\sigma_S^{ab}(t)$. Nenhuma população contribui para a evolução de uma coerência.

Os efeitos combinados das populações e coerências só se manifestam sobre a evolução dos valores esperados dos observáveis da partícula ($\langle \mathcal{O}_S \rangle(t) = \text{tr}(\sigma_S(t) \mathcal{O}_S)$).

2.3.1 Populações: taxas de transição e potência trocada

As populações $\sigma_S^{aa}(t)$ em cada autoestado de energia $|a\rangle$ do subsistema \mathcal{S} apresentam frequência de evolução livre nula ($\omega_{aa} = 0$). Ademais, como dito, só acoplam-se a outras populações. Assim, a equação mestra da evolução de $\sigma_S^{aa}(t)$ tem a forma

$$\frac{d}{dt} \sigma_S^{aa}(t) = \sum_c \Upsilon_{aacc} \sigma_S^{cc}(t). \quad (2.125)$$

Consideremos inicialmente as parcelas do somatório em que $a \neq c$. As deltas de Kronecker δ_{bd} e δ_{ac} na expressão (2.122), no caso, são sempre zero. Visto que $g_{kj}(-\tau) = g_{jk}^*(\tau)$, a partir de (2.121), (2.122) e (2.123), temos

$$\begin{aligned} \Upsilon_{aacc} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_0^\infty d\tau g_{jk}(\tau) S_{ac}^k S_{ca}^j e^{i\omega_{ca}\tau} + \text{c.c.} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_{j,k} S_{ca}^j R_{\mu\nu}^j S_{ac}^k R_{\nu\mu}^k \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{\mu\nu} + \omega_{ca})\tau} + \text{c.c.} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \langle c, \mu | V | a, \nu \rangle \langle a, \nu | V | a, \mu \rangle \int_{-\infty}^\infty d\tau e^{i(\omega_{\mu\nu} + \omega_{ca})\tau}. \end{aligned} \quad (2.126)$$

A integral em τ fornece $2\pi\delta(\omega_{\mu\nu} + \omega_{ca}) = 2\pi\hbar\delta(E_\mu + E_c - E_\nu - E_a)$. Deste modo, definimos a taxa de probabilidade do subsistema \mathcal{S} sofrer uma transição do estado $|c\rangle$ para o $|a\rangle$ como

$$\Gamma_{c \rightarrow a} := \Upsilon_{aacc} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu |\langle a, \nu | V | c, \mu \rangle|^2 \delta(E_\mu + E_c - E_\nu - E_a). \quad (2.127)$$

De fato, (2.127) é a soma das probabilidades de transição $|c, \mu\rangle \rightarrow |a, \nu\rangle$ do sistema total $\mathcal{S} + \mathcal{R}$ sobre todos os estados iniciais $|\mu\rangle$ do reservatório, ponderados pelo peso p_μ , e sobre todos os estados finais $|\nu\rangle$ do reservatório. A delta de Dirac assegura a conservação de energia nas transições. A quantidade $\Gamma_{c \rightarrow a}$ está em acordo com a regra de ouro de Fermi.

Voltemos nossa atenção agora para a parcela de (2.125) em que $a = c$.

$$\begin{aligned} \Upsilon_{aaaa} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_0^\infty d\tau g_{jk}(\tau) \left[\sum_n S_{an}^j S_{na}^k e^{i\omega_{an}\tau} - S_{aa}^k S_{aa}^j \right] + \text{c.c.} \\ &= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_{n \neq a} |\langle n, \nu | V | a, \mu \rangle|^2 \delta(\omega_{\mu\nu} + \omega_{an}) \\ &= -\sum_{n \neq a} \Gamma_{a \rightarrow n}. \end{aligned} \quad (2.128)$$

Ao juntarmos (2.127) e (2.128) em (2.125), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\sigma_S^{aa}(t) &= \Upsilon_{aaaa}\sigma_S^{aa}(t) + \sum_{c \neq a} \Upsilon_{aacc}\sigma_S^{cc}(t) \\ &= -\sigma_S^{aa}(t) \sum_{n \neq a} \Gamma_{a \rightarrow n} + \sum_{c \neq a} \Gamma_{c \rightarrow a} \sigma_S^{cc}(t). \end{aligned} \quad (2.129)$$

Logo,

$$\frac{d}{dt}\sigma_S^{aa}(t) = \sum_{c \neq a} \left[\Gamma_{c \rightarrow a} \sigma_S^{cc}(t) - \Gamma_{a \rightarrow c} \sigma_S^{aa}(t) \right]. \quad (2.130)$$

A equação mestra da evolução das populações do subsistema \mathcal{S} é uma equação de balanço. A população no nível a diminui com as transições $a \rightarrow c$. Estas são tão mais frequentes quanto maior for a população em a . Simultaneamente, a população em a aumenta com as transições $c \rightarrow a$. Quanto maior forem as populações fora de a , mais frequentes são as transições para a .

A equação (2.130) pode ser usada para o cálculo da potência trocada entre o subsistema \mathcal{S} e o reservatório que acompanha as variações da probabilidade de encontramos \mathcal{S} no autoestado $|a\rangle$ (população em a). A expectativa de energia da população em a é o valor esperado do hamiltoniano não-perturbado de \mathcal{S} vezes o projetor no autoestado $|a\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle H_S \rangle_a(t) &:= \text{tr}(|a\rangle\langle a| H_S \sigma_S(t)) = \sum_{b,c} \langle b|a\rangle \langle a| H_S |c\rangle \langle c| \sigma_S(t) |b\rangle \\ &= E_a \sigma_S^{aa}(t). \end{aligned} \quad (2.131)$$

A potência percentual instantânea do estado $|a\rangle$ por partícula (subsistema \mathcal{S}) é dada por

$$\frac{d}{dt}\langle H_S \rangle_a(t) = \text{tr}(|a\rangle\langle a| H_S \dot{\sigma}_S(t)) = E_a \dot{\sigma}_S^{aa}(t). \quad (2.132)$$

Obviamente, a potência total instantânea por partícula trocada com o reservatório é

$$\frac{d}{dt}\langle H_S \rangle(t) = \text{tr}(H_S \dot{\sigma}_S(t)) = \sum_a E_a \dot{\sigma}_S^{aa}(t). \quad (2.133)$$

Ao usarmos (2.130), podemos reescrever (2.133) na forma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle H_S \rangle(t) &= \sum_a E_a \dot{\sigma}_S^{aa}(t) = \sum_a \left[\sum_{b \neq a} E_a \Gamma_{b \rightarrow a} \sigma_S^{bb}(t) - \sum_{b \neq a} E_a \Gamma_{a \rightarrow b} \sigma_S^{aa}(t) \right] \\ &= \sum_b \sum_{a \neq b} E_b \Gamma_{a \rightarrow b} \sigma_S^{aa}(t) - \sum_a \sum_{b \neq a} E_a \Gamma_{a \rightarrow b} \sigma_S^{aa}(t) \\ &= \sum_a \sum_b (E_b - E_a) \Gamma_{a \rightarrow b} \sigma_S^{aa}(t). \end{aligned} \quad (2.134)$$

É interessante definirmos a potência nominal do estado $|a\rangle$ por partícula:

$$\dot{Q}_a := \sum_b (E_b - E_a) \Gamma_{a \rightarrow b} = \sum_b \hbar \omega_{ba} \Gamma_{a \rightarrow b}. \quad (2.135)$$

Por (2.134), observamos que a potência nominal do estado $|a\rangle$ equivale a potência instatânea total da partícula no estado inicial $\sigma_S(t_0) = |a\rangle\langle a|$.

2.3.2 Coerências: deslocamento de níveis

Por simplicidade, vamos ignorar inicialmente quaisquer frequências de Bohr ω_{cd} degeneradas de ω_{ab} , quer dizer, aquelas em que $|\omega_{ab} - \omega_{cd}| \lesssim 1/T_S$. Assim, por (2.120), a equação mestra da evolução da coerência $\sigma_S^{ab}(t)$ ($a \neq b$) assume a forma

$$\frac{d}{dt} \sigma_S^{ab}(t) = -i\omega_{ab} \sigma_S^{ab}(t) + \Upsilon_{abab} \sigma_S^{ab}(t). \quad (2.136)$$

Em razão de termos desprezados as coerências degeneradas, $\sigma_S^{ab}(t)$ só se acopla a si própria.

A partir de (2.121) e (2.122), podemos escrever $\Upsilon_{abab} = \Upsilon_{abab}^{(1)} + \Upsilon_{abab}^{(2)}$, sendo

$$\begin{aligned} \Upsilon_{abab}^{(1)} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_0^\infty d\tau \left[g_{jk}(\tau) S_{aa}^k S_{bb}^j + g_{kj}(-\tau) S_{aa}^j S_{bb}^k \right] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \langle b, \mu | V | b, \nu \rangle \langle a, \nu | V | a, \mu \rangle \delta(\omega_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (2.137)$$

e

$$\begin{aligned} \Upsilon_{abab}^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \int_0^\infty d\tau \left[g_{jk}(\tau) \sum_n S_{an}^j S_{na}^k e^{i\omega_{an}\tau} + g_{kj}(-\tau) \sum_n S_{bn}^k S_{nb}^j e^{i\omega_{nb}\tau} \right] \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_n \left[|\langle a, \mu | V | n, \nu \rangle|^2 \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{\mu\nu} - \omega_{na})\tau} \right] - \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_n \left[|\langle b, \mu | V | n, \nu \rangle|^2 \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega_{\mu\nu} - \omega_{nb})\tau} \right]. \end{aligned} \quad (2.138)$$

Por conveniência, definimos $\Gamma_{ab}^{\text{ad.}} := -\Upsilon_{abab}^{(1)}$. Usamos também a relação (Veja apêndice A.)

$$\int_0^\infty d\tau e^{i(\omega - \omega' + i\epsilon)\tau} = \pi \delta(\omega - \omega') + i \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'}, \quad (2.139)$$

onde \mathcal{P} indica valor principal de Cauchy, para escrever $\Upsilon_{abab}^{(2)} = -\Gamma_a^{\text{nad.}} - i\Delta_a - \Gamma_b^{\text{nad.}} + i\Delta_b$ sendo que

$$\Delta_c := \frac{1}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_n |\langle c, \mu | V | n, \nu \rangle|^2 \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} - \omega_{nc}}, \quad (2.140)$$

$$\Gamma_c^{\text{nad.}} := \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_\mu p_\mu \sum_\nu \sum_n |\langle c, \mu | V | n, \nu \rangle|^2 \delta(\omega_{\mu\nu} - \omega_{nc}) = \frac{1}{2} \sum_n \Gamma_{c \rightarrow n}. \quad (2.141)$$

Os significados dos sobrescritos ad. e nad. serão explicados um pouco mais adiante. Definimos ainda $\Delta_{ab} := \Delta_a - \Delta_b$ e $\Gamma_{ab} := \Gamma_{ab}^{\text{ad.}} + \Gamma_a^{\text{nad.}} + \Gamma_b^{\text{nad.}}$, de modo a termos

$$\Upsilon_{abab} = \Upsilon_{abab}^{(1)} + \Upsilon_{abab}^{(2)} = -i\Delta_{ab} - \Gamma_{ab}. \quad (2.142)$$

Portanto, a equação mestra (2.136) da coerência $\sigma_S^{ab}(t)$ pode ser reexpressa como

$$\frac{d}{dt}\sigma_S^{ab}(t) = -i(\omega_{ab} + \Delta_{ab})\sigma_S^{ab}(t) - \Gamma_{ab}\sigma_S^{ab}(t), \quad a \neq b. \quad (2.143)$$

A solução de (2.143) é

$$\sigma_S^{ab}(t) = \sigma_S^{ab}(t_0) e^{-\Gamma_{ab}(t-t_0)} e^{-i(\omega_{ab} + \Delta_{ab})(t-t_0)}. \quad (2.144)$$

Constatamos que a frequência de oscilação livre, ω_{ab} , da coerência da partícula é deslocada de Δ_{ab} , devido à interação com o reservatório. Além disso, a coerência é amortecida exponencialmente no intervalo de tempo $1/\Gamma_{ab}$.

A quantidade $\hbar\Delta_{ab}$ é um desvio de energia de segunda ordem na interação de \mathcal{S} com \mathcal{R} . De fato, $\hbar\Delta_a$ é a média no reservatório, ponderada pelas probabilidades de ocupação nos níveis μ do reservatório, dos deslocamentos da energia dos estados $|a, \mu\rangle$ do sistema total $\mathcal{S} + \mathcal{R}$. Logo, $\hbar\Delta_a$ é o deslocamento médio do nível a de \mathcal{S} e $\hbar\Delta_{ab}$ é o desvio médio da energia de Bohr entre os níveis a e b .

A constante de amortecimento é composta de duas parcelas. A parcela $\Gamma_{ab}^{\text{ad.}}$ é adiabática, porque decorre de transições do sistema total $\mathcal{S} + \mathcal{R}$ causadas pela interação nas quais o subsistema \mathcal{S} não muda de estado. Apenas o reservatório sofre transições do estado $|\mu\rangle$ para outro $|\nu\rangle$ de mesma energia não-perturbada. Já a parcela $\Gamma_a^{\text{nad.}} + \Gamma_b^{\text{nad.}}$ é não-adiabática, pois é caracterizada por transições energéticas de \mathcal{S} .

Finalmente, retornamos à questão das frequências de Bohr degeneradas, ignoradas em (2.136). Elas introduzem em (2.136) parcelas do tipo

$$\Upsilon_{abcd} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} \langle a, \nu | V | c, \mu \rangle \langle d, \mu | V | b, \nu \rangle \delta(E_{\mu} + E_c - E_{\nu} - E_a), \quad (2.145)$$

com $a \neq c$ e $b \neq d$. Seu papel é acoplar as várias coerências mutuamente degeneradas. Elas têm importantes consequências sobre o alargamento e deslocamento dos níveis degenerados. Particularmente, destacamos o caso do oscilador harmônico, onde todas as frequências de Bohr são degeneradas.

2.4 Flutuação e resposta linear

O objetivo nesta seção é reexpressarmos os resultados (2.140) e (2.135), respectivamente, para os deslocamentos de níveis e potências nominais do subsistema \mathcal{S} , em termos de funções estatísticas de \mathcal{S} e de \mathcal{R} . Mais especificamente, esses resultados podem ser escritos como combinações entre a função de correlação simétrica de \mathcal{R} e a função susceptibilidade linear de \mathcal{S} e entre a função de correlação simétrica de \mathcal{S} e susceptibilidade linear de \mathcal{R} . Isto nos permite evocar uma interpretação geral sobre como se dá o acoplamento entre a partícula e o reservatório.

Basicamente, os efeitos sobre a partícula da interação com o reservatório têm duas origens. Enquanto o reservatório evolve, flutuações (correlações simétricas oscilantes) de seus observáveis nascem espontaneamente e polarizam o sistema pequeno (deslocam os valores esperados dos observáveis de \mathcal{S}). Similar e paralelamente, flutuações do sistema pequeno polarizam o reservatório. A diferença é que, para o sistema pequeno, a polarização induzida do reservatório tem um custo energético apreciável, com efeito novamente sobre os valores esperados dos observáveis de \mathcal{S} . Em síntese, o sistema pequeno é influenciado pelas flutuações de reservatório (fr) e pela reação às perturbações incitadas sobre o reservatório (rr).

2.4.1 Funções estatísticas do reservatório

A influência do reservatório sobre a evolução da partícula manifesta-se na equação mestra (2.120) por intermédio das funções $g_{jk}(\tau)$ e $g_{jk}^*(\tau)$, definidas em (2.51):

$$\begin{aligned} g_{jk}(\tau) &:= \text{tr} \left(\sigma_{\mathcal{R}} \tilde{R}_j(t') \tilde{R}_k(t'') \right) & (\tau := t' - t'') \\ &= \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\mu\nu}^{k*} e^{i\omega_{\mu\nu}\tau}. \end{aligned} \quad (2.146)$$

Definimos as funções de correlação simétrica e as funções de susceptibilidade linear do reservatório, respectivamente, como

$$C_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) := \text{Re} (g_{jk}(\tau)) \quad \text{e} \quad \chi_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) := \frac{2}{\hbar} \Theta(\tau) \text{Im} (g_{jk}(-\tau)). \quad (2.147)$$

Observamos que se $[R_j, R_k] = 0$, então $R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k = R_{\mu\nu}^k R_{\nu\mu}^j = (R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k)^*$. Logo, neste caso, teríamos

$$C_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) = \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \cos(\omega_{\mu\nu}\tau) \quad (2.148)$$

e, a função susceptibilidade linear do reservatório, como

$$\chi_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \Theta(\tau) \text{sen}(\omega_{\mu\nu}\tau), \quad (2.149)$$

sendo $\Theta(\tau)$ a função degrau. Daí vemos a origem do nome função de correlação simétrica, pois poderíamos escrever $g_{jk}(\tau)$ na forma

$$g_{jk}(\tau) = \frac{1}{2} \text{tr} \left(\sigma_{\mathcal{R}} \{ \tilde{R}_j(t'), \tilde{R}_k(t'') \} \right) + i \frac{1}{2i} \text{tr} \left(\sigma_{\mathcal{R}} [\tilde{R}_j(t'), \tilde{R}_k(t'')] \right), \quad (2.150)$$

onde $\{ \tilde{R}_j(t'), \tilde{R}_k(t'') \} = \tilde{R}_j(t') \tilde{R}_k(t'') + \tilde{R}_k(t'') \tilde{R}_j(t')$. O primeiro termo de $g_{jk}(\tau)$ seria sua parte real e o segundo, sua parte imaginária.

No domínio de frequências, no caso de $[R_j, R_k] = 0$, temos

$$\begin{aligned} \hat{C}_{jk}^{\mathcal{R}}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau C_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) e^{i\omega\tau} \\ &= \pi \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \left[\delta(\omega + \omega_{\mu\nu}) + \delta(\omega - \omega_{\mu\nu}) \right] \end{aligned} \quad (2.151)$$

e

$$\hat{\chi}_{jk}^{\mathcal{R}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \chi_{jk}^{\mathcal{R}}(\tau) e^{i\omega\tau} = \hat{\chi}_{jk}^{\prime\mathcal{R}}(\omega) + i \hat{\chi}_{jk}^{\prime\prime\mathcal{R}}(\omega), \quad (2.152)$$

com

$$\hat{\chi}_{jk}^{\prime\mathcal{R}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} + \omega} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} - \omega} \right], \quad (2.153)$$

$$\hat{\chi}_{jk}^{\prime\prime\mathcal{R}}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \left[\delta(\omega_{\mu\nu} + \omega) - \delta(\omega_{\mu\nu} - \omega) \right]. \quad (2.154)$$

A função de correlação simétrica no espaço de Fourier (2.151) pode ser vista como a dispersão dos observáveis R_j e R_k em torno da frequência ω . Ela é uma medida das flutuações das variáveis dinâmicas do reservatório. A parte real da susceptibilidade linear (2.153) é chamada de parte dispersiva ou reativa. Está relacionada à polarização do reservatório induzida por perturbações externas. Já a parte imaginária é dita dissipativa. Ela é responsável pela absorção ou dissipação de energia.

2.4.2 Funções estatísticas da partícula

Funções estatísticas análoga às aquelas para o reservatório podem ser definidas também para o sistema pequeno. No domínio de tempo, temos

$$C_{jk,a}^{\prime S}(\tau) := \text{Re}(h_{jk}(\tau)) \quad \text{e} \quad \chi_{jk,a}^{\prime S}(\tau) := \frac{2}{\hbar} \Theta(\tau) \text{Im}(h_{jk}(-\tau)), \quad (2.155)$$

onde

$$h_{jk}(\tau) := \sum_n S_{an}^j S_{an}^k e^{i\omega_{ab}\tau}. \quad (2.156)$$

Já no domínio de frequências, temos

$$\hat{C}_{jk,a}^S(\omega) = \pi \sum_n S_{an}^j S_{na}^k \left[\delta(\omega + \omega_{an}) + \delta(\omega - \omega_{an}) \right] \quad (2.157)$$

e

$$\hat{\chi}_{jk,a}^S(\omega) = \hat{\chi}_{jk,a}'^S(\omega) + i \hat{\chi}_{jk,a}''^S(\omega), \quad (2.158)$$

com

$$\hat{\chi}_{jk,a}'^S(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_n S_{an}^j S_{an}^k \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega_{an} + \omega} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{an} - \omega} \right], \quad (2.159)$$

$$\hat{\chi}_{jk,a}''^S(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_n S_{an}^j S_{an}^k \left[\delta(\omega_{an} + \omega) - \delta(\omega_{an} - \omega) \right]. \quad (2.160)$$

Contrariamente às funções estatísticas do reservatório, nas quais a média ponderada sobre todos os autoestados $|\mu\rangle$ é tomada, as funções da partícula dependem individualmente do autoestado $|a\rangle$ de interesse. As funções do sistema pequeno, na realidade, não são definidas heurísticamente, por pura analogia com as do reservatório. Elas surgem naturalmente ao manipularmos as equações (2.140) e (2.135), referentes aos deslocamentos de níveis e às potências nominais do subsistema \mathcal{S} , de maneira a tornar manifesta a dependência das funções do reservatório.

2.4.3 Expressões gerais para os deslocamentos de níveis e potências nominais

Os deslocamentos de níveis e potências nominais do subsistema \mathcal{S} , resultados (2.140) e (2.135), respectivamente, podem ser reescritos em termos das funções estatísticas dos subsistemas \mathcal{S} e de \mathcal{R} .

Da equação (2.140), segue que o deslocamento energético médio do autoestado $|a\rangle$ de \mathcal{S} é

$$\delta E_a := \Delta_a = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,k} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} \sum_n S_{an}^j S_{na}^k R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} + \omega_{an}}. \quad (2.161)$$

Então, usamos a identidade

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} + \omega_{an}} \equiv \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} + \omega} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\mu\nu} - \omega} \right] \left[\delta(\omega_{an} + \omega) + \delta(\omega_{an} - \omega) \right] + \right. \\ \left. + \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega_{an} + \omega} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{an} - \omega} \right] \left[\delta(\omega_{\mu\nu} + \omega) + \delta(\omega_{\mu\nu} - \omega) \right] \right\}. \quad (2.162) \end{aligned}$$

Daí, dadas (2.151), (2.153), (2.157) e (2.159), é fácil demonstrar que o deslocamento energético do nível a pode ser expresso como a soma de duas parcelas:

$$\delta E_a = \delta E_a^{fr} + \delta E_a^{rr}, \quad (2.163)$$

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

sendo

$$\delta E_a^{fr} := -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{\chi}_{jk,a}^{IS}(\omega) \hat{C}_{kj}^R(\omega), \quad (2.164)$$

$$\delta E_a^{rr} := -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{\chi}_{jk}^{IR}(\omega) \hat{C}_{kj,a}^S(\omega). \quad (2.165)$$

A parcela fr corresponde à energia de polarização do subsistema \mathcal{S} induzida pelas flutuações do reservatório. A parcela rr representa o efeito da reação do reservatório por ter seu equilíbrio perturbado pelas flutuações dinâmicas do sistema pequeno.

Por sua vez, da equação (2.135), obtemos a potência nominal trocada com o reservatório do autoestado $|a\rangle$ de \mathcal{S} .

$$\dot{Q}_a = \sum_b \hbar \omega_{ba} \Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{j,k} \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} R_{\mu\nu}^j R_{\nu\mu}^k \sum_b S_{ab}^j S_{ba}^k \omega_{ba} \delta(\omega_{\mu\nu} + \omega_{ab}). \quad (2.166)$$

Agora usamos a identidade

$$\begin{aligned} \omega_{ba} \delta(\omega_{\mu\nu} + \omega_{ab}) &\equiv \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega \left\{ \left[\delta(\omega_{\mu\nu} + \omega) + \delta(\omega_{\mu\nu} - \omega) \right] \left[\delta(\omega_{ab} + \omega) - \delta(\omega_{ab} - \omega) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left[\delta(\omega_{\mu\nu} + \omega) - \delta(\omega_{\mu\nu} - \omega) \right] \left[\delta(\omega_{ab} + \omega) + \delta(\omega_{ab} - \omega) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.167)$$

Combinada com as equações (2.151), (2.154), (2.157) e (2.160), segue imediatamente que a potência nominal do nível a pode ser expressa também como a soma de duas parcelas:

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_a^{fr} + \dot{Q}_a^{rr}, \quad (2.168)$$

sendo

$$\dot{Q}_a^{fr} := \sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \hat{\chi}_{jk,a}^{IS}(\omega) \hat{C}_{kj}^R(\omega), \quad (2.169)$$

$$\dot{Q}_a^{rr} := -\sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \hat{\chi}_{jk}^{IR}(\omega) \hat{C}_{kj,a}^S(\omega). \quad (2.170)$$

Notamos que ambas as parcelas dependem da parte dissipativa da susceptibilidade linear. A parcela fr corresponde à potência nominal trocada para o reservatório polarizar o subsistema \mathcal{S} . A parcela rr representa o custo de potência ao subsistema \mathcal{S} para polarizar o reservatório.

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

Nesta última seção do capítulo, moldaremos os resultados gerais da seção antecedente à situação em que o reservatório é campo eletromagnético quantizado e o sistema pequeno é uma partícula elétrica neutra e apolar, porém polarizável, como um átomo ou uma molécula. As fórmulas desenvolvidas aqui serão o ponto de partida para o estudo subsequente desta tese.

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

O campo elétrico, no quadro de Heisenberg, quantizado no calibre de Coulomb em uma região do espaço com ou sem fronteiras pode ser escrito na forma

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \left[a_{\lambda\xi} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda\xi}t} + a_{\lambda\xi}^{\dagger} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}^{*}(\vec{r}) e^{i\omega_{\lambda\xi}t} \right], \quad (2.171)$$

onde ξ é um terno ordenado de números quânticos espaciais que enumeram os modos normais de cada polarização do campo. A polarização é representada pelo número quântico interno $\lambda \in \{1, 2\}$. ξ pode depender da polarização (ξ_{λ}). O campo no quadro de Schrödinger é dado por $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, 0)$.

Os operadores de aniquilação e criação, a e a^{\dagger} , são adimensionais, de maneira que

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0, \quad [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'}; \quad (2.172)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1, \quad \langle 0|a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^{\dagger}|0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'}. \quad (2.173)$$

A última igualdade vem da penúltima e da antepenúltima.

A parte de interação do hamiltoniano do sistema partícula+reservatório é

$$\mathcal{V}(\vec{r}, 0) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, 0) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \sum_j \left[d_j \mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r}) a_{\lambda\xi} + d_j \mathcal{E}_{\lambda\xi}^{j*}(\vec{r}) a_{\lambda\xi}^{\dagger} \right], \quad (2.174)$$

onde $\vec{d} = (d_1, d_2, d_3)$ é o operador de dipolo atômico e $j = 1, 2, 3$ é um índice sobre as componentes em qualquer base ortonormal de vetores no \mathbb{R}^3 . Por exemplo, no caso particular de coordenadas cilíndricas, poderíamos denotar também $j = \rho, \phi, z$.

Esse hamiltoniano de interação justifica-se se o raio de Bohr do átomo for pressuposto muito menor que os comprimentos de onda das transições atômicas dominantes ($a_0 \ll 2\pi c/\omega_{ab}$) e que a distância do átomo às fronteiras ($a_0 \ll d$). Os modos normais do campo que mais contribuem para os efeitos de fronteiras são os com comprimento de onda da ordem da distância do átomo às fronteiras, ou maiores; ou seja, $2\pi/k_{\lambda\xi} \gtrsim d \gg a_0$. Logo, o campo elétrico desses modos pode ser considerado aproximadamente uniforme ao longo da extensão do átomo. Na aproximação de dipolo, o átomo é feito puntiforme e o acoplamento com o campo dá-se pelo operador de dipolo elétrico.

Em um átomo multieletrônico, o dipolo elétrico é a soma dos dipolos elétricos de todos os elétrons do átomo. O operador de dipolo referente ao i -ésimo elétron de um átomo com n elétrons é o operador multilinear $\vec{d}_i = -e(\mathbb{1}_1 \otimes \dots \otimes \vec{x}_i \otimes \dots \otimes \mathbb{1}_n)$, sendo \vec{x}_i o operador posição relativa do elétron ao núcleo. Cada elétron se acopla individualmente ao campo eletromagnético. Por exemplo, para o i -ésimo elétron, o acoplamento é dado por $\mathcal{V}_i = -\vec{d}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}$. O dipolo atômico total é $\vec{d} = \sum_{i=1}^n \vec{d}_i$, de forma que $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^n \mathcal{V}_i = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$.

2.5.1 Funções estatísticas do átomo

As funções de correlação do átomo são

$$\begin{aligned}\hat{C}_{jk,a}^S(\omega) &= \pi \sum_b d_{ab}^j d_{ba}^k \left[\delta(\omega + \omega_{ab}) + \delta(\omega - \omega_{ab}) \right] \\ &= \pi \sum_b \langle a | d_j | b \rangle \langle b | d_k | a \rangle \left[\delta(\omega + \omega_{ab}) + \delta(\omega - \omega_{ab}) \right].\end{aligned}\quad (2.175)$$

Uma vez que $[d_j, d_k] = 0$, então $d_{ab}^j d_{ba}^k = d_{ab}^k d_{ba}^j = (d_{ab}^j d_{ba}^k)^*$. Logo, as funções $\hat{C}_{jk,a}^S(\omega)$ são reais e correspondem a funções de correlação simétricas.

No domínio de tempo, temos

$$C_{jk,a}^S(\tau) = \sum_b d_{ab}^j d_{ba}^k \cos(\omega_{ab}\tau). \quad (2.176)$$

Vamos demonstrar que $C_{jk,a}^S(\tau) = 0$ para $j \neq k$. Como a função cosseno é limitada a unidade, o somatório em (2.176) obedece à relação

$$\sum_b d_{ab}^j d_{ba}^k \cos(\omega_{ab}\tau) \leq \sum_b |d_{ab}^j d_{ba}^k \cos(\omega_{ab}\tau)| \leq \sum_b |d_{ab}^j d_{ba}^k| = \langle a | d_j d_k | a \rangle. \quad (2.177)$$

Mas, em um átomo ou molécula apolar, as funções de onda eletrônicas são simétricas em relação a origem. Desta maneira,

$$\langle a | d_j d_k | a \rangle = \langle a | d_j d_j | a \rangle \delta_{jk}.$$

Portanto, $|C_{jk,a}^S(\tau)| \leq 0$ para $j \neq k$. Isto conclui a demonstração, pois o módulo de uma quantidade não pode ser negativo.

No domínio de frequência, escrevemos

$$\begin{aligned}\hat{C}_{jk,a}^S(\omega) &= \sum_b \hat{C}_{ab,j}^S(\omega) \delta_{jk} \\ &= \pi \delta_{jk} \sum_b |\langle b | d_j | a \rangle|^2 \left[\delta(\omega + \omega_{ab}) + \delta(\omega - \omega_{ab}) \right].\end{aligned}\quad (2.178)$$

Introduzimos então a polarizabilidade estática do átomo entre os níveis a e b :

$$\alpha_{ab}^j := -\frac{2}{4\pi\epsilon_0\hbar\omega_{ab}} |\langle b | d_j | a \rangle|^2. \quad (2.179)$$

As funções $\hat{C}_{an,j}^S(\omega)$, quando expressas em termos das polarizabilidades estáticas, são

$$\hat{C}_{ab,j}^S(\omega) := -4\pi\epsilon_0\hbar \frac{\pi\alpha_{ab}^j\omega_{ab}}{2} \left[\delta(\omega - \omega_{ab}) + \delta(\omega + \omega_{ab}) \right]. \quad (2.180)$$

Por sua vez, as funções de susceptibilidade linear do átomo, no domínio de tempo, são

$$\chi_{jk,a}^S(\tau) = -\frac{2}{\hbar} \sum_b d_{ab}^j d_{ba}^k \Theta(\tau) \text{sen}(\omega_{ab}\tau). \quad (2.181)$$

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

As susceptibilidades são reais. Logo, interpretamos a parte real da transformada de Fourier como dispersiva, enquanto a parte imaginária é tida como dissipativa. De mesma forma que para as funções de correlação, podemos demonstrar a propriedade $|\chi_{jk,a}^S(\tau)| = 0$ para $j \neq k$.

Também é possível reescrever as funções de susceptibilidade linear do átomo em termos das polarizabilidades estáticas. Assim,

$$\hat{\chi}_{jk,a}^{IS}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 \sum_b \alpha_{ab,j}^{I(+)}(\omega) \delta_{jk}, \quad (2.182)$$

$$\hat{\chi}_{jk,a}^{IS}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 \sum_b \alpha_{ab,j}^{II(+)}(\omega) \delta_{jk}, \quad (2.183)$$

onde definimos

$$\alpha_{ab,j}^{I(+)}(\omega) := -\frac{\alpha_{ab}^j \omega_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_{ab}} - \mathcal{P} \frac{1}{\omega + \omega_{ab}} \right], \quad (2.184)$$

$$\alpha_{ab,j}^{II(+)}(\omega) := \frac{\pi \alpha_{ab}^j \omega_{ab}}{2} \left[\delta(\omega - \omega_{ab}) - \delta(\omega + \omega_{ab}) \right]. \quad (2.185)$$

Por conveniencia futura, aproveitamos para definir

$$\alpha_{ab,j}^{I(-)}(\omega) := -\frac{\alpha_{ab}^j \omega_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_{ab}} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega + \omega_{ab}} \right], \quad (2.186)$$

$$\alpha_{ab,j}^{II(-)}(\omega) := -\frac{\pi \alpha_{ab}^j \omega_{ab}}{2} \left[\delta(\omega - \omega_{ab}) + \delta(\omega + \omega_{ab}) \right]. \quad (2.187)$$

Observe a relação $\hat{C}_{ab,j}^S(\omega) = 4\pi\epsilon_0 \hbar \alpha_{ab,j}^{II(-)}(\omega)$.

2.5.2 Funções estatísticas do campo

Representemos os autoestados de energia do campo por

$$|\mu\rangle \equiv |n_{\lambda_1 \xi_1}^\mu, n_{\lambda_2 \xi_2}^\mu, \dots, n_{\lambda_i \xi_i}^\mu, \dots\rangle,$$

onde o número natural $n_{\lambda_i \xi_i}^\mu$ denota a ocupação no autoestado $|\mu\rangle$ do modo normal (λ_i, ξ_i) . Como o campo (reservatório) está em equilíbrio, seu estado de mistura parcial é diagonal na base $|\mu\rangle$.

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathcal{R}} &= \sum_{\mu} p_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu| \\ &= \sum_{n_{\lambda_1 \xi_1}^\mu} \sum_{n_{\lambda_2 \xi_2}^\mu} \cdots \sum_{n_{\lambda_i \xi_i}^\mu} \cdots p(n_{\lambda_1 \xi_1}^\mu, n_{\lambda_2 \xi_2}^\mu, \dots, n_{\lambda_i \xi_i}^\mu, \dots) \times \\ &\quad \times |n_{\lambda_1 \xi_1}^\mu, n_{\lambda_2 \xi_2}^\mu, \dots, n_{\lambda_i \xi_i}^\mu, \dots\rangle \langle n_{\lambda_1 \xi_1}^\mu, n_{\lambda_2 \xi_2}^\mu, \dots, n_{\lambda_i \xi_i}^\mu, \dots| \\ &= \prod_{\lambda, \xi} \sum_{n_{\lambda \xi}} p(n_{\lambda \xi}) |n_{\lambda \xi}\rangle \langle n_{\lambda \xi}|. \end{aligned} \quad (2.188)$$

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

Notemos que

$$\sum_{\mu} p_{\mu} \rightarrow \sum_{n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}} \sum_{n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}} \cdots \sum_{n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}} \cdots p(n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}) p(n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}) \cdots p(n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}) \cdots \quad (2.189)$$

e

$$a_{\lambda \xi}^{\mu \nu} = \delta_{n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}, n_{\lambda_1 \xi_1}^{\nu}} \delta_{n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}, n_{\lambda_2 \xi_2}^{\nu}} \cdots \langle n_{\lambda \xi}^{\mu} | a_{\lambda \xi} | n_{\lambda \xi}^{\nu} \rangle \cdots \quad (2.190)$$

$$a_{\lambda' \xi'}^{\nu \mu} = \delta_{n_{\lambda_1 \xi_1}^{\nu}, n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}} \delta_{n_{\lambda_2 \xi_2}^{\nu}, n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}} \cdots \langle n_{\lambda \xi}^{\nu} | a_{\lambda' \xi'} | n_{\lambda \xi}^{\mu} \rangle \cdots, \quad (2.191)$$

Além disso,

$$a_{\lambda \xi} |n_{\lambda \xi}\rangle = \sqrt{n_{\lambda \xi}} |n_{\lambda \xi} - 1\rangle, \quad a_{\lambda' \xi'} |n_{\lambda \xi}\rangle = \delta_{\lambda \xi, \lambda' \xi'} \sqrt{n_{\lambda \xi}} |n_{\lambda \xi} - 1\rangle, \quad (2.192)$$

$$a_{\lambda \xi}^{\dagger} |n_{\lambda \xi}\rangle = \sqrt{n_{\lambda \xi} + 1} |n_{\lambda \xi} + 1\rangle, \quad \langle n_{\lambda \xi} | a_{\lambda' \xi'}^{\dagger} = \delta_{\lambda \xi, \lambda' \xi'} \sqrt{n_{\lambda \xi}} \langle n_{\lambda \xi} - 1 |, \quad (2.193)$$

$$\langle n_{\lambda \xi}^{\nu} | n_{\lambda \xi}^{\mu} \rangle = \delta_{n_{\lambda \xi}^{\nu}, n_{\lambda \xi}^{\mu}}. \quad (2.194)$$

A função $g_{jk}(\tau)$ é dada por

$$g_{jk}(\tau) = \sum_{\mu} p_{\mu} \sum_{\nu} \left\{ \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \left[a_{\lambda \xi}^{\mu \nu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^j(\vec{r}) + a_{\lambda \xi}^{\dagger \mu \nu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{j*}(\vec{r}) \right] e^{i(n_{\lambda \xi}^{\mu} - n_{\lambda \xi}^{\nu}) \omega_{\lambda \xi} \tau} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\lambda'} \sum_{\xi'} \left[a_{\lambda' \xi'}^{\nu \mu} \mathcal{E}_{\lambda' \xi'}^k(\vec{r}) + a_{\lambda' \xi'}^{\dagger \nu \mu} \mathcal{E}_{\lambda' \xi'}^{k*}(\vec{r}) \right] e^{i(n_{\lambda' \xi'}^{\nu} - n_{\lambda' \xi'}^{\mu}) \omega_{\lambda' \xi'} \tau} \right\}. \quad (2.195)$$

Daí,

$$g_{jk}(\tau) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \left\{ \sum_{n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}} p(n_{\lambda_1 \xi_1}^{\mu}) \times \sum_{n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}} p(n_{\lambda_2 \xi_2}^{\mu}) \times \cdots \right. \\ \times \sum_{n_{\lambda \xi}^{\mu}} p(n_{\lambda \xi}^{\mu}) \sum_{n_{\lambda \xi}^{\nu}} \left[a_{\lambda \xi}^{\mu \nu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^j(\vec{r}) + a_{\lambda \xi}^{\dagger \mu \nu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{j*}(\vec{r}) \right] \left[a_{\lambda \xi}^{\nu \mu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^k(\vec{r}) + a_{\lambda \xi}^{\dagger \nu \mu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{k*}(\vec{r}) \right] e^{i(n_{\lambda \xi}^{\mu} - n_{\lambda \xi}^{\nu}) \omega_{\lambda \xi} \tau} \times \\ \left. \times \cdots \sum_{n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}} p(n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}) \cdots \right\}. \quad (2.196)$$

Observe que a correlação entre modos normais diferentes do campo é zero. Ademais,

$\sum_{n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}} p(n_{\lambda_i \xi_i}^{\mu}) = 1$. Então, ao usarmos as relações (2.192)-(2.194), obtemos

$$g_{jk}(\tau) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \sum_{n_{\lambda \xi}^{\mu}} p(n_{\lambda \xi}^{\mu}) \left[n_{\lambda \xi}^{\mu} \mathcal{E}_{\lambda \xi}^j(\vec{r}) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{k*}(\vec{r}) e^{i\omega_{\lambda \xi} \tau} + (n_{\lambda \xi}^{\mu} + 1) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{j*}(\vec{r}) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^k(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda \xi} \tau} \right] \\ = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \left[\langle n_{\lambda \xi} \rangle \mathcal{E}_{\lambda \xi}^j(\vec{r}) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{k*}(\vec{r}) e^{i\omega_{\lambda \xi} \tau} + (\langle n_{\lambda \xi} \rangle + 1) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^{j*}(\vec{r}) \mathcal{E}_{\lambda \xi}^k(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda \xi} \tau} \right], \quad (2.197)$$

com o número médio de fótons no modo (λ, ξ) dado por

$$\langle n_{\lambda \xi} \rangle = \sum_{n_{\lambda \xi}} p(n_{\lambda \xi}) n_{\lambda \xi}. \quad (2.198)$$

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

Segundo a discussão sobre as funções estatísticas do átomo na subseção anterior, as únicas diferentes de zero são aquelas para $j = k$; ou seja, $C_{jk,a}^S(\tau) = 0$ e $\chi_{jk,a}^S(\tau) = 0$, para $j \neq k$. Deste modo, as funções do reservatório relevantes ficam sendo somente as com $j = k$ também. As partes real e imaginária de $g_{jj}(\tau)$ podem ser facilmente separadas.

$$g_{jj}(\tau) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 \left[(2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1) \cos(\omega_{\lambda\xi}\tau) - i \sin(\omega_{\lambda\xi}\tau) \right]. \quad (2.199)$$

Portanto,

$$C_{jj}^{\mathcal{R}}(\tau) = \text{Re}(g_{jj}(\tau)) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 (2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1) \cos(\omega_{\lambda\xi}\tau). \quad (2.200)$$

e

$$\chi_{jj}^{\mathcal{R}}(\tau) = \frac{2}{\hbar} \Theta(\tau) \text{Im}(g_{jj}(-\tau)) = \frac{2}{\hbar} \Theta(\tau) \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 \sin(\omega_{\lambda\xi}\tau). \quad (2.201)$$

No domínio de frequências, as funções estatísticas do campo, para $j = k$, têm a forma

$$\hat{C}_{jj}^{\mathcal{R}}(\vec{r}, \omega) = \pi \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 \left(2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1 \right) \left[\delta(\omega - \omega_{\lambda\xi}) + \delta(\omega + \omega_{\lambda\xi}) \right] \quad (2.202)$$

e

$$\hat{\chi}_{jj}^{\mathcal{R}}(\omega) = \hat{\chi}_{jj}'^{\mathcal{R}}(\omega) + i \hat{\chi}_{jj}''^{\mathcal{R}}(\omega), \quad (2.203)$$

sendo

$$\hat{\chi}_{jj}'^{\mathcal{R}}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 \left[\mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\lambda\xi} + \omega} + \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{\lambda\xi} - \omega} \right], \quad (2.204)$$

$$\hat{\chi}_{jj}''^{\mathcal{R}}(\omega) = -\frac{\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 \left[\delta(\omega_{\lambda\xi} + \omega) - \delta(\omega_{\lambda\xi} - \omega) \right]. \quad (2.205)$$

As susceptibilidades, diferentemente das correlações simétricas, não dependem do número médio de fótons de cada modo $\langle n_{\lambda\xi} \rangle$.

2.5.3 Deslocamentos dos níveis atômicos

As equações (2.178) e (2.182), ao serem substituídas respectivamente em (2.164) e (2.165), nos fornecem os deslocamentos dos níveis do átomo na forma

$$\delta E_a^{fr} = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_b \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha_{ab,j}'^{(+)}(\omega) \hat{C}_{jj}^{\mathcal{R}}(\omega), \quad (2.206)$$

$$\delta E_a^{rr} = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_b \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{\chi}_{jj}'^{\mathcal{R}}(\omega) \hbar \alpha_{ab,j}''^{(-)}(\omega). \quad (2.207)$$

2.5 Átomo neutro acoplado ao campo de radiação

Assim, após substituírmos a correlação simétrica (2.202) e a parte dispersiva (2.204) da susceptibilidade linear do campo nas equações anteriores, finalmente chegamos à

$$\delta E_{ab}^j(\vec{r}) = \delta E_{ab,j}^{fr}(\vec{r}) + \delta E_{ab,j}^{rr}(\vec{r}), \quad (2.208)$$

enquanto

$$\delta E_{ab,j}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \alpha_{ab,j}^{\prime(+)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 (2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1), \quad (2.209)$$

$$\delta E_{ab,j}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \alpha_{ab,j}^{\prime(-)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2. \quad (2.210)$$

Este resultado será aplicado no capítulo 3, quando estudaremos o potencial dispersivo entre um átomo e uma cunha especular em meio a vácuo eletromagnético.

2.5.4 Potências nominais dos níveis atômicos

As equações (2.178) e (2.183), ao serem substituídas respectivamente em (2.169) e (2.170), nos dão as parcelas fr e rr das potências nominais dos níveis do átomo.

$$\dot{Q}_a^{fr} := 4\pi\epsilon_0 \sum_b \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \alpha_{ab,j}^{\prime(+)}(\omega) \hat{C}_{jj}^{\mathcal{R}}(\omega), \quad (2.211)$$

$$\dot{Q}_a^{rr} := -4\pi\epsilon_0 \sum_b \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \hat{\chi}_{jj}^{\prime\prime\mathcal{R}}(\omega) \hbar \alpha_{ab,j}^{\prime(-)}(\omega). \quad (2.212)$$

Por fim, após substituírmos a correlação simétrica (2.202) e a parte dissipativa (2.205) da susceptibilidade linear do campo nestas equações concluímos que

$$\dot{Q}_{ab,j}(\vec{r}) = \dot{Q}_{ab,j}^{fr}(\vec{r}) + \dot{Q}_{ab,j}^{rr}(\vec{r}), \quad (2.213)$$

onde

$$\dot{Q}_{ab,j}^{fr}(\vec{r}) = 4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda} \sum_{\xi} c k_{\lambda\xi} \alpha_{ab,j}^{\prime(+)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2 (2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1), \quad (2.214)$$

$$\dot{Q}_{ab,j}^{rr}(\vec{r}) = -4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda} \sum_{\xi} c k_{\lambda\xi} \alpha_{ab,j}^{\prime(-)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^j(\vec{r})|^2. \quad (2.215)$$

No capítulo 4, faremos uso destas fórmulas com o intuito de analisarmos as taxas de emissão espontânea de um átomo, modificadas pela proximidade a uma cunha especular, em meio ao vácuo do campo de radiação.

Capítulo 3

Potencial dispersivo no sistema átomo-espelho em cunha

Este capítulo disserta sobre a interação dispersiva entre um átomo neutro, no estado fundamental ou excitado, e um espelho perfeito em forma de cunha, em meio ao vácuo eletromagnético [66]. O próximo capítulo tratará da emissão espontânea desse átomo, modificada com a proximidade ao espelho em cunha [67].

A motivação para estudar forças dispersivas com fronteiras em cunha foi a geometria do aparato usado em um experimento realizado em Yale, em 1993 (Sukénik *et al*, [33]). No experimento, um feixe de átomos de sódio no estado fundamental era impelido a passar entre duas placas recobertas de ouro separadas de alguns micrometros ($a \approx 1 \mu\text{m}$). Esse foi o primeiro experimento a verificar a influência do retardamento sobre a força dispersiva entre um átomo e paredes condutoras.

Por razões técnicas, a fim de garantir melhor uniformidade da separação entre as placas na direção de propagação do feixe, foi necessário sacrificar o paralelismo das mesmas. As placas foram dispostas em cunha, como ilustra a figura 3.1. O hiato entre elas era controlado ao abrir ou fechar o ângulo, ϕ_0 , formado pelo encontro dos dois semi-planos. Maiores detalhes do experimento estão apresentados na seção 1.4.1.

A grande desproporção entre a altura (3,0 cm) e a largura ($0,47 \leq a \leq 8,0 \mu\text{m}$, à meia altura) da cunha possibilitou criar ângulos excepcionalmente agudos ($0,32 \times 10^{-4} \leq \phi_0 \leq 5,3 \times 10^{-4}$ rad). Essa configuração geométrica permitiu que os resultados experimentais fossem comparados aos previstos teoricamente para o caso de placas paralelas. A força de London-Casimir-Polder sobre um átomo esférico no estado fundamental entre duas placas paralelas perfeitamente condutoras fora calculada por Barton [16], em 1987.

3 Potencial dispersivo no sistema átomo-espelho em cunha

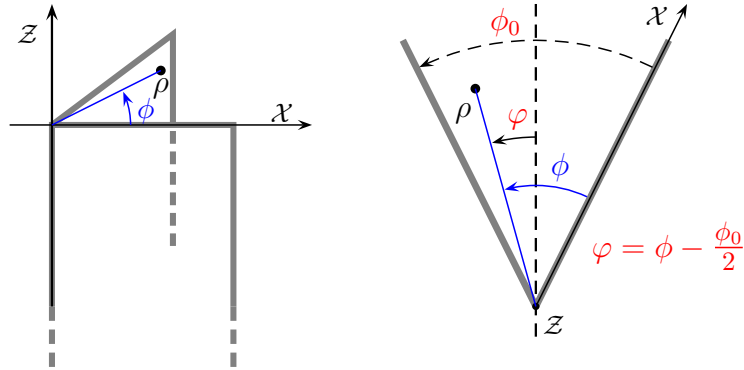


FIGURA 3.1: Configuração átomo-espelho em cunha estudada neste capítulo e também no próximo. Os desenhos mostram a escolha dos eixos cartesianos e as definições das coordenadas a serem utilizadas.

No entretanto, a geometria em cunha¹ inspirou também trabalhos a respeito dos efeitos de curvaturas não-triviais sobre a energia de Casimir. Deutsch e Candelas [22], 1979, e Saharian [61], 2007, calcularam o tensor energia-momento. Brevik e Lygren [37], 1996, empregaram a teoria de fontes de Schwinger para determinar a energia de Casimir da cunha especular. A inclusão de um dielétrico foi feita por Brevik e Pettersen [40], em 2001.

Em 1998, Brevik *et al* [38] calcularam a força de Casimir-Polder no regime assintótico sobre um átomo no interior da cunha, usando o formalismo de fonte de Schwinger. Entretanto, este regime de distâncias não é totalmente adequado à situação experimental. A transição dominante dos átomos de sódio é o dubleto amarelo $3p \rightarrow 3s$ de comprimento de onda médio $\lambda_{sp} = 0,5893 \mu\text{m}$. Logo, mesmo para átomos sobre o plano bissetor da cunha, a distância às paredes era comparável ao comprimento de onda característico ($d = a/2 \gtrsim \lambda_{sp}$).

Sobretudo, a geometria especular em cunha provou-se conveniente em diversos aspectos práticos e matemáticos. Nada impede de vir a ser usada novamente em experimentos mais refinados, por exemplo, com átomos excitados e/ou à temperatura finita. Todavia, sua aplicabilidade estava limitada pela falta de resultados teóricos específicos que respaldassem dados experimentais mais precisos.

¹O primeiro a considerar um campo quantizado sob condições de contorno impostas por uma cunha foi Starobinsky [73] (físico russo introdutor da ideia de inflação cósmica), em 1975.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

O método da equação mestra [23, 25, 64, 77], introduzido no capítulo 2, aqui será empregado para calcular a força dispersiva, em qualquer regime de distâncias, sobre um átomo dentro da cunha, no estado fundamental ou excitado, no campo eletromagnético de vácuo [66]. No jargão do método, o átomo é considerado o sistema pequeno e o campo de radiação sob condições de contorno, o reservatório.

A cunha é suposta oca e perfeitamente espelhada por dentro. É fechada em cima por uma abóbada cilíndrica. Longitudinalmente, é aberta e tem extensão infinita, constituindo-se em um guia de ondas. O limite no qual o raio, R , da abóbada cilíndrica vai a infinito será tomado no momento oportuno. O ângulo de abertura da cunha é convenientemente expresso como uma fração do ângulo raso: $\phi_0 = \pi/q$. No geral, $q \in [1, \infty[$, mas os casos em que $q \in \mathbb{N}^*$ podem ser estudados de forma analítica mais extensamente, pospondo em muito a necessidade de lançar mão de métodos numéricos. Para ângulos agudíssimos ($q \gg 1$), como no experimento de Yale, essa restrição torna-se insignificante.

Aqui o átomo é suposto estacionário, diferentemente da situação no experimento citado, quando movia-se ao longo do eixo do vértice da cunha. Ao átomo é atribuído um espaço de estados gerado pela base $\{|a\rangle\}$ de autoestados do hamiltoniano livre de acoplamento com o campo eletromagnético quantizado. As frequências de Bohr são definidas como

$$\omega_{ab} := \frac{E_a - E_b}{\hbar} \quad (\omega_{ba} = -\omega_{ab} \text{ , } k_{ab} := \omega_{ab}/c) \text{ ,} \quad (3.1)$$

onde E_a e E_b são as energias não-perturbadas dos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, respectivamente.

O campo elétrico quantizado no calibre de Coulomb no interior de uma região do espaço com fronteiras é

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\dagger} \left[a_{\lambda\xi} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda\xi}t} + a_{\lambda\xi}^{\dagger} \vec{\mathcal{E}}_{\lambda\xi}^*(\vec{r}) e^{i\omega_{\lambda\xi}t} \right] . \quad (3.2)$$

Na equação anterior, ξ é um terno ordenado de números quânticos espaciais que enumeram os modos normais de cada polarização do campo. A polarização é representada pelo número quântico interno $\lambda \in \{1, 2\}$. Note que ξ pode depender da polarização (ξ_{λ}).

Os operadores de aniquilação e criação, $a_{\lambda\xi}$ e $a_{\lambda\xi}^{\dagger}$, são adimensionais, de maneira que

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0 \text{ , } [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'} \text{ ;} \quad (3.3)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1 \text{ , } \langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^{\dagger} |0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\xi\xi'} . \quad (3.4)$$

A última igualdade vem da penúltima e da antepenúltima.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

O campo elétrico no interior do guia de ondas apresenta modos normais transversos magnéticos (TM, $\lambda = 1$) e transversos elétricos (TE, $\lambda = 2$). Por transverso aqui entendemos ortogonal à direção longitudinal do guia de ondas, no caso, o eixo z . Conforme obtido no apêndice C, os modos do campo, em coordenadas cilíndricas, são dados por

$$\vec{\mathcal{E}}_{1mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{1mnk_z} \left[\hat{z} + i \left(\frac{k_z}{k_{1mn}^2} \right) \nabla_t \right] \Psi_{1mnk_z}, \quad (3.5)$$

$$\vec{\mathcal{E}}_{2mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{2mnk_z} \left[-i \left(\frac{k_{2mnk_z}}{k_{2mn}^2} \right) \hat{z} \times \nabla_t \right] \Psi_{2mnk_z}, \quad (3.6)$$

enquanto²

$$\Psi_{1mnk_z} := J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.7)$$

$$\Psi_{2mnk_z} := J_{qm}(k_{2mn}\rho) \text{cos}(qm\phi) e^{ik_z z}; \quad (3.8)$$

$$m \in \mathbb{N}^* \text{ para } \lambda = 1, \quad m \in \mathbb{N} \text{ para } \lambda = 2, \quad n \in \mathbb{N}^*, \quad q = \frac{\pi}{\phi_0} \geq 1; \quad (3.9)$$

$$k_{\lambda mn} := \frac{\gamma_{\lambda, qm, n}}{R}, \quad k_{\lambda mnk_z} := \sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}; \quad (3.10)$$

$$J_{qm}(\gamma_{1, qm, n}) = 0, \quad J'_{qm}(\gamma_{2, qm, n}) = 0; \quad (3.11)$$

$$\nabla_t := \hat{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \hat{\phi} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{z} \times \nabla_t := -\hat{\rho} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} + \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \rho}. \quad (3.12)$$

A normalização do campo elétrico quantizado, a menos de uma fase, é

$$|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mnk_z}} X_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}), \quad \text{para } m > 0, \quad (3.13)$$

$$|\mathcal{E}_{2,0,n,k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{2\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{2,0,n}^2}{k_{2,0,n,k_z}} X_0(\gamma_{2,0,n}), \quad \text{para } m = 0, \quad (3.14)$$

com o volume do guia de ondas dado por

$$V := \frac{\phi_0}{2\pi} (\pi R^2 L) = \frac{\pi R^2 L}{2q} \quad (3.15)$$

e

$$X_\nu(\gamma) := \left[J'_\nu{}^2(\gamma) + \left(1 - \frac{\nu^2}{\gamma^2} \right) J_\nu^2(\gamma) \right]^{-1}. \quad (3.16)$$

²A rigor, o número quântico m deveria ser representado por m_λ , pois depende da polarização. Não obstante, como os modos TM e TE são ortogonais, termos de interferência entre eles nunca aparecem. Logo, não há necessidade de distinguir explicitamente m_1 de m_2 nas equações, desde que a diferença seja mantida em mente.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

O comprimento do guia de ondas é expresso como

$$L := \lim_{k'_z \rightarrow k_z} \lim_{\ell \rightarrow \infty} \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dz e^{i(k_z - k'_z)z} = 2\pi\delta(k_z - k'_z). \quad (3.17)$$

No caso, a soma-integral em (3.2) sobre os números quânticos espaciais é

$$\sum_{\xi}^{\dagger} := \sum_m \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi} \right). \quad (3.18)$$

As equações (3.3) e (3.4) tomam a forma:

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0, \quad [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \delta(k_z - k'_z); \quad (3.19)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1, \quad \langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^{\dagger} |0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \delta(k_z - k'_z). \quad (3.20)$$

Atente para a normalização dos estados de um fóton, posto que $L = 2\pi\delta(k_z - k'_z)$:

$$\langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda\xi}^{\dagger} |0\rangle = 1. \quad (3.21)$$

Sem embargo, o raio de Bohr do átomo ($a_0 \lesssim 0,1 \text{ nm}$) é pressuposto muito menor que os comprimentos de onda das transições atômicas dominantes ($a_0 \ll 2\pi c/\omega_{ab}$) e que a distância do átomo às paredes da cunha ($a_0 \ll d = \rho \cos(\min(\phi, (\phi_0 - \phi)))$). Os modos normais do campo que mais contribuem para os efeitos de fronteiras são os com comprimento de onda da ordem da distância do átomo às fronteiras, ou maiores; ou seja, no caso da cunha, $\frac{2\pi}{\sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}} \gtrsim d \gg a_0$. Logo, o campo elétrico desses modos pode ser considerado aproximadamente uniforme ao longo da extensão do átomo. Esta hipótese permite descrever a interação do átomo neutro com o campo eletromagnético na chamada aproximação de dipolo: o átomo pode ser tratado como uma partícula e o acoplamento com o campo dá-se pelo operador de dipolo elétrico.

A parte de interação do hamiltoniano do sistema+reservatório é

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\dagger} \sum_{\sigma} [d_{\sigma} \mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda\xi} t} a_{\lambda\xi} + \text{c.h.}], \quad (3.22)$$

onde $\vec{d} = (d_1, d_2, d_3)$ é o operador de dipolo atômico e $\sigma = 1, 2, 3$ é um índice sobre as componentes em qualquer base ortonormal de vetores no \mathbb{R}^3 . No caso particular de coordenadas cilíndricas, pode-se escrever também $\sigma = \rho, \phi, z$.

Método da equação mestra

O método da equação mestra provê os deslocamentos dos níveis de energia atômicos ocasionados pelo guia de (Veja seção 2.5.3.). Para um estado atômico $|a\rangle$, temos

$$\delta E_a(\vec{r}) = \sum_b \sum_\sigma \delta E_{ab}^\sigma(\vec{r}). \quad (3.23)$$

A soma em b é sobre todos os possíveis estados do átomo livre. Entretanto, como nenhum estado do átomo não-perturbado tem momento de dipolo elétrico permanente, $\delta E_{aa}^\sigma = 0$ para todo a .

O deslocamento da energia de um estado atômico tem duas contribuições. Uma advém da energia da polarização induzida no átomo por flutuações quânticas do campo ou por fótons reais (fr — flutuação do reservatório). Outra, deriva da energia retornada ao átomo por fótons virtuais produzidos por flutuações quânticas da polarização atômica (rr — reação do reservatório sobre o sistema).

$$\delta E_{ab}^\sigma(\vec{r}) = \delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) + \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}), \quad (3.24)$$

enquanto

$$\delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_\lambda \sum_{\lambda\xi}^f \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^\sigma(\vec{r})|^2 (2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1), \quad (3.25)$$

$$\delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_\lambda \sum_{\lambda\xi}^f \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^\sigma(\vec{r})|^2, \quad (3.26)$$

com

$$\alpha_{ab,\sigma}'^{(\pm)}(k) := -\frac{\alpha_{ab}^\sigma k_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} \mp \mathcal{P} \frac{1}{k + k_{ab}} \right], \quad (3.27)$$

onde

$$\alpha_{ab}^\sigma := -\frac{2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c k_{ab}} |\langle b | d_\sigma | a \rangle|^2. \quad (3.28)$$

A notação \mathcal{P} indica valor principal de Cauchy, conforme definido em (A.1):

$$\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_0} := \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\epsilon)} + \frac{1}{\omega - (\omega_0 + i\epsilon)} \right]. \quad (3.29)$$

O fator $\alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(k)$ é reputado como a parte dispersiva (reativa) da polarizabilidade atômica. Conquanto, $\alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(k)$ não tem uma interpretação simples.

O número médio de fótons reais em um modo normal do campo eletromagnético é representado por $\langle n_{\lambda\xi} \rangle$. Como o campo é considerado no estado de vácuo, temos

$$\langle n_{\lambda\xi} \rangle = 0. \quad (3.30)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

Efeitos causados por campos não-triviais, como térmicos ou de lasers, podem ser levados em conta sem grande aumento de dificuldade. A contribuição de fótons reais aparece simplesmente como uma parcela adicional do deslocamento de energia provocado pelas flutuações do reservatório (fr). Em outras palavras, em termos de esforço computacional, é um adendo ao cálculo feito para o estado de vácuo eletromagnético. A força dispersiva entre um átomo e uma parede condutora à temperatura finita foi calculada com o método da equação mestra por Mendes e Farina [64] em 2007.

Modos normais do campo eletromagnético

No interior do guia de ondas, as componentes vetoriais dos modos normais do campo elétrico são dadas explicitamente por

$$\mathcal{E}_z^{1mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{1mnk_z} J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.31)$$

$$\mathcal{E}_\rho^{1mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(i \frac{k_z}{k_{1mn}} \right) J'_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.32)$$

$$\mathcal{E}_\phi^{1mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(i \frac{k_z}{k_{1mn}^2} \right) \frac{qm}{\rho} J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{cos}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.33)$$

para os modos TM ($\lambda = 1$), e por

$$\mathcal{E}_z^{2mnk_z}(\vec{r}) = 0, \quad (3.34)$$

$$\mathcal{E}_\rho^{2mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{2mnk_z} \left(-i \frac{k_{2mnk_z}}{k_{2mn}^2} \right) \frac{qm}{\rho} J_{qm}(k_{2mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.35)$$

$$\mathcal{E}_\phi^{2mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{2mnk_z} \left(-i \frac{k_{2mnk_z}}{k_{2mn}} \right) J'_{qm}(k_{2mn}\rho) \text{cos}(qm\phi) e^{ik_z z}, \quad (3.36)$$

para os modos TE ($\lambda = 2$).

Dessa forma, para os TM, escrevemos

$$|\mathcal{E}_z^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{sen}^2(qm\phi), \quad (3.37)$$

$$|\mathcal{E}_\rho^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{sen}^2(qm\phi), \quad (3.38)$$

$$|\mathcal{E}_\phi^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \left(\frac{qm}{k_{1mn}\rho} \right)^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{cos}^2(qm\phi), \quad (3.39)$$

e, para os TE,

$$|\mathcal{E}_z^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = 0, \quad (3.40)$$

$$|\mathcal{E}_\rho^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2} \right) \left(\frac{qm}{k_{2mn}\rho} \right)^2 J_{qm}^2(k_{2mn}\rho) \text{sen}^2(qm\phi), \quad (3.41)$$

$$|\mathcal{E}_\phi^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2} \right) J_{qm}^2(k_{2mn}\rho) \text{cos}^2(qm\phi). \quad (3.42)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

Por conveniência, introduzimos a função

$$T_\nu(\gamma) := \frac{\gamma}{\gamma^2 J_\nu^2(\gamma) + (\gamma^2 - \nu^2) J_\nu^2(\gamma)}. \quad (3.43)$$

Pela relação (3.16), vemos que

$$X_\nu(\gamma) = \gamma T_\nu(\gamma). \quad (3.44)$$

Após substituirmos a identidade acima nas equações (3.13) e (C.2), obtemos

$$|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mnk_z}} \gamma_{\lambda, qm, n} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}), \quad \text{para } m > 0, \quad (3.45)$$

$$|\mathcal{E}_{2,0,n,k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{2\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{2,0,n}^2}{k_{2,0,n,k_z}} \gamma_{2,0,n} T_0(\gamma_{2,0,n}), \quad \text{para } m = 0. \quad (3.46)$$

E, ao usarmos a equação (3.10),

$$|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{1}{R} \frac{\gamma_{\lambda, qm, n}^3}{\sqrt{\gamma_{\lambda, qm, n}^2 + \gamma_z^2}} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}), \quad \text{para } m > 0, \quad (3.47)$$

$$|\mathcal{E}_{2,0,n,k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{2\epsilon_0 V} \right) \frac{1}{R} \frac{\gamma_{2,0,n}^3}{\sqrt{\gamma_{2,0,n}^2 + \gamma_z^2}} T_0(\gamma_{2,0,n}), \quad \text{para } m = 0, \quad (3.48)$$

com $\gamma_z := k_z R$.

Assim, as equações (3.37)-(3.42) podem ser reescritas na forma

$$|\mathcal{E}_\sigma^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2 = \mathcal{N}_{\lambda m} \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{1}{R} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) \frac{Q_\sigma^{\lambda, qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R)}{\sqrt{\gamma_{\lambda, qm, n}^2 + \gamma_z^2}}, \quad (3.49)$$

sendo

$$Q_z^{1,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = z^3 J_\nu^2(z \rho/R) \text{sen}^2(\nu\phi), \quad (3.50)$$

$$Q_\rho^{1,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = z \gamma_z^2 J_\nu^2(z \rho/R) \text{sen}^2(\nu\phi), \quad (3.51)$$

$$Q_\phi^{1,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = z^{-1} \gamma_z^2 \left(\frac{\nu}{\rho/R} \right)^2 J_\nu^2(z \rho/R) \cos^2(\nu\phi), \quad (3.52)$$

$$Q_z^{2,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = 0, \quad (3.53)$$

$$Q_\rho^{2,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = z^{-1} [z^2 + \gamma_z^2] \left(\frac{\nu}{\rho/R} \right)^2 J_\nu^2(z \rho/R) \text{sen}^2(\nu\phi), \quad (3.54)$$

$$Q_\phi^{2,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = z [z^2 + \gamma_z^2] J_\nu^2(z \rho/R) \cos^2(\nu\phi), \quad (3.55)$$

enquanto $\mathcal{N}_{10} = 0$, $\mathcal{N}_{20} = 1/2$ e $\mathcal{N}_{\lambda, m > 0} = 1$.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

As funções $Q_\sigma^{\lambda,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$ não têm pólos. Convergem inclusive na origem³, visto que $J_\nu(z \rightarrow 0) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{z}{\nu}\right)^\nu$. De fato, $Q_\sigma^{\lambda,\nu}(0; \gamma_z, \vec{r}/R) = 0$. Para $q \in \mathbb{N}^*$, não há singularidade em $z=0$. Porém, para $q \notin \mathbb{N}^*$, a origem é um ponto de ramificação. A linha de corte está sobre o semi-eixo real negativo.

Para calcularmos os deslocamentos energéticos dos estados atômicos, a equação (3.49) deve ser substituída nas equações (3.25) e (3.26).

Cálculo da parcela de reação do reservatório

Primeiramente, calcularemos a parcela de reação do reservatório (rr). Da equação (3.26), temos

$$\delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -2\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi}\right) \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(k_{\lambda mnk_z}) |\mathcal{E}_\sigma^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2. \quad (3.56)$$

A fim de analisarmos a estrutura analítica do integrando em (3.56), definimos $\gamma_{ab} := k_{ab}R$ e reescrevemos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(k) &= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma k_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} + \mathcal{P} \frac{1}{k + k_{ab}} \right] \\ &= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\gamma - \gamma_{ab}} + \mathcal{P} \frac{1}{\gamma + \gamma_{ab}} \right] \\ &= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{1}{\gamma - (\gamma_{ab} - i\epsilon)} + \frac{1}{\gamma - (\gamma_{ab} + i\epsilon)} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{\gamma + (\gamma_{ab} - i\epsilon)} + \frac{1}{\gamma + (\gamma_{ab} + i\epsilon)} \right] \right\} \\ &= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{\gamma}{\gamma^2 - (\gamma_{ab} - i\epsilon)^2} + \frac{\gamma}{\gamma^2 - (\gamma_{ab} + i\epsilon)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Daí, após fazermos $\delta := 2\epsilon|\gamma_{ab}|$, obtemos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(z, \gamma_z) &\equiv \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}) \\ &:= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}}{z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2 + i \operatorname{sgn}(\gamma_{ab}) \delta} + \frac{\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}}{z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2 - i \operatorname{sgn}(\gamma_{ab}) \delta} \right] \right\} \\ &:= -\frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 - i\delta)} + \frac{\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

³ O fator $\left(\frac{\nu}{\rho/R}\right)^2$ faz $Q_\rho^{2,0}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) \equiv 0$.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

Assim, a equação (3.56) toma a forma:

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = 2\pi \left(\frac{L}{2\pi}\right) \left(\frac{\hbar c}{V}\right) \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R), \end{aligned} \quad (3.59)$$

onde

$$f_{ab,\sigma,\lambda,\nu}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = P_{ab}^{rr}(z; \gamma_z) Q_{\sigma}^{\lambda,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R), \quad (3.60)$$

com

$$P_{ab}^{rr}(z; \gamma_z) = \frac{1}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 - i\delta)} + \frac{1}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta)}. \quad (3.61)$$

A alteração da ordem, na equação (3.59), entre qualquer parte da soma-integral $\sum_{\lambda\xi}^f$ e o limite $\lim_{\delta \rightarrow 0^+}$ é suposta possível.

O prefator da equação (3.59) pode ainda ser reexpresso com o uso da equação (3.15), de modo a termos

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = \frac{2q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^4} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R), \end{aligned} \quad (3.62)$$

A soma em n pode ser efetuada com a aplicação de uma generalização da fórmula de Abel-Plana. Para determinarmos especificamente qual fórmula de Abel-Plana generalizada usar, é imprescindível analisarmos a estrutura analítica de $f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$.

A função $f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$ tem possivelmente apenas um ponto de ramificação — a origem, no caso de $q \notin \mathbb{N}^*$. Conquanto, possui quatro pólos simples⁴, dois em $\text{Re}(z) \geq 0$. Estes últimos são γ_0 e γ_0^* , com

$$\gamma_0 := |\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta|^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{i}{2} \arg (|\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta|) \right]. \quad (3.63)$$

A fórmula de Abel-Plana generalizada [60, 62] apropriada para a estrutura analítica de $f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}$ é

⁴Se $\gamma_{ab} > \gamma_z$, os pólos da primeira parcela de $P_{ab}^{rr}(z; \gamma_z)$ são $\pm\gamma_0^*$ e da segunda, $\mp\gamma_0$. Se $\gamma_{ab} < \gamma_z$, os pólos da primeira parcela são $\mp\gamma_0$ e da segunda, $\pm\gamma_0^*$.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} T_{\nu}(\gamma_{\nu n}) f(\gamma_{\nu n}) &= \frac{1}{2} \text{v.p.} \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{\pi}{4} \text{Res}'_{z=0} f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} + \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{z=z_k, \text{Im}(z_k)=0} f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} - \\
&- i \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{z=z_k, \text{Im}(z_k)>0} f(z) \frac{\bar{H}_{\nu}^{(1)}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} + i \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{z=z_k, \text{Im}(z_k)<0} f(z) \frac{\bar{H}_{\nu}^{(2)}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} - \\
&- \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dy \frac{\bar{K}_{\nu}(y)}{\bar{I}_{\nu}(y)} [e^{-\nu\pi i} f(iy) + e^{\nu\pi i} f(-iy)] , \tag{3.64}
\end{aligned}$$

com as funções do tipo $\bar{Z}(z)$ definidas como

$$\bar{Z}(z) := AZ(z) + BzZ'(z), \quad \text{sendo } A \text{ e } B \text{ constantes reais arbitrárias.} \tag{3.65}$$

As constantes $\gamma_{\nu n}$ são as raízes de $\bar{J}_{\nu}(z) := AJ_{\nu}(z) + BzJ'_{\nu}(z)$ em $\text{Re}(z) > 0$. As funções $Y_{\nu}(z)$, $H_{\nu}^{(1,2)}(z)$, $I_{\nu}(z)$ e $K_{\nu}(z)$ são as funções de Neumann, Hankel e as modificadas de Bessel de primeiro e segundo tipos, respectivamente.

Denotamos por z_k os pólos simples de $f(z)$ em $\text{Re}(z) > 0$. $f(z)$ precisa ter o seguinte comportamento quando $|z| \rightarrow \infty$ ($z = x + iy$):

$$\begin{cases} |f(z)| < \epsilon(x) e^{c|y|}, & \epsilon(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0, \quad \text{para } c < 2; \text{ ou} \\ |f(z)| < M \frac{e^{2|y|}}{|z|^{\alpha}}, & \alpha > 1, \quad \text{para } c = 2. \end{cases} \tag{3.66}$$

A expansão em série para $f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)}$ em torno de $z=0$ deve ter a forma

$$f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} = z^{\mu} \sum_{l=0}^{\infty} c_l z^l + \log(z) \sum_{l=0}^{\infty} c'_l z^l, \quad \mu \geq -1. \tag{3.67}$$

O símbolo Res' denota resíduo, se $\mu = -1$, ou zero, se $\mu > -1$.

O caso $B = 0$ aplica-se aos modos TM ($\lambda = 1$), sendo $\bar{J}_{\nu}(\gamma_{1\nu n}) = 0$, enquanto o caso $A = 0$, aos modos TE ($\lambda = 2$), sendo $\bar{J}_{\nu}(\gamma_{2\nu n}) = 0$.

Ao identificarmos

$$f(z) \equiv \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} f_{ab, \sigma, \lambda, qm}^{rr}(z; \gamma_z, \bar{r}/R), \tag{3.68}$$

vemos imediatamente que o segundo termo do lado direito de (3.64) é zero, pois $f(z)$ não tem pólo em $z=0$.

Dada a alteração da ordem na equação (3.62) entre a soma em n e o limite $\lim_{\delta \rightarrow 0^+}$, a função $f(z)$ é analítica sobre o semi-eixo real positivo. Isto faz com que o terceiro termo do lado direito de (3.64) seja nulo. Além disso, no primeiro termo, o valor principal da integral corresponde à integral ordinária.

3.1 Aplicação do método da equação mestra

O limite do raio da abóbada cilíndrica do guia de onda para infinito ($R \rightarrow \infty$) pode ser pensado como

$$\rho/R \ll 1 \quad \text{e} \quad \gamma_{ab} = k_{ab}R \gg 1. \quad (3.69)$$

O quarto e o quinto termos da equação (3.64) obviamente não contribuem para (3.62) no limite $R \rightarrow \infty$. Consequentemente, a equação (3.62) resulta em

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= \frac{2q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \int_0^{\infty} dx \frac{1}{R^2} \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(x; \gamma_z) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2\pi} \frac{\bar{K}_{qm}(x)}{\bar{I}_{qm}(x)} \left[e^{-iqm\pi} \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(ix; \gamma_z) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(ix; \gamma_z, \vec{r}/R) + \text{c.c.} \right] \right\} \quad (3.70) \end{aligned}$$

Atente para as seguintes relações de escala:

$$\begin{aligned} P_{ab}^{rr}(x; \gamma_z) &= R^{-2} P_{ab}^{rr}(x/R; \gamma_z/R), \\ Q_{\sigma}^{\lambda, \nu}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) &= R^3 Q_{\sigma}^{\lambda, \nu}(x/R; \gamma_z/R, \vec{r}), \\ \gamma_{ab} &= R \gamma_{ab}/R. \end{aligned}$$

Desta forma, temos

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= \frac{q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \int_0^{\infty} dx \frac{1}{R^2} \times \\ &\times \left\{ \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}/R}{2} P_{ab}^{rr}(x/R; \gamma_z/R) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(x/R; \gamma_z/R, \vec{r}) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\pi} \frac{\bar{K}_{qm}(x)}{\bar{I}_{qm}(x)} \left[e^{-iqm\pi} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}/R}{2} P_{ab}^{rr}(ix/R; \gamma_z) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(ix/R; \gamma_z/R, \vec{r}) + \text{c.c.} \right] \right\}. \quad (3.71) \end{aligned}$$

Após definirmos a variável $\kappa := x/R$, chegamos a

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= \frac{q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} d\kappa \left\{ \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} k_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(\kappa; k_z) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\pi} \frac{\bar{K}_{qm}(\kappa R)}{\bar{I}_{qm}(\kappa R)} \left[e^{-iqm\pi} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} k_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(i\kappa; k_z) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(i\kappa; k_z, \vec{r}) + \text{c.c.} \right] \right\}. \quad (3.72) \end{aligned}$$

O primeiro termo da equação acima pôde ser escrito de forma completamente independente de R . Por outro lado, no segundo termo, a dependência explícita em R não pôde ser eliminada. Pelo comportamento assintótico das funções de Bessel modificadas,

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$K_\nu(x \gg 1) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \quad \text{e} \quad I_\nu(x \gg 1) \approx \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} e^x, \quad (3.73)$$

vemos que o segundo termo da equação (3.72) não contribui no limite $R \rightarrow \infty$.

Uma vez que o integrando na equação (3.72) é par em k_z , podemos ainda escrever

$$\delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = \frac{2q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \left[\frac{\alpha_{ab}^\sigma k_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(\kappa; k_z) Q_\sigma^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) \right]. \quad (3.74)$$

A partir deste ponto, já tendo explicitado e tomado em conta a estrutura analítica de $f(z)$, é interessante retrocedermos a notação e escrevermos

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} f(z) &= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) \\ &= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^\sigma \gamma_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(x; \gamma_z) Q_\sigma^{\lambda, qm}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) \\ &= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\alpha_{ab}^\sigma k_{ab}}{2} P_{ab}^{rr}(\kappa; k_z) Q_\sigma^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) \\ &= -\alpha_{ab,\sigma}'^{(-)} \left(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2} \right) \frac{Q_\sigma^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r})}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}}. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Portanto, a equação (3.74) resulta em

$$\delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{2q\hbar c}{\pi} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)} \left(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2} \right) \frac{Q_\sigma^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r})}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}}. \quad (3.76)$$

Para facilitar o acompanhamento, tornamos a escrever as funções $Q_\sigma^{\lambda,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r})$, agora em uma forma mais conveniente ao momento. Para $\lambda = 1$, temos

$$Q_z^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 J_\nu^2(\kappa\rho) \sin^2(\nu\phi), \quad (3.77)$$

$$Q_\rho^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \sin^2(\nu\phi), \quad (3.78)$$

$$Q_\phi^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \cos^2(\nu\phi), \quad (3.79)$$

e, para $\lambda = 2$,

$$Q_z^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = 0, \quad (3.80)$$

$$Q_\rho^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2} \right) \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \sin^2(\nu\phi), \quad (3.81)$$

$$Q_\phi^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2} \right) J_\nu^2(\kappa\rho) \cos^2(\nu\phi). \quad (3.82)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

A soma sobre as polarizações ($\lambda = 1, 2$) na equação (4.69) permite reagrupar os termos, de maneira que

$$\delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{2q\hbar c}{\pi} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa^3}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}} \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \sum_{m=0}^{\infty'} S_\sigma^{qm}(\kappa, k_z; \vec{r}), \quad (3.83)$$

onde \sum' indica que somente metade do termo $m=0$ deve ser tomada. As funções $S_\sigma^\nu(\kappa, k_z; \vec{r})$ são definidas como

$$S_z^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = J_\nu^2(\kappa\rho) \text{sen}^2(\nu\phi), \quad (3.84)$$

$$S_\rho^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = \left[\left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 J_\nu'^2(\kappa\rho) + \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2} \right) \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \right] \text{sen}^2(\nu\phi), \quad (3.85)$$

$$S_\phi^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2} \right) J_\nu'^2(\kappa\rho) + \left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \right] \text{cos}^2(\nu\phi). \quad (3.86)$$

Nos casos especiais quando $q \in \mathbb{N}^*$, a soma em m pode ser realizada com o uso do seguinte teorema de adição de funções de Bessel [30]:

$$\sum_{m=0}^{\infty'} J_{qm}^2(\kappa\rho) \cos(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_0\left(2\kappa\rho \text{sen}\left(\phi + \frac{\pi l}{q}\right)\right), \quad (3.87)$$

Uma série de relações derivadas da fórmula (3.87) serão necessárias. Por brevidade, na sequência usaremos

$$\psi_l := \phi + \vartheta_l, \quad \text{com } \vartheta_l := \frac{\pi l}{q}. \quad (3.88)$$

Em primeiro lugar, quando $\phi=0$ em (3.87), temos

$$\sum_{m=0}^{\infty'} J_{qm}^2(\kappa\rho) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_0(2\kappa\rho \text{sen}\vartheta_l). \quad (3.89)$$

Em segundo lugar, derivamos (3.87) em relação a ϕ para obtermos

$$\sum_{m=0}^{\infty'} (2qm) J_{qm}^2(\kappa\rho) \text{sen}(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_1(2\kappa\rho \text{sen}\psi_l) [2\kappa\rho \text{cos}\psi_l],$$

onde usamos $J_0'(z) = -J_1(z)$. E, ao derivar novamente a equação anterior, temos

$$\sum_{m=0}^{\infty'} (2qm)^2 J_{qm}^2(\kappa\rho) \text{cos}(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left\{ J_1'(2\kappa\rho \text{sen}\psi_l) [2\kappa\rho \text{cos}\psi_l]^2 - J_1(2\kappa\rho \text{sen}\psi_l) [2\kappa\rho \text{sen}\psi_l] \right\}.$$

Lançamos mão então das relações $J_1'(z) = J_0(z) - \frac{1}{z}J_1(z)$ e $\text{cos}^2\psi = 1 - \text{sen}^2\psi$ para obter

$$\sum_{m=0}^{\infty'} \left(\frac{qm}{\kappa\rho} \right)^2 J_{qm}^2(\kappa\rho) \text{cos}(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[J_0(2\kappa\rho \text{sen}\psi_l) \text{cos}^2\psi_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \text{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \text{sen}\psi_l} \right]. \quad (3.90)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

Em terceiro lugar, a subtração de (3.87) por (3.90) fornece

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{qm}{\kappa\rho} \right)^2 \right] J_{qm}^2(\kappa\rho) \cos(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}^2\psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} \right]. \quad (3.91)$$

Em quarto lugar, derivamos (3.87) em relação a $\kappa\rho$:

$$\sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}(\kappa\rho) J'_{qm}(\kappa\rho) \cos(2qm\phi) = -\frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}\psi_l. \quad (3.92)$$

Em quinto lugar, derivamos (3.92) em relação a $\kappa\rho$:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \left[J_{qm}^{\prime 2}(\kappa\rho) + J_{qm}(\kappa\rho) J_{qm}^{\prime\prime}(\kappa\rho) \right] \cos(2qm\phi) &= -\frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_1'(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) [2 \operatorname{sen}^2\psi_l] \\ &= \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left\{ J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \frac{2 \operatorname{sen}^2\psi_l}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) [2 \operatorname{sen}^2\psi_l] \right\}. \end{aligned}$$

Mas, pela equação de Bessel, escrevemos

$$J_{\nu}^{\prime\prime}(\kappa\rho) = -\frac{1}{\kappa\rho} J_{\nu}'(\kappa\rho) - \left[1 - \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 \right] J_{\nu}(\kappa\rho).$$

Daí, segue que

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ J_{qm}^{\prime 2}(\kappa\rho) - \frac{1}{\kappa\rho} J_{qm}(\kappa\rho) J'_{qm}(\kappa\rho) - \left[1 - \left(\frac{\nu}{\kappa\rho} \right)^2 \right] J_{qm}^2(\kappa\rho) \right\} \cos(2qm\phi) &= \\ = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left\{ \frac{1}{\kappa\rho} J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}\psi_l - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) [2 \operatorname{sen}^2\psi_l] \right\}. \end{aligned}$$

Assim, ao substituírmos (3.91) e (3.92) na equação acima, chegamos a

$$\sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}^{\prime 2}(\kappa\rho) \cos(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}^2\psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} \right]. \quad (3.93)$$

Antes de fazermos uso das equações (3.87), (3.90) e (3.93), é preciso adaptá-las um pouco mais aos nossos propósitos. Considere as relações

$$\cos 2a = 2 \cos^2 a - 1, \quad (3.94)$$

$$\cos 2a = 1 - 2 \operatorname{sen}^2 a. \quad (3.95)$$

Com (3.95) e (3.89), a equação (3.87) pode ser reescrita como

$$\Upsilon_z(\kappa; \vec{r}) := \sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}^2(\kappa\rho) \operatorname{sen}^2(qm\phi) = \frac{1}{4q} \sum_{l=0}^{q-1} [J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)], \quad (3.96)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

De forma similar, a equação (3.90) fica

$$\begin{aligned} \Upsilon_{\phi 1}(\kappa; \vec{r}) &:= \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{qm}{\kappa\rho} \right)^2 J_{qm}^2(\kappa\rho) \cos^2(qm\phi) = \\ &= \frac{1}{4q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos^2 \psi_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} + \right. \\ &\quad \left. + J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \cos^2 \vartheta_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right]. \end{aligned} \quad (3.97)$$

E ainda,

$$\begin{aligned} \Upsilon_{\rho 1}(\kappa; \vec{r}) &:= \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{qm}{\kappa\rho} \right)^2 J_{qm}^2(\kappa\rho) \operatorname{sen}^2(qm\phi) = \\ &= \frac{1}{4q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos^2 \psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} + \right. \\ &\quad \left. + J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \cos^2 \vartheta_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right]. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Analogamente, da equação (3.93) temos

$$\begin{aligned} \Upsilon_{\phi 2}(\kappa; \vec{r}) &:= \sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}^2(\kappa\rho) \cos^2(qm\phi) = \\ &= \frac{1}{4q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}^2 \psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} - \right. \\ &\quad \left. - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \operatorname{sen}^2 \vartheta_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right]. \end{aligned} \quad (3.99)$$

e

$$\begin{aligned} \Upsilon_{\rho 2}(\kappa; \vec{r}) &:= \sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}^2(\kappa\rho) \operatorname{sen}^2(qm\phi) = \\ &= \frac{1}{4q} \sum_{l=0}^{q-1} \left[J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}^2 \psi_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} - \right. \\ &\quad \left. - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \operatorname{sen}^2 \vartheta_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right]. \end{aligned} \quad (3.100)$$

Portanto, as componentes cartesianas da parcela do tipo rr do deslocamento de energia tomam a forma:

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,z}^{rr}(\vec{r}) &= -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} d\kappa \frac{\kappa^3}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}} \alpha_{ab,z}^{l(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \times \\ &\quad \times [J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)], \end{aligned} \quad (3.101)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$\begin{aligned}
\delta E_{ab,\rho}^{rr}(\vec{r}) = & -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa^3}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}} \alpha_{ab,\rho}'^{(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \times \\
& \times \left\{ \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos^2 \psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \cos^2 \vartheta_l - \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right] + \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos(2\psi_l) + J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos(2\vartheta_l) \right] \right\}, \quad (3.102)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta E_{ab,\phi}^{rr}(\vec{r}) = & -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \frac{\kappa^3}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}} \alpha_{ab,\phi}'^{(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \times \\
& \times \left\{ \left[-J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \operatorname{sen}^2 \psi_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l} - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l) \operatorname{sen}^2 \vartheta_l + \frac{J_1(2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l)}{2\kappa\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right] + \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{k_z}{\kappa} \right)^2 \left[J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos(2\psi_l) + J_0(2\kappa\rho \operatorname{sen}\psi_l) \cos(2\vartheta_l) \right] \right\}. \quad (3.103)
\end{aligned}$$

Para efetuar as integrais restantes em k_z e κ é interessante passar para coordenadas polares. Assim, definimos

$$k_z := k \cos \theta, \quad \kappa := k \operatorname{sen} \theta \quad \Longrightarrow \quad k = \sqrt{\kappa^2 + k_z^2}, \quad dk_z d\kappa = k dk d\theta. \quad (3.104)$$

Daí, após valerem-nos de relação $\operatorname{sen}^3 \theta = \operatorname{sen} \theta (1 - \cos^2 \theta)$,

$$\begin{aligned}
\delta E_{ab,z}^{rr}(\vec{r}) = & -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk \int_0^{\pi/2} d\theta k^3 \alpha_{ab,z}'^{(-)}(k) (\operatorname{sen} \theta - \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta) \times \\
& \times [-J_0(2k\rho \operatorname{sen}\psi_l \operatorname{sen} \theta) + J_0(2k\rho \operatorname{sen}\vartheta_l \operatorname{sen} \theta)], \quad (3.105)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta E_{ab,\rho}^{rr}(\vec{r}) = & -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk \int_0^{\pi/2} d\theta k^3 \alpha_{ab,\rho}'^{(-)}(k) \times \\
& \times \left\{ -\operatorname{sen} \theta \left[J_0(2k\rho \operatorname{sen}\psi_l \operatorname{sen} \theta) \cos^2 \psi_l - J_0(2k\rho \operatorname{sen}\vartheta_l \operatorname{sen} \theta) \cos^2 \vartheta_l \right] + \right. \\
& \quad \left. + \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta \left[J_0(2k\rho \operatorname{sen}\psi_l \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen}^2 \psi_l - J_0(2k\rho \operatorname{sen}\psi_l \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen}^2 \vartheta_l \right] + \right. \\
& \quad \left. + \operatorname{sen}^2 \theta \left[\frac{J_1(2k\rho \operatorname{sen}\psi_l \operatorname{sen} \theta)}{2k\rho \operatorname{sen}\psi_l} - \frac{J_1(2k\rho \operatorname{sen}\vartheta_l \operatorname{sen} \theta)}{2k\rho \operatorname{sen}\vartheta_l} \right] \right\}, \quad (3.106)
\end{aligned}$$

$$\delta E_{ab,\phi}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk \int_0^{\pi/2} d\theta k^3 \alpha_{ab,\phi}'^{(-)}(k) \times$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$\begin{aligned} & \times \left\{ - \operatorname{sen} \theta \left[J_0(2k\rho \operatorname{sen} \psi_l \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen}^2 \psi_l + J_0(2k\rho \operatorname{sen} \vartheta_l \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen}^2 \vartheta_l \right] + \right. \\ & \quad + \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta \left[J_0(2k\rho \operatorname{sen} \psi_l \operatorname{sen} \theta) \cos^2 \psi_l + J_0(2k\rho \operatorname{sen} \vartheta_l \operatorname{sen} \theta) \cos^2 \vartheta_l \right] + \\ & \quad \left. + \operatorname{sen}^2 \theta \left[\frac{J_1(2k\rho \operatorname{sen} \psi_l \operatorname{sen} \theta)}{2k\rho \operatorname{sen} \psi_l} + \frac{J_1(2k\rho \operatorname{sen} \vartheta_l \operatorname{sen} \theta)}{2k\rho \operatorname{sen} \vartheta_l} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.107)$$

Todas as integrais azimutais anteriores podem ser calculadas com o auxílio da fórmula [79]

$$\int_0^{\pi/2} d\theta J_\mu(a \operatorname{sen} \theta) (\operatorname{sen} \theta)^{\mu+1} (\cos \theta)^{2\nu+1} = 2^\nu \Gamma(\nu+1) a^{-\nu-1} J_{\nu+\mu+1}(a), \quad (3.108)$$

válida para $\operatorname{Re}(\nu) > -1$ e $\operatorname{Re}(\mu) > -1$. Dela obtemos

$$\int_0^{\pi/2} d\theta J_0(a \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen} \theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) a^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(a) = \frac{\operatorname{sen} a}{a} = j_0(a), \quad (3.109)$$

$$\int_0^{\pi/2} d\theta J_0(a \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta = \sqrt{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) a^{-\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(a) = \frac{\operatorname{sen} a}{a^3} - \frac{\cos a}{a^2} = \frac{j_1(a)}{a}, \quad (3.110)$$

$$\int_0^{\pi/2} d\theta J_1(a \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen}^2 \theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) a^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{3}{2}}(a) = \frac{\operatorname{sen} a}{a^2} - \frac{\cos a}{a} = j_1(a), \quad (3.111)$$

onde $j_l(x) := \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ são funções de Bessel esféricas.

É útil definirmos as funções

$$G_1(x) := -\frac{\operatorname{sen} x}{x^3} + \frac{\cos x}{x^2} = -\frac{j_1(x)}{x}, \quad (3.112)$$

$$G_2(x) := G_1(x) + \frac{\operatorname{sen} x}{x} = -\frac{j_1(x)}{x} + j_0(x), \quad (3.113)$$

cujos gráficos são mostrados na figura 3.2.

Desta maneira, após umas poucas manipulações, encontramos

$$\delta E_{ab,z}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^3 \alpha_{ab,z}^{(-)}(k) \left[H_z(2k\rho, \psi_l) - H_z(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.114)$$

$$\delta E_{ab,\rho}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^3 \alpha_{ab,\rho}^{(-)}(k) \left[H_\rho(2k\rho, \psi_l) - H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.115)$$

$$\delta E_{ab,\phi}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^3 \alpha_{ab,\phi}^{(-)}(k) \left[H_\phi(2k\rho, \psi_l) + H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.116)$$

onde

$$H_z(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi), \quad (3.117)$$

$$H_\rho(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi) \cos^2 \psi + 2G_1(x \operatorname{sen} \psi) \operatorname{sen}^2 \psi, \quad (3.118)$$

$$H_\phi(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi) \operatorname{sen}^2 \psi + 2G_1(x \operatorname{sen} \psi) \cos^2 \psi. \quad (3.119)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

Falta apenas fazer a integral em k da parcela de reação do reservatório (rr). No entanto, no momento, é preferível primeiramente efetuar o cômputo da parcela de flutuação do reservatório (fr) até este mesmo ponto. Então, poderemos calcular a integral em k presente diretamente na soma das duas parcelas. Assim, poupamos um pouco de trabalho.

Cálculo da parcela de flutuação do reservatório

Com o objetivo de calcular a parcela de deslocamento energético do estado atômico $|a\rangle$ associada às flutuações do reservatório (fr), retornamos à equação (3.25). Na hipótese do campo eletromagnético estar no estado de vácuo ($\langle n_{\lambda\xi} \rangle = 0$), temos

$$\delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{4\pi\epsilon_0}{2} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi} \right) \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(k_{\lambda mnk_z}) |\mathcal{E}_{\sigma}^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2. \quad (3.120)$$

Para analisarmos a estrutura analítica do integrando em (3.120), reescrevemos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(k) &= -\frac{\alpha_{ab}^{\sigma} k_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} - \mathcal{P} \frac{1}{k + k_{ab}} \right] \\ &= -\frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{\gamma - \gamma_{ab}} - \mathcal{P} \frac{1}{\gamma + \gamma_{ab}} \right] \\ &= -\frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{\gamma_{ab}}{\gamma^2 - (\gamma_{ab} - i\varepsilon)^2} + \frac{\gamma_{ab}}{\gamma^2 - (\gamma_{ab} + i\varepsilon)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.121)$$

Daí, após fazermos $\delta := 2\varepsilon|\gamma_{ab}|$, segue que

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(z, \gamma_z) &\equiv \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}) \\ &:= -\frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\frac{\gamma_{ab}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 - i\delta)} + \frac{\gamma_{ab}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.122)$$

Ao substituirmos as equações (3.49) e (3.121) na equação (3.120), obtemos

$$\begin{aligned} \delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) &= \frac{2q\hbar c}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^4} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} \times \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) f_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{fr}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R), \end{aligned} \quad (3.123)$$

onde

$$f_{ab,\sigma,\lambda,\nu}^{fr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = P_{ab}^{fr}(z; \gamma_z) Q_{\sigma}^{\lambda,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R), \quad (3.124)$$

com

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$P_{ab}^{fr}(z; \gamma_z) = \frac{1}{\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}} \left[\frac{\gamma_{ab}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 - i\delta)} + \frac{\gamma_{ab}}{z^2 - (\gamma_{ab}^2 - \gamma_z^2 + i\delta)} \right]. \quad (3.125)$$

Como no caso da contribuição de reação do reservatório (rr), a soma em n pode ser efetuada com a aplicação de uma fórmula de Abel-Plana generalizada. Porém, a estrutura analítica de $f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{fr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$ é diferente da de $f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$. A função $f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{fr}$ tem os mesmos pólos e o possível ponto de ramificação na origem quando $q \notin \mathbb{N}^*$. Entretanto, apresenta também dois novos pontos de ramificação sobre o eixo imaginário: $z = \pm i|\gamma_z|$.

A fórmula de Abel-Plana generalizada apropriada à estrutura analítica de $f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{fr}$ é

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} T_{\nu}(\gamma_{\nu n}) f(\gamma_{\nu n}) &= \frac{1}{2} \text{v.p.} \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{\pi}{4} \text{Res}'_{z=0} f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} + \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{z=z_k} f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} - \\ &- i \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{\substack{z=z_k \\ \text{Im}(z_k) > 0}} f(z) \frac{\bar{H}_{\nu}^{(1)}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} + i \frac{\pi}{2} \sum_k \text{Res}_{\substack{z=z_k \\ \text{Im}(z_k) < 0}} f(z) \frac{\bar{H}_{\nu}^{(2)}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} - \\ &- \frac{1}{2\pi} \int_0^c dy \frac{\bar{K}_{\nu}(y)}{\bar{I}_{\nu}(y)} [e^{-\nu\pi i} f_1(iy) + e^{\nu\pi i} f_1(-iy)] (z^2 + c^2)^{\pm 1/2} \mp \\ &\mp \frac{i}{2\pi} \int_c^{\infty} dy \frac{\bar{K}_{\nu}(y)}{\bar{I}_{\nu}(y)} [e^{-\nu\pi i} f_1(iy) - e^{\nu\pi i} f_1(-iy)] (z^2 + c^2)^{\pm 1/2}, \end{aligned} \quad (3.126)$$

com $f(z) = f_1(z) (z^2 + c^2)^{\pm 1/2}$, $c > 0$.

Identificamos

$$f(z) \equiv \frac{1}{R^2} \frac{\alpha_{ab}^{\sigma} \gamma_{ab}}{2} f_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{fr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R). \quad (3.127)$$

No limite do raio da abóbada cilíndrica do guia de onda para infinito ($R \rightarrow \infty$) todos os termos, exceto o primeiro, do lado direito da equação (3.126) são nulos e não contribuem para (3.123) pelas mesmas razões expostas anteriormente para a parcela rr de deslocamento de energia.

A equação (3.123) resulta em

$$\delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{2q\hbar c}{\pi} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} d\kappa \alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \frac{Q_{\sigma}^{\lambda,qm}(\kappa; k_z, \vec{r})}{\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}}. \quad (3.128)$$

As somas em λ e m também são feitas de modo análogo. Desta forma, chegamos a

$$\delta E_{ab,z}^{fr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^{\infty} dk k^3 \alpha_{ab,z}'^{(+)}(k) [H_z(2k\rho, \psi_l) - H_z(2k\rho, \vartheta_l)], \quad (3.129)$$

$$\delta E_{ab,\rho}^{fr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^{\infty} dk k^3 \alpha_{ab,\rho}'^{(+)}(k) [H_{\rho}(2k\rho, \psi_l) - H_{\rho}(2k\rho, \vartheta_l)], \quad (3.130)$$

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$\delta E_{ab,\phi}^{fr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^3 \alpha_{ab,\phi}'^{(+)}(k) \left[H_\phi(2k\rho, \psi_l) + H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right]. \quad (3.131)$$

A essa altura, estamos prontos para somar as parcelas fr e rr de deslocamentos de energia, referente a cada componente cartesiana do vetor de dipolo formado entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$.

Deslocamentos de energia

Começamos por escrever novamente a equação (3.24):

$$\delta E_{ab,\sigma}(\vec{r}) = \delta E_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) + \delta E_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}). \quad (3.132)$$

Atentemos para o fato de

$$b > a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b < 0 \quad \text{e} \quad b < a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b > 0, \quad (3.133)$$

de maneira que

$$\alpha_{ab}^\sigma k_{ab} = -|\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}|. \quad (3.134)$$

Assim, podemos escrever (3.27) como

$$\alpha_{ab,\sigma}'^{(\pm)}(k) := \frac{|\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}|}{2} \left[\mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} \mp \mathcal{P} \frac{1}{k + k_{ab}} \right]. \quad (3.135)$$

Ao expandirmos a equação (3.132), surge o fator

$$\alpha_{ab,\sigma}'^{(+)}(k) + \alpha_{ab,\sigma}'^{(-)}(k) = |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}}. \quad (3.136)$$

Logo⁵,

$$\delta E_{ab,z}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} |\alpha_{ab}^z| |k_{ab}| \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^3}{k - k_{ab}} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_z(2k\rho, \psi_l) - \sum_{l=1}^{q-1} H_z(2k\rho, \vartheta_l) - \frac{2}{3} \right], \quad (3.137)$$

$$\delta E_{ab,\rho}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} |\alpha_{ab}^\rho| |k_{ab}| \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^3}{k - k_{ab}} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_\rho(2k\rho, \psi_l) - \sum_{l=1}^{q-1} H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) - \frac{2}{3} \right], \quad (3.138)$$

$$\delta E_{ab,\phi}(\vec{r}) = \frac{\hbar c}{2\pi} |\alpha_{ab}^\phi| |k_{ab}| \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^3}{k - k_{ab}} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_\phi(2k\rho, \psi_l) + \sum_{l=1}^{q-1} H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) - \frac{2}{3} \right]. \quad (3.139)$$

Nas equações acima, os respectivos termos independentes da posição do átomo foram destacados. Estes vêm de

$$\lim_{l \rightarrow 0} G_1(2k\rho \text{sen} \vartheta_l) = -\frac{1}{3} \quad \text{e} \quad \lim_{l \rightarrow 0} G_2(2k\rho \text{sen} \vartheta_l) = \frac{2}{3}. \quad (3.140)$$

Todavia, por não dependerem da posição, podem ser descartados no potencial dispersivo.

⁵Para uma função analítica $f(k)$, $\text{v.p.} \int dk \frac{f(k)}{k - k_0} = \int dk \mathcal{P} \frac{1}{k - k_0} f(k)$.

Potencial dispersivo

O potencial dispersivo sentido por um átomo em um estado $|a\rangle$ é a soma das energias de polarização de todos os termos de dipolo com os demais estados atômicos $|b\rangle$.

$$V_a(\vec{r}) = V_a^z(\vec{r}) + V_a^\rho(\vec{r}) + V_a^\phi(\vec{r}), \quad (3.141)$$

com

$$V_a^z(\vec{r}) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{b \neq a} \Gamma_{b \leftrightarrow a}^{(o)z} \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{1}{k - k_{ab}} \frac{k^3}{|k_{ab}|^3} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_z(2k\rho, \psi_l) - \sum_{l=1}^{q-1} H_z(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.142)$$

$$V_a^\rho(\vec{r}) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{b \neq a} \Gamma_{b \leftrightarrow a}^{(o)\rho} \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{1}{k - k_{ab}} \frac{k^3}{|k_{ab}|^3} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_\rho(2k\rho, \psi_l) - \sum_{l=1}^{q-1} H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.143)$$

$$V_a^\phi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{b \neq a} \Gamma_{b \leftrightarrow a}^{(o)\phi} \text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{1}{k - k_{ab}} \frac{k^3}{|k_{ab}|^3} \left[\sum_{l=0}^{q-1} H_\phi(2k\rho, \psi_l) + \sum_{l=1}^{q-1} H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (3.144)$$

onde introduzimos a taxa de emissão espontânea do átomo no espaço livre entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, para cada componente cartesiana σ da polarização atômica,

$$\Gamma_{b \leftrightarrow a}^{(o)\sigma} := \frac{1}{\pi\epsilon_0\hbar} |\langle a|d_\sigma|b\rangle|^2 |k_{ab}|^3 = 2c|\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}|^4. \quad (3.145)$$

Observe que $\Gamma_{a \leftrightarrow a}^{(o)\sigma} = 0$. De fato, define-se $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(o)\sigma} := \frac{1}{\pi\epsilon_0\hbar} |\langle a|d_\sigma|b\rangle|^2 k_{ba}^3$.

3.1.1 Cálculo do valor principal

Antes de realizarmos as integrais restantes em (3.142)-(3.144), é preciso atentar para

$$\mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} = \mathcal{P} \frac{\theta(k_{ab})}{k - |k_{ab}|} + \mathcal{P} \frac{\theta(-k_{ab})}{k + |k_{ab}|} \quad (3.146)$$

$$= \mathcal{P} \frac{\theta(k_{ab})}{k - |k_{ab}|} + \frac{\theta(-k_{ab})}{k + |k_{ab}|}, \quad \text{se } k > 0. \quad (3.147)$$

Portanto, o somatório $\sum_{b \neq a}$ deve ser separado em duas partes:

$$\sum_{b \neq a} \mathcal{P} \frac{1}{k - k_{ab}} = \sum_{b < a} \mathcal{P} \frac{1}{k - |k_{ab}|} + \sum_{b > a} \frac{1}{k + |k_{ab}|} \quad (k > 0). \quad (3.148)$$

A primeira é ressonante e deve-se às flutuações de dipolos virtuais formados com estados atômicos menos excitados que $|a\rangle$ ($b < a$). Está associada à emissão de fótons virtuais. A segunda, não-ressonante, está ligada às oscilações induzidas por fótons virtuais de dipolos formados com estados mais excitados que $|a\rangle$ ($b > a$).

3.1 Aplicação do método da equação mestra

As integrais não-ressonantes em (3.142)-(3.144) são do tipo

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n} \cos(\lambda x)}{x + x_0} = (-1)^{n+1} x_0^{2n} \mathcal{G}^{(2n)}(\lambda x_0), \quad n \in \mathbb{N}; \quad (3.149)$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n+1} \cos(\lambda x)}{x + x_0} = (-1)^n x_0^{2n+1} \mathcal{G}^{(2n)}(\lambda x_0), \quad n \in \mathbb{N}; \quad (3.150)$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n} \text{sen}(\lambda x)}{x + x_0} = (-1)^n x_0^{2n} \mathcal{F}^{(2n)}(\lambda x_0), \quad n \in \mathbb{N}; \quad \text{ou} \quad (3.151)$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1} \text{sen}(\lambda x)}{x + x_0} = (-1)^{n+1} x_0^{2n-1} \mathcal{F}^{(2n)}(\lambda x_0), \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (3.152)$$

com $\lambda > 0$ e $x_0 \geq 0$. O sobrescrito $(2n)$ denota derivada desta ordem. As funções $\mathcal{F}(x)$ e $\mathcal{G}(x)$ são definidas como

$$\mathcal{F}(x) := \int_0^{\infty} dt \frac{\text{sen } t}{t + x} = \text{Ci}(x) \text{sen } x - \text{si}(x) \cos x, \quad (3.153)$$

$$\mathcal{G}(x) := - \int_0^{\infty} dt \frac{\cos t}{t + x} = \text{Ci}(x) \cos x + \text{si}(x) \text{sen } x, \quad (3.154)$$

sendo

$$\text{si}(x) := -\frac{\pi}{2} + \int_0^x dt \frac{\text{sen } t}{t} \quad \text{e} \quad (3.155)$$

$$\text{Ci}(x) := \gamma_{\mathcal{E}} + \ln x + \int_0^x dt \frac{\cos t - 1}{t}. \quad (3.156)$$

$\gamma_{\mathcal{E}} = 0,577215664\dots$ é a constante de Euler-Mascheronni.

Por exemplo, uma das integrais não-ressonantes em (3.142) é

$$\int_0^{\infty} dk \frac{k^3}{k + |k_{ab}|} \frac{\text{sen}(\lambda k)}{\lambda k} = -\frac{1}{\lambda} \frac{d^2}{d\lambda^2} \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen}(\lambda k)}{k + |k_{ab}|} \quad (3.157)$$

$$= -\frac{1}{\lambda} \frac{d^2}{d\lambda^2} \mathcal{F}(\lambda |k_{ab}|) = -\frac{|k_{ab}|^2}{\lambda} \mathcal{F}^{(2)}(\lambda |k_{ab}|). \quad (3.158)$$

Com o uso das relações

$$\frac{d}{dx} \text{si}(x) = \frac{\text{sen } x}{x} \quad \text{e} \quad \frac{d}{dx} \text{Ci}(x) = \frac{\cos x}{x}, \quad (3.159)$$

é fácil ver que

$$\mathcal{G}(x) = \frac{d}{dx} \mathcal{F}(x) \quad \text{e} \quad \frac{d}{dx} \mathcal{G}(x) = \frac{1}{x} - \mathcal{F}(x). \quad (3.160)$$

As derivadas superiores de $\mathcal{F}(x)$ são dadas por

3.1 Aplicação do método da equação mestra

$$(-1)^n \mathcal{F}^{(2n)}(x) = \mathcal{F}(x) - \frac{1}{x} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j (2j)!}{x^{2j}}, \quad n \in \mathbb{N}^*; \quad (3.161)$$

$$(-1)^n \mathcal{F}^{(2n+1)}(x) = \mathcal{G}(x) + \frac{1}{x} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j (2j+1)!}{x^{2j+1}}, \quad n \in \mathbb{N}^*; \quad (3.162)$$

das quais é simples encontrar as de $\mathcal{G}(x)$.

As integrais ressonantes em (3.142)-(3.144) dão um pouco mais de trabalho. A partir do teorema de resíduos, demonstra-se as relações

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f(k)}{k-k_0} e^{i\lambda k} = i\pi f(k_0) e^{i\lambda k_0} + \int_0^\infty dk \frac{f(-k)}{k+k_0} e^{-i\lambda k}, \quad (3.163)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f(k)}{k-k_0} e^{-i\lambda k} = -i\pi f(k_0) e^{-i\lambda k_0} + \int_0^\infty dk \frac{f(-k)}{k+k_0} e^{i\lambda k}, \quad (3.164)$$

válidas para $k_0 \geq 0$ e $\lambda > 0$, com

$$\lim_{z \rightarrow \infty} |f(z)| e^{-\lambda |\text{Im}(z)|} = 0. \quad (3.165)$$

Se $\lambda = 0$, a validade do teorema ainda é garantida pelo lema de Jordan, desde que $f(k)$ seja uma função polinomial.

Das relações (3.163) e (3.164), obtemos

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f(k)}{k-k_0} \cos(\lambda k) = -\pi f(k_0) \text{sen}(\lambda k_0) + \int_0^\infty dk \frac{f(-k)}{k+k_0} \cos(\lambda k), \quad (3.166)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f(k)}{k-k_0} \text{sen}(\lambda k) = \pi f(k_0) \cos(\lambda k_0) - \int_0^\infty dk \frac{f(-k)}{k+k_0} \text{sen}(\lambda k). \quad (3.167)$$

Caso $f(k)$ tenha paridade definida, as equações anteriores levam imediatamente a

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{par}}(k)}{k-k_0} \cos(\lambda k) = -\pi f_{\text{par}}(k_0) \text{sen}(\lambda k_0) + \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{par}}(k)}{k+k_0} \cos(\lambda k), \quad (3.168)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{impar}}(k)}{k-k_0} \cos(\lambda k) = -\pi f_{\text{impar}}(k_0) \text{sen}(\lambda k_0) - \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{impar}}(k)}{k+k_0} \cos(\lambda k), \quad (3.169)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{par}}(k)}{k-k_0} \text{sen}(\lambda k) = \pi f_{\text{par}}(k_0) \cos(\lambda k_0) - \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{par}}(k)}{k+k_0} \text{sen}(\lambda k), \quad (3.170)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{impar}}(k)}{k-k_0} \text{sen}(\lambda k) = \pi f_{\text{impar}}(k_0) \cos(\lambda k_0) + \int_0^\infty dk \frac{f_{\text{impar}}(k)}{k+k_0} \text{sen}(\lambda k). \quad (3.171)$$

Assim, se $f(k)$ for uma função monomial, ao substituirmos as integrais (3.149)-(3.152) nas equações anteriores, chegamos a

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^{2n}}{k - k_0} \cos(\lambda k) = -\pi k_0^{2n} \text{sen}(\lambda k_0) + (-1)^{n+1} k_0^{2n} \mathcal{G}^{(2n)}(\lambda k_0), \quad (3.172)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^{2n+1}}{k - k_0} \cos(\lambda k) = -\pi k_0^{2n+1} \text{sen}(\lambda k_0) - (-1)^n k_0^{2n+1} \mathcal{G}^{(2n)}(\lambda k_0), \quad (3.173)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^{2n}}{k - k_0} \text{sen}(\lambda k) = \pi k_0^{2n} \cos(\lambda k_0) - (-1)^n k_0^{2n} \mathcal{F}^{(2n)}(\lambda k_0), \quad n \in \mathbb{N}; \quad (3.174)$$

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^{2n-1}}{k - k_0} \text{sen}(\lambda k) = \pi k_0^{2n-1} \cos(\lambda k_0) + (-1)^n k_0^{2n-1} \mathcal{F}^{(2n)}(\lambda k_0), \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (3.175)$$

Algumas das intergrais de (3.149)-(3.152) e (3.172)-(3.175) serão prontamente usadas para concluirmos o cálculo do potencial dispersivo sentido por um átomo no estado $|a\rangle$.

3.2 Potencial dispersivo

Retornemos às equações (3.142)-(3.144) para as parcelas cartesianas do potencial dispersivo. As integrais não-ressonantes são de dois tipos:

$$\int_0^\infty dk \frac{k^3}{k + |k_{ab}|} \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \end{bmatrix}(\lambda k) = |k_{ab}|^3 \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix}(\lambda |k_{ab}|), \quad (3.176)$$

sendo

$$U_1(x) := -\frac{\mathcal{F}(x)}{x^3} + \frac{\mathcal{G}(x)}{x^2} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \right] \mathcal{F}(x), \quad (3.177)$$

$$U_2(x) := U_1(x) + \frac{\mathcal{F}(x)}{x} - \frac{1}{x^2} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} \right] \mathcal{F}(x). \quad (3.178)$$

Para facilitar, relembramos aqui as definições de $G_1(x)$ e $G_2(x)$:

$$G_1(x) := -\frac{\text{sen } x}{x^3} + \frac{\cos x}{x^2} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \right] \text{sen } x, \quad (3.179)$$

$$G_2(x) := G_1(x) + \frac{\text{sen } x}{x} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} \right] \text{sen } x; \quad (3.180)$$

e de $\mathcal{F}(x)$ e $\mathcal{G}(x)$:

$$\mathcal{F}(x) := \int_0^\infty dt \frac{\text{sen } t}{t + x} = \text{Ci}(x) \text{sen } x - \text{si}(x) \cos x, \quad (3.181)$$

$$\mathcal{G}(x) := -\int_0^\infty dt \frac{\cos t}{t + x} = \text{Ci}(x) \cos x + \text{si}(x) \text{sen } x. \quad (3.182)$$

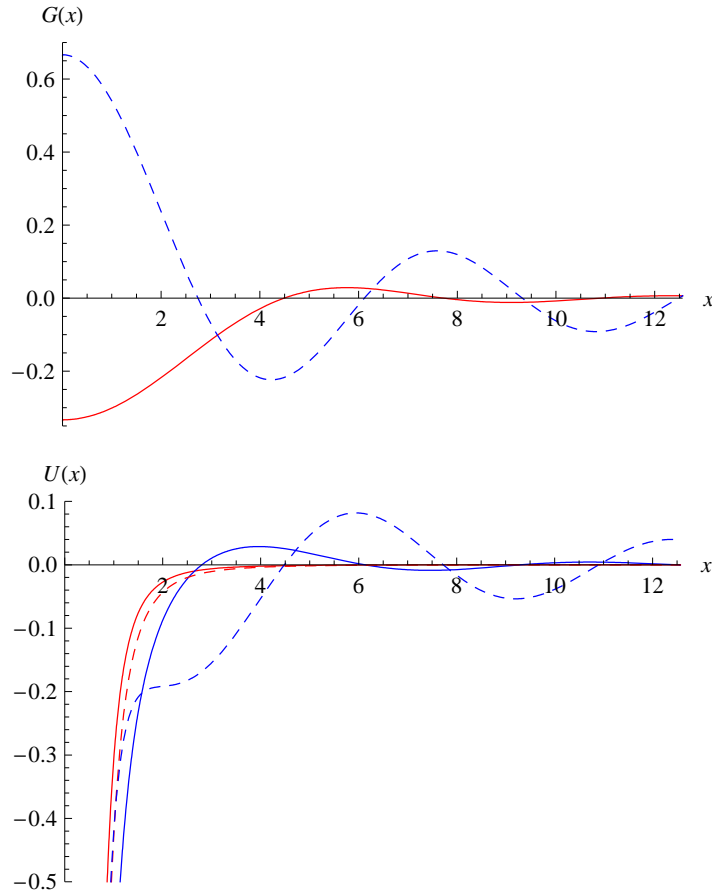


FIGURA 3.2: No gráfico superior, a função G_1 é representada pela linha contínua e G_2 , pela tracejada. No gráfico de baixo, as funções U_1 e U_1^{rr} são representadas pelas linhas contínuas e as funções U_2 e U_2^{rr} , pelas linhas tracejadas. $U_{1,2}$ vão monotonicamente a zero para $x \gg 1$. Já as funções $U_{1,2}^{rr}$ sofrem oscilações à medida que vão a zero. Para $x \lesssim 1$, as funções $U_{1,2}$ e $U_{1,2}^{rr}$ se comportam como $\approx -1/x^3$.

Já os dois tipos de integrais ressonantes valem

$$\text{v.p.} \int_0^\infty dk \frac{k^3}{k - |k_{ab}|} \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \end{bmatrix} (\lambda k) = \pi |k_{ab}|^3 \begin{bmatrix} U_1^{rr} \\ U_2^{rr} \end{bmatrix} (\lambda |k_{ab}|) - |k_{ab}|^3 \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix} (\lambda |k_{ab}|), \quad (3.183)$$

com^{6,7}

⁶O sobrescrito rr das funções $U_{1,2}^{rr}$ deve-se ao fato de que elas apareceriam também se as integrais em k fossem feitas diretamente nas parcelas rr do potencial, separadamente das fr .

⁷As funções $G_{1,2}(x)$ podem ainda ser escritas como $G_1(x) = -j_1(x)/x$ e $G_2(x) = G_1(x) + j_0(x)$. Similarmemente, as funções $U_{1,2}^{rr}(x)$ podem tomar a forma de $U_1^{rr}(x) = y_1(x)/x$ e $U_2^{rr}(x) = U_1^{rr}(x) - y_0(x)$, sendo $y_i(x) := \sqrt{\pi/2x} Y_{i+1/2}(x)$ funções de Neumann esféricas.

$$U_1^{rr}(x) := -\frac{\cos x}{x^3} - \frac{\text{sen } x}{x^2} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \right] \cos x, \quad (3.184)$$

$$U_2^{rr}(x) := U_1^{rr}(x) + \frac{\cos x}{x} = \left[-\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} \right] \cos x. \quad (3.185)$$

Na figura 3.2, apresentamos os gráficos das funções $U_{1,2}(x)$ e $U_{1,2}^{rr}(x)$, juntamente com os das funções $G_{1,2}(x)$.

Após realizar todas as integrais em k nas equações (3.142)-(3.144), chegamos, finalmente, ao potencial dispersivo sentido por um átomo no estado $|a\rangle$, para as configurações angulares da cunha nas quais $q \in \mathbb{N}^*$:

$$V_a(\rho, \phi; q) = \sum_{\sigma} V_a^{\sigma}(\rho, \phi; q), \quad (3.186)$$

onde

$$V_a^{\sigma}(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{4\pi} \left\{ \sum_{b>a} \Gamma_{b \leftrightarrow a}^{(\circ)\sigma} R_{ab,\sigma}(\rho, \phi; q) + \sum_{b<a} \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(\circ)\sigma} [\pi R_{ab,\sigma}^{rr}(\rho, \phi; q) - R_{ab,\sigma}(\rho, \phi; q)] \right\}. \quad (3.187)$$

O somatório $\sum_{b>a}$ é remanescente dos termos não-ressonantes, enquanto o somatório $\sum_{b<a}$ advém dos ressonantes. Por conveniência, definimos

$$\begin{bmatrix} R_{ab,z} \\ R_{ab,z}^{rr} \end{bmatrix}(\rho, \phi; q) := \sum_{l=0}^{q-1} \begin{bmatrix} W_z \\ W_z^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} \begin{bmatrix} W_z \\ W_z^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \pi l/q), \quad (3.188)$$

$$\begin{bmatrix} R_{ab,\rho} \\ R_{ab,\rho}^{rr} \end{bmatrix}(\rho, \phi; q) := \sum_{l=0}^{q-1} \begin{bmatrix} W_{\rho} \\ W_{\rho}^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} \begin{bmatrix} W_{\rho} \\ W_{\rho}^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \pi l/q), \quad (3.189)$$

$$\begin{bmatrix} R_{ab,\phi} \\ R_{ab,\phi}^{rr} \end{bmatrix}(\rho, \phi; q) := \sum_{l=0}^{q-1} \begin{bmatrix} W_{\phi} \\ W_{\phi}^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \phi + \pi l/q) + \sum_{l=1}^{q-1} \begin{bmatrix} W_{\phi} \\ W_{\phi}^{rr} \end{bmatrix} (2|k_{ab}|\rho, \pi l/q), \quad (3.190)$$

com

$$\begin{bmatrix} W_z \\ W_z^{rr} \end{bmatrix} (x, \psi) := \begin{bmatrix} U_2 \\ U_2^{rr} \end{bmatrix} (x \text{ sen } \psi), \quad (3.191)$$

$$\begin{bmatrix} W_{\rho} \\ W_{\rho}^{rr} \end{bmatrix} (x, \psi) := \begin{bmatrix} U_2 \\ U_2^{rr} \end{bmatrix} (x \text{ sen } \psi) \cos^2 \psi + 2 \begin{bmatrix} U_1 \\ U_1^{rr} \end{bmatrix} (x \text{ sen } \psi) \text{ sen}^2 \psi, \quad (3.192)$$

$$\begin{bmatrix} W_{\phi} \\ W_{\phi}^{rr} \end{bmatrix} (x, \psi) := \begin{bmatrix} U_2 \\ U_2^{rr} \end{bmatrix} (x \text{ sen } \psi) \text{ sen}^2 \psi + 2 \begin{bmatrix} U_1 \\ U_1^{rr} \end{bmatrix} (x \text{ sen } \psi) \cos^2 \psi. \quad (3.193)$$

As fórmulas precedentes são bastante gerais e aplicam-se a átomos de qualquer natureza. As taxas de emissão espontânea (no espaço livre) das várias espécies atômicas são conhecidas experimentalmente e tabeladas. Para adequar a fórmula (3.187) a um elemento químico em particular, basta inserir os dados específicos. Em contrapartida, há um fato notável comum a todas as espécies atômicas. Qualquer que seja ela, o potencial dispersivo sentido pelo átomo no estado fundamental ostenta diferenças qualitativas importantes em relação ao sentido pelo mesmo quando em um autoestado excitado.

3.2.1 Potencial de van der Waals

No caso em que o átomo está no estado fundamental ($a = g$), o potencial dispersivo é chamado potencial de van der Waals. Os demais estados atômicos são excitados ($b \equiv e$), de forma que $\forall b, b > a$. Somente as parcelas não-ressonantes de (3.186) contribuem. Daí, resulta que

$$V_g(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{e>g} \sum_{\sigma} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\sigma} R_{ge,\sigma}(\rho, \phi; q). \quad (3.194)$$

Antes de analisarmos com mais detalhes este último resultado, é oportuno fazermos alguns testes de consistência e reproduzirmos alguns casos particulares já discutidos na literatura.

Átomo-espelho plano

Como primeiro exemplo, é interessante considerarmos a situação particular em que

$$q = 1 \quad \implies \quad \phi_0 = \pi;$$

ou seja, a configuração na qual a cunha tranforma-se em um plano. Neste caso, as expressões (3.188) a (3.193) fornecem

$$R_{ge,z}(\rho, \phi; 1) = W_z(2|k_{ge}|\rho, \phi) = U_2(2|k_{ge}|\rho \sin \phi), \quad (3.195)$$

$$R_{ge,\rho}(\rho, \phi; 1) = W_\rho(2|k_{ge}|\rho, \phi) = U_2(2|k_{ge}|\rho \sin \phi) \cos^2 \phi + 2U_1(2|k_{ge}|\rho \sin \phi) \sin^2 \phi, \quad (3.196)$$

$$R_{ge,\phi}(\rho, \phi; 1) = W_\phi(2|k_{ge}|\rho, \phi) = U_2(2|k_{ge}|\rho \sin \phi) \sin^2 \phi + 2U_1(2|k_{ge}|\rho \sin \phi) \cos^2 \phi. \quad (3.197)$$

O potencial entre o átomo no estado fundamental e um espelho plano é dado por (3.194), aplicada a esse caso particular:

$$V_g(\rho, \phi; 1) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{\sigma} \sum_{e>g} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\sigma} R_{ge,\sigma}(\rho, \phi; 1). \quad (3.198)$$

Identificamos $y = \rho \sin \phi$ como a distância do átomo ao espelho plano (Veja figuras 3.1 e 3.3.).

No limite de curtas distâncias ($k_{ge}y \ll 1$), podemos usar as aproximações

$$U_1(x) \approx U_2(x) \approx -\frac{\pi}{2x^3} \quad (3.199)$$

para obter o potencial no regime não-retardado. Assim, temos

$$R_{ge,z}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{\pi}{16|k_{ge}|^3 y^3}, \quad (3.200)$$

$$R_{ge,\rho}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{\pi}{16|k_{ge}|^3 y^3} (1 + \sin^2 \phi), \quad (3.201)$$

$$R_{ge,\phi}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{\pi}{16|k_{ge}|^3 y^3} (1 + \cos^2 \phi). \quad (3.202)$$

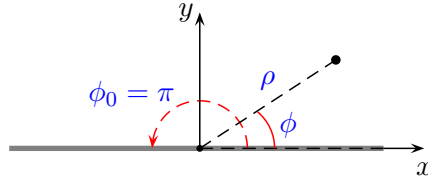


FIGURA 3.3: Força de van der Waals na configuração de espelho plano, estudada a primeira vez por Casimir e Polder [9] em 1948. O espelho plano corresponde a um caso particular do espelho em cunha quando $\phi_0 = \pi$.

A contribuição da componente cartesiana z para o potencial não-retardado, $V_g^{NR}(y; 1)$, é

$$\begin{aligned} \sum_{e>g} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)z} R_{ge,z}(\rho, \phi; 1) &\approx \sum_{e>g} \frac{4}{4\pi\epsilon_0\hbar} |\langle e|d_z|g\rangle|^2 |k_{ge}|^3 \left(-\frac{\pi}{16|k_{ge}|^3 y^3} \right) \\ &\approx -\frac{1}{16\epsilon_0\hbar y^3} \left[\langle g|d_z^2|g\rangle - \langle g|d_z|g\rangle \langle g|d_z|g\rangle \right] \\ &\approx -\frac{1}{16\epsilon_0\hbar y^3} \langle g|d_z^2|g\rangle. \end{aligned} \quad (3.203)$$

onde da relação de completeza obtivemos $\sum_{e>g} |e\rangle\langle e| = \mathbb{1} - |g\rangle\langle g|$. Pressupomos ainda que o estado fundamental seja esfericamente simétrico, de modo a termos $\langle g|d_z|g\rangle = 0$. Analogamente, para as componentes ρ e ϕ , temos

$$\sum_{e>g} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\rho} R_{ge,\rho}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{1}{16\epsilon_0\hbar y^3} \langle g|d_\rho^2|g\rangle (1 + \sin^2 \phi) \quad (3.204)$$

e

$$\sum_{e>g} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\phi} R_{ge,\phi}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{1}{16\epsilon_0\hbar y^3} \langle g|d_\phi^2|g\rangle (1 + \cos^2 \phi). \quad (3.205)$$

A simetria esférica do estado fundamental implica

$$\langle g|d_z^2|g\rangle = \langle g|d_\rho^2|g\rangle = \langle g|d_\phi^2|g\rangle = \langle g|\frac{|\vec{d}|^2}{3}|g\rangle. \quad (3.206)$$

Portanto, ao somarmos as contribuições das três componentes cartesianas, z, ρ, ϕ , obtemos o potencial de van der Waals átomo-espelho plano no regime não-retardado:

$$V_g^{NR}(y; 1) = -\frac{\hbar\omega_g \alpha_0}{8 y^3}, \quad (3.207)$$

onde $\alpha_0 := \frac{2}{4\pi\epsilon_0\hbar\omega_g} \langle g | \frac{d^2}{3} | g \rangle$ e $|E_g| = \hbar\omega_g$ representa o módulo da energia de ligação do estado fundamental.

Em contrapartida, no limite de longuíssimas distâncias ($k_{ge}y \gg 1$), ao usarmos as aproximações

$$2U_1(x) \approx U_2(x) \approx -\frac{4}{x^4}, \quad (3.208)$$

das equações (3.195)-(3.197), obtemos

$$R_{ge,z}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{4}{(2|k_{ge}|y)^4} = -\frac{1}{4|k_{ge}|^4 y^4}, \quad (3.209)$$

$$R_{ge,\rho}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{4}{(2|k_{ge}|y)^4} (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = -\frac{1}{4|k_{ge}|^4 y^4}, \quad (3.210)$$

$$R_{ge,\phi}(\rho, \phi; 1) \approx -\frac{4}{(2|k_{ge}|y)^4} (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) = -\frac{1}{4|k_{ge}|^4 y^4}. \quad (3.211)$$

A contribuição de cada componentes cartesianas, $\sigma = z, \rho, \phi$, para o potencial no regime assintótico, $V_g^A(y; 1)$ vem de

$$\begin{aligned} \sum_{e>g} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(0)\sigma} R_{ge,\sigma}(\rho, \phi; 1) &\approx \sum_{e>g} \frac{4}{4\pi\epsilon_0\hbar} |\langle e | d_z | g \rangle|^2 |k_{ge}|^3 \left(-\frac{1}{4|k_{ge}|^4 y^4} \right) \\ &\approx -\sum_{e>g} \frac{c}{4\pi\epsilon_0\hbar c |k_{ge}| y^4} |\langle e | d_z | g \rangle|^2 \\ &\approx -\frac{c}{2y^4} \sum_{e>g} |\alpha_{ge}^\sigma|, \end{aligned} \quad (3.212)$$

sendo $\alpha_{ge}^\sigma := -\frac{2}{4\pi\epsilon_0\hbar c k_{ge}} |\langle e | d_\sigma | g \rangle|^2$ as componentes cartesianas da polarizabilidade estática do átomo entre os níveis g e e .

Logo, o potencial de van der Waals átomo-espelho plano no regime (retardado) assintótico vale

$$V_g^A(y; 1) = -\frac{\hbar c}{8\pi y^4} \sum_{e>g} (|\alpha_{ge}^z| + |\alpha_{ge}^\rho| + |\alpha_{ge}^\phi|). \quad (3.213)$$

Visto que $g < e$, temos $\alpha_{ge}^\sigma > 0$. Isto nos permite escrever

$$V_g^A(y; 1) = -\frac{3\hbar c}{8\pi y^4} \alpha_g(0), \quad (3.214)$$

onde $\alpha_g(0) := \frac{1}{3} \sum_{e \neq g} (\alpha_{ge}^z + \alpha_{ge}^\rho + \alpha_{ge}^\phi)$ é a polarizabilidade estática do átomo no estado fundamental.

Átomo-espelho em cunha no regime retardado assintótico

Como segundo caso particular de (3.194), considere seu limite assintótico ($k_{ge}\rho \gg 1$). O potencial átomo-espelho em cunha nesse regime foi estudado por Brevik *et al* [38] com o uso da teoria de fontes de Schwinger.

No limite em questão, ao usarmos as aproximações

$$2U_1(x) \approx U_2(x) \approx -\frac{4}{x^4} \implies 2U_1(2k_{ge}\rho \text{ sen } \psi) \approx U_2(2k_{ge}\rho \text{ sen } \psi) \approx -\frac{1}{4(k_{ge}\rho \text{ sen } \psi)^4}, \quad (3.215)$$

obtemos das equações (3.188)-(3.193) as expressões

$$R_{ge,z}(\rho, \phi; q) = \sum_{l=0}^{q-1} W_z(2|k_{ge}|\rho, \phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} W_z(2|k_{ge}|\rho, \pi l/q), \quad (3.216)$$

$$R_{ge,\rho}(\rho, \phi; q) = \sum_{l=0}^{q-1} W_\rho(2|k_{ge}|\rho, \phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} W_\rho(2|k_{ge}|\rho, \pi l/q), \quad (3.217)$$

$$R_{ge,\phi}(\rho, \phi; q) = \sum_{l=0}^{q-1} W_\phi(2|k_{ge}|\rho, \phi + \pi l/q) + \sum_{l=1}^{q-1} W_\phi(2|k_{ge}|\rho, \pi l/q), \quad (3.218)$$

com

$$W_\sigma(2|k_{ge}|\rho, \psi) \approx -\frac{\text{sen}^{-4}\psi}{4|k_{ge}|^4\rho^4}. \quad (3.219)$$

A equação (3.194), então, torna-se

$$\begin{aligned} V_g^A(\rho, \phi; q) = & \frac{\hbar}{16\pi\rho^4} \sum_{e>g} \frac{1}{|k_{ge}|^4} \left\{ \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)z} \left[-\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) + \sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right] + \right. \\ & + \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\rho} \left[-\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) + \sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right] + \\ & \left. + \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\phi} \left[-\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right] \right\}. \quad (3.220) \end{aligned}$$

Daí,

$$\begin{aligned} V_g^A(\rho, \phi; q) = & -\frac{\hbar}{16\pi\rho^4} \sum_{e>g} \frac{1}{|k_{ge}|^4} \left\{ \left(\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)z} + \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\rho} + \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\phi} \right) \left[\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) \right] - \right. \\ & \left. - \left(\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)z} + \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\rho} - \Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\phi} \right) \left[\sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right] \right\}. \quad (3.221) \end{aligned}$$

E, após usarmos a relação $2c|\alpha_{ge}^\sigma| = \frac{\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)\sigma}}{|k_{ge}|^4}$, temos

$$V_g^A(\rho, \phi; q) = -\frac{\hbar c}{8\pi\rho^4} \left\{ \sum_{e>g} \left(|\alpha_{ge}^z| + |\alpha_{ge}^\rho| + |\alpha_{ge}^\phi| \right) \left[\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) \right] - \sum_{e>g} \left(|\alpha_{ge}^z| + |\alpha_{ge}^\rho| - |\alpha_{ge}^\phi| \right) \left[\sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right] \right\}. \quad (3.222)$$

Contudo, a polarizabilidade estática do átomo no estado fundamental deve ser independente da orientação espacial. O resultado da soma sobre todos os estados excitados não pode privilegiar uma direção particular; quer dizer,

$$\sum_{e \neq g} \alpha_{ge}^z = \sum_{e \neq g} \alpha_{ge}^\rho = \sum_{e \neq g} \alpha_{ge}^\phi = \alpha_g(0). \quad (3.223)$$

Logo,

$$V_g^A(\rho, \phi; q) = -\frac{\hbar c}{8\pi\rho^4} \alpha_g(0) \left\{ 3 \sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) - \sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) \right\}. \quad (3.224)$$

Ao empregarmos as relações

$$\sum_{l=0}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\phi + \pi l/q) = \frac{2q^2}{3 \text{sen}^2 q\phi} \left(\frac{3q^2}{2 \text{sen}^2 q\phi} + 1 - q^2 \right), \quad (3.225)$$

$$\sum_{l=1}^{q-1} \text{sen}^{-4}(\pi l/q) = \frac{1}{45} (q^2 - 1) (q^2 + 11), \quad (3.226)$$

obtemos

$$V_g^A(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar c \alpha(0)}{4\pi\rho^4} \left[\frac{1}{90} (q^2 - 1) (q^2 + 11) - \frac{q^2}{\text{sen}^2 q\phi} \left(\frac{3q^2}{2 \text{sen}^2 q\phi} + 1 - q^2 \right) \right], \quad (3.227)$$

em perfeito acordo com [38]. Como a equação acima é analítica em q , sua validade é estendida para $q \in [1/2, \infty[$ (originalmente, tínhamos $q \in [1, \infty[$). Por exemplo, para $q = 1/2$, a cunha se degenera em um semiplano infinito ($\phi_0 = 2\pi$). Esta configuração está ilustrada na figura 3.4.

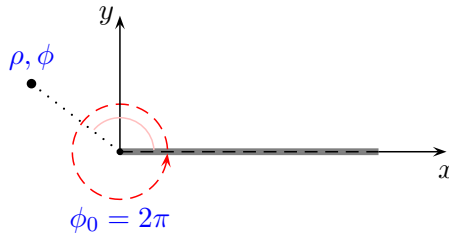


FIGURA 3.4: Átomo na vizinhança de um espelho semiplano infinito. O semiplano corresponde ao caso particular em que o ângulo da cunha vale $\phi_0 = 2\pi$.

Átomo-espelhos paralelos

A disposição com espelhos paralelos pode ser obtida a partir da cunha no limite $\phi_0 \rightarrow 0$ e $\rho \rightarrow \infty$, enquanto o produto $\rho\phi_0 = \rho\frac{\pi}{q} = a$ é mantido fixo. Neste limite, a constante arbitrária a é interpretada como a separação entre as placas. A distância do átomo à placa sobre o plano coordenado xz fica dada por $y = \rho \sin \phi \approx \rho\phi$. (Veja figura 3.5.)

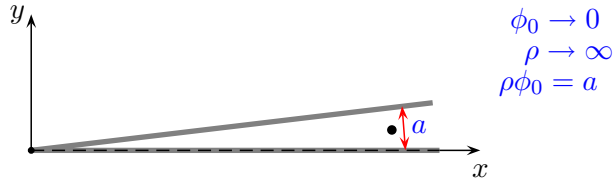


FIGURA 3.5: A força de van der Waals na configuração de espelhos planos paralelos foi estudada pela primeira vez por Barton em 1987. No limite $\phi_0 \rightarrow 0$ e $\rho \rightarrow \infty$, com o produto $\rho\phi_0 = a$ mantido constante, a cunha reproduz o arranjo de placas paralelas.

Esta geometria foi explorada por Barton em [26]. O resultado encontrado para um átomo com simetria esférica foi

$$V_g^{pp}(y) = -\frac{\hbar}{8\pi} \sum_e \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \int_0^\infty d\zeta \frac{\zeta \cosh(2k_{ge}\zeta(y - a/2))}{\sinh(k_{ge}\zeta a)} \tan^{-1} \zeta, \quad (3.228)$$

sendo $|y| < a/2$. Em especial, para estados atômicos esfericamente simétricos, temos

$$|\langle g|d_z|e\rangle|^2 = |\langle g|d_\rho|e\rangle|^2 = |\langle g|d_\phi|e\rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle g|\vec{d}|e\rangle|^2, \quad (3.229)$$

de onde definimos

$$\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} := \frac{4}{12\pi\epsilon_0\hbar} |\langle g|\vec{d}|e\rangle|^2 |k_{ge}|^3. \quad (3.230)$$

Por sua vez, o potencial de van der Waals, obtido de (3.194), para um átomo esfericamente simétrico⁸ dentro da cunha é

$$V_g(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{2\pi} \sum_e \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left\{ \sum_{l=0}^{q-1} \left[U_2(2k_{ge}\rho \sin(\phi + \pi l/q)) + U_1(2k_{ge}\rho \sin(\phi + \pi l/q)) \right] - \sum_{l=1}^{q-1} \left[U_2(2k_{ge}\rho \sin(\pi l/q)) \cos^2(\pi l/q) - U_1(2k_{ge}\rho \sin(\pi l/q)) \cos(2\pi l/q) \right] \right\}. \quad (3.231)$$

⁸Isto só é verdade para subcamadas s do átomo de Schrödinger. Em geral, as componentes cartesianas de um elemento da matriz de dipolo são distintas. Usamos esta aproximação aqui para reproduzir resultados da literatura. O método da equação mestra permite tratar com átomos reais mais facilmente.

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

A equivalência analítica entre o nosso resultado no limite de placas paralelas, equação (3.231), e o encontrado por Barton é difícil de demonstrar. Todavia, a similitude numérica foi verificada com precisão de 1 parte em 10^5 .

3.2.2 Potencial ressonante

Quando o átomo está em um estado excitado ($a = e$), as parcelas de ressonância do potencial dispersivo (3.186) também contribuem. Por esta razão, nestas circunstâncias, dá-se o nome particular de potencial ressonante. Das equações (3.186) e (3.187), obtemos

$$V_{e>g}(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{b>e} \Gamma_{b\leftrightarrow e}^{(o)\sigma} R_{eb,\sigma}(\rho, \phi; q) + \sum_{b<e} \Gamma_{e\leftrightarrow b}^{(o)\sigma} [\pi R_{eb,\sigma}^{rr}(\rho, \phi; q) - R_{eb,\sigma}(\rho, \phi; q)] \right\}. \quad (3.232)$$

Contrariamente ao potencial de van der Waals, quando somente aparecem as funções monotônicas U_1 e U_2 , no potencial ressonante as funções oscilantes U_1^{rr} e U_2^{rr} estão presentes. Isto faz com que o átomo excitado, eventualmente, possa encontrar-se em um “poço” de potencial nas direções transversais ao eixo da cunha — um duto de potencial ao longo da direção longitudinal da cunha. Em outras palavras, apesar do átomo estar livre para mover-se ao longo do eixo z , seu movimento transversal poderá ser confinado. Essa possibilidade será analisada na próxima seção.

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

Embora os resultados até aqui apliquem-se a qualquer átomo, dependem das taxas de probabilidade de decaimento espontâneo particulares de cada elemento químico. Como já dito, as taxas de emissão espontânea para átomos livres (afastados de fronteiras) são conhecidas e tabeladas. Não obstante, por ocasião, vamos analisar em detalhe o potencial dispersivo sobre um átomo com uma transição intensamente dominante. Este era o caso, por exemplo, no experimento de Yale com átomos de sódio descrito na seção 1.4.1. Nestas circunstâncias, o átomo pode ser encarado como um sistema de dois níveis.

No entanto, é preciso cuidado ao estudar o potencial dispersivo para um átomo tratado como um sistema de dois níveis. O potencial de van der Waals recebe contribuições apenas de níveis energéticos acima (não-ressonantes) do fundamental. Já os potenciais ressonantes, possuem contribuições tanto dos níveis energéticos acima (não-ressonantes) quanto dos abaixo

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

(ressonantes) do estado em que o átomo se encontra. O principal fator que determina o quanto cada nível contribui são as respectivas taxas de transição espontânea no espaço livre $\Gamma_{e \leftrightarrow b}^{(o)\sigma}$.

Potencial de van der Waals

Regras de seleção determinam se a transição entre dois estados de um átomo é possível ($\Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)} > 0$). Todos os estados excitados cuja transição para o fundamental é permitida pelas regras de seleção ($\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} > 0$) contribuem para o potencial de van der Waals. Porém, se o átomo apresentasse uma transição para o estado fundamental com taxa de probabilidade especialmente alta em relação a todas as outras, ele poderia ser tratado aproximadamente como um sistema de dois níveis.

Para átomos de metais alcalinos, como o sódio, o estado fundamental é esfericamente simétrico, com o elétron de valência em uma subcamada s . As subcamadas p , da mesma camada n , são os primeiros estados excitados (\approx degenerados). Apesar dos orbitais p_x , p_y e p_z (ou p_ρ , p_ϕ e p_z , em coordenadas cilíndricas) terem orientações espaciais bem marcadas, o átomo excitado pode apresentar o elétron de valência em uma superposição isotrópica deles. As componentes cartesianas da matriz de dipolo entre o orbital s e o p -isotrópico são todas iguais. Essa simetria esférica implica

$$\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} = \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\rho} = \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)\phi} = \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)z} = \frac{1}{\pi \epsilon_0 \hbar} |\langle p_{\text{iso}} | d_\sigma | s \rangle|^2 |k_{sp}|^3. \quad (3.233)$$

Para o sódio, por exemplo, a transição $3p \rightarrow 3s$ fornece uma contribuição largamente dominante para a energia do potencial de van der Waals — cerca de 98%. Logo, para um átomo de sódio, o potencial de van der Waals pode ser aproximado para o de um sistema de dois níveis.

Pela equação (3.231), o potencial de van der Waals para um “átomo de dois níveis”, cujos estados fundamental e excitado são esfericamente simétricos, reduz-se a

$$V_g(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{2\pi} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left\{ \sum_{l=0}^{q-1} \left[U_2(2k_{ge}\rho \sin(\phi + \pi l/q)) + U_1(2k_{ge}\rho \sin(\phi + \pi l/q)) \right] - \sum_{l=1}^{q-1} \left[U_2(2k_{ge}\rho \sin(\pi l/q)) \cos^2(\pi l/q) - U_1(2k_{ge}\rho \sin(\pi l/q)) \cos(2\pi l/q) \right] \right\}. \quad (3.234)$$

As funções U_1 e U_2 foram definidas em (3.177) e (3.178). Seus gráficos estão mostrados na figura 3.2. Ambas são monótonas crescentes e tende assintoticamente a zero. Essas propriedades são transferidas para o comportamento do potencial de van der Waals (3.234) em relação à variável ρ .

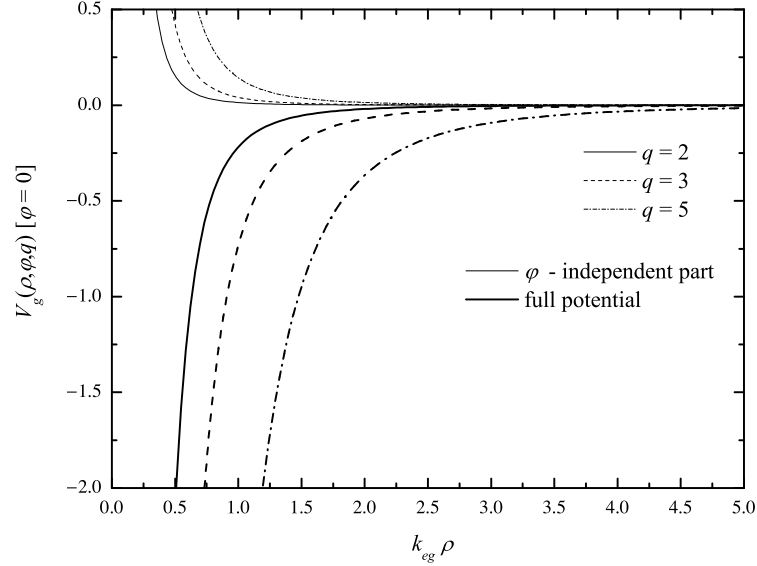


FIGURA 3.6: $V_g(\rho, \varphi = 0, q)$ versus ρ para diferentes ângulos de abertura da cunha ($\phi_0 = 90^\circ, 60^\circ, 36^\circ$). As linhas finas correspondem à contribuição repulsiva do “vértice”. Porém, o potencial completo é atrativo. Quanto mais fechada a cunha maior é a atração para o vértice. O potencial de van der Waals não apresenta poços.

O potencial apresenta duas partes: uma dependente do azimute ϕ e outra, não. A parte independente de ϕ está mostrada por linhas finas na porção superior do gráfico na figura 3.6. Note que, qualquer que seja a distância do átomo ao vértice da cunha, essa parte dá uma contribuição repulsiva para a força sobre o átomo. Entretanto, o potencial completo é monotonicamente atrativo, como mostram as linhas grossas na porção inferior do gráfico.

A força da cunha sobre o átomo é obtida por

$$\vec{F}(\rho, \phi; q) = -\nabla V_g(\rho, \phi; q); \quad (3.235)$$

ou, explicitamente em coordenadas cilíndricas, por

$$F_\rho(\rho, \phi; q) = -\frac{\partial V_g}{\partial \rho}, \quad F_\phi(\rho, \phi; q) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial V_g}{\partial \phi}, \quad F_z(\rho, \phi; q) = -\frac{\partial V_g}{\partial z} = 0. \quad (3.236)$$

Por conveniência, nos gráficos a seguir, a posição angular do átomo será expressa em relação à bissetriz do ângulo de abertura de cunha:

$$\varphi = \phi - \frac{\phi_0}{2}. \quad (3.237)$$

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

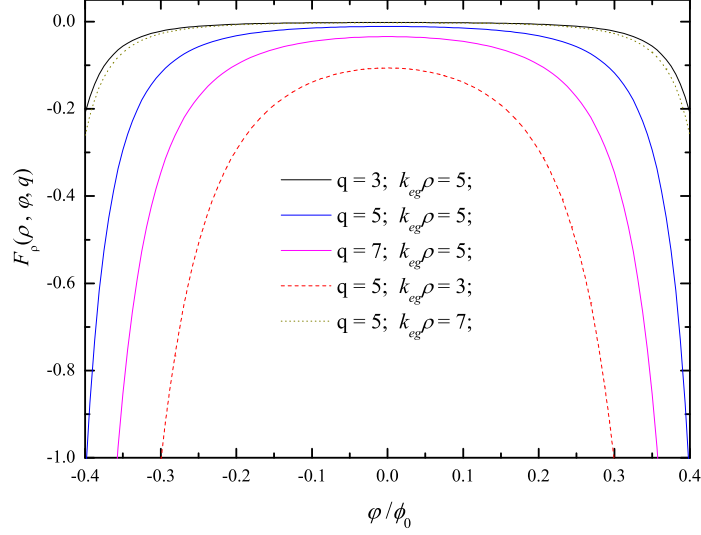


FIGURA 3.7: Para ρ finito, a componente $F_\rho(\rho, \varphi = 0, q)$ aumenta em módulo à medida que ϕ_0 diminui. Não se observa flutuações espaciais da força de van der Waals.

Na figura 3.7, mostramos o comportamento da componente F_ρ ao variarmos a posição angular do átomo, mantendo sua distância ao vértice fixa ($\rho = \text{cte}$). As várias curvas correspondem a diferentes valores de ρ e da abertura da cunha, $\phi_0 = \pi/q$. Vemos que $|F_\rho|$ é mínimo quando o átomo está no plano bissetor da cunha ($\varphi = 0$) e aumenta à medida que o átomo se aproxima das placas.

À primeira vista, um resultado pode parecer paradoxal. Com o átomo a uma distância fixa ao vértice e sobre o plano bissetor, se a cunha for fechada gradativamente, $|F_\rho|$ aumenta (Compare na figura 3.7, por exemplo, a curva para $q=5$ e $k_{ge}\rho=5$ com a para $q=7$ e $k_{ge}\rho=5$). Poderíamos imaginar ingenuamente que, ao fecharmos progressivamente a cunha, a força deveria definir até se anular como ocorre com a força sobre um átomo equidistante a duas placas paralelas. Mas não é isso que se sucede. O motivo é simples: para recuperarmos a configuração de placas paralelas não é suficiente tomar o limite $\phi_0 \rightarrow \infty$; é preciso simultaneamente fazer $\rho \rightarrow \infty$, mantendo $\rho\phi_0 = a$ constante.

Na figura 3.8, apresentamos o comportamento da componente F_ϕ ao variarmos a posição angular do átomo, conservando sua distância ao vértice fixa ($\rho = \text{cte}$). As várias curvas correspondem a diferentes valores de ρ e da abertura da cunha, $\phi_0 = \pi/q$. Vemos que $|F_\rho|$ é mínima quando o átomo está no plano bissetor da cunha ($\varphi = 0$) e aumenta à medida que o átomo se

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

aproxima das placas. Além disso, quanto mais fechada for a cunha, mais intensamente o átomo é atraído para a placa mais próxima ($F_\phi > 0$ para $\phi > 0$ e $F_\phi < 0$ para $\phi < 0$). Somente quando o átomo está no plano bissetor, $F_\phi = 0$.

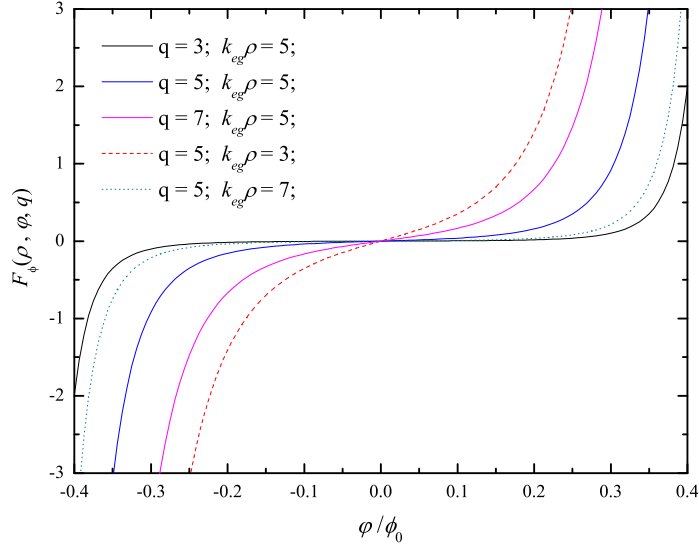


FIGURA 3.8: Exceto para $\phi = 0$, o átomo é atraído para a placa mais próxima (junto com uma componente F_ρ apontando para o vértice). Não se observam flutuações espaciais da força de van der Waals.

Potencial ressonante

Para o potencial ressonante, dado pela equação (3.232), contribuem tanto os níveis energéticos acima (não-ressonantes) e quanto os abaixo (ressonantes) do nível em que o átomo se encontra. Se o átomo estiver no primeiro estado excitado, há somente um termo de ressonância na equação (3.232), referente à transição para o estado fundamental. Todas as outras transições aparecem como termos não-ressonantes. Contudo, se a primeira transição for amplamente dominante sobre as demais, os termos não-ressonantes podem ser desprezados. Para este “átomo de dois níveis”, a equação (3.232) reduz-se a

$$V_e(\rho, \phi; q) = \frac{\hbar}{4\pi} \sum_{\sigma} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(0)\sigma} [\pi R_{eg,\sigma}^{rr}(\rho, \phi; q) - R_{eg,\sigma}(\rho, \phi; q)]. \quad (3.238)$$

Tome com exemplo o sódio usado no experimento de Yale. No estado fundamental, o único elétron de valência do átomo de sódio está no nível $3s$. No primeiro estado excitado, ele ocupa o nível $3p$. Se o átomo estiver excitado neste estado, o único termo de ressonância do potencial

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

ressonante é o correspondente à transição $3p \rightarrow 3s$. A taxa de emissão espontânea desta transição é muito maior que as demais. Logo, pelo menos para um átomo de sódio no estado dubleto $3p$, o potencial ressonante pode ser aproximado para o de um sistema de dois níveis.

Um outro aspecto relevante é que se o átomo for um metal alcalino, como o sódio, o estado fundamental é esfericamente simétrico, com o elétron de valência na subcamada s . As subcamadas p , da mesma camada n , são os primeiros estados excitados (\approx degenerados). Por outro lado, os orbitais p_ρ , p_ϕ e p_z têm orientações espaciais bem marcadas. Não é difícil verificar (veja o próximo capítulo) que os elementos da matriz de dipolo são tais que $\langle 3s | d_\sigma | 3p_{\sigma'} \rangle \propto \delta_{\sigma\sigma'}$. Ora, se um átomo metal alcalino puder ser preparado no estado excitado $np_{\sigma'}$ — de polarização σ' , somente a parcela com fator não-nulo $\Gamma_{np_{\sigma'} \leftrightarrow ns}^{(0)\sigma} \propto \delta_{\sigma\sigma'}$, correspondente à polarização σ' preparada, contribuirá para o potencial ressonante sentido pelo átomo. Nas considerações abaixo, suporemos que este é o caso.

Os gráficos a seguir são relativos a um “átomo de dois níveis” com uma polarização σ bem definida.

Na figura 3.9, vemos os três possíveis potenciais ressonantes entre a cunha e um átomo excitado com polarização definida, posicionado sobre o plano bissetor ($\varphi = 0$). Próximo ao vértice, onde a aproximação de dipolo tende a tornar-se inválida, o potencial é atrativo. À proporção que o átomo afasta-se do vértice, surgem vários poços e pontos de sela. Este comportamento do potencial ressonante contrasta vivamente com o do monotônico potencial de van der Waals.

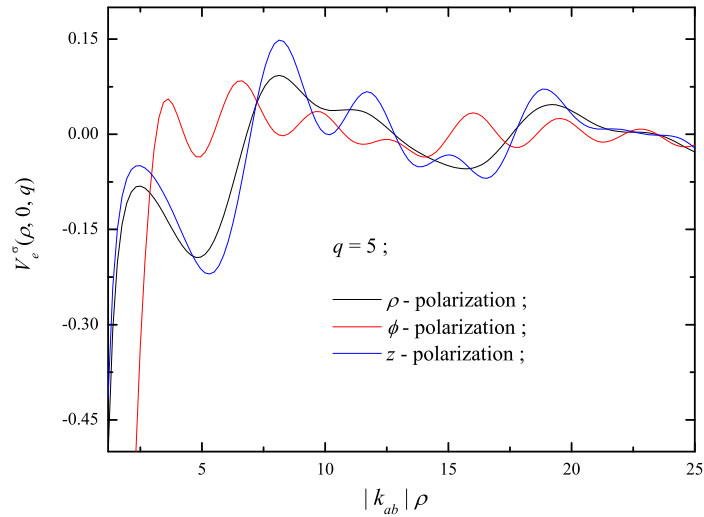


FIGURA 3.9: Múltiplos poços dos potenciais ressonantes para as três polarizações ao longo de ρ , na direção $\varphi = 0$.

3.3 Átomo como um sistema de dois níveis

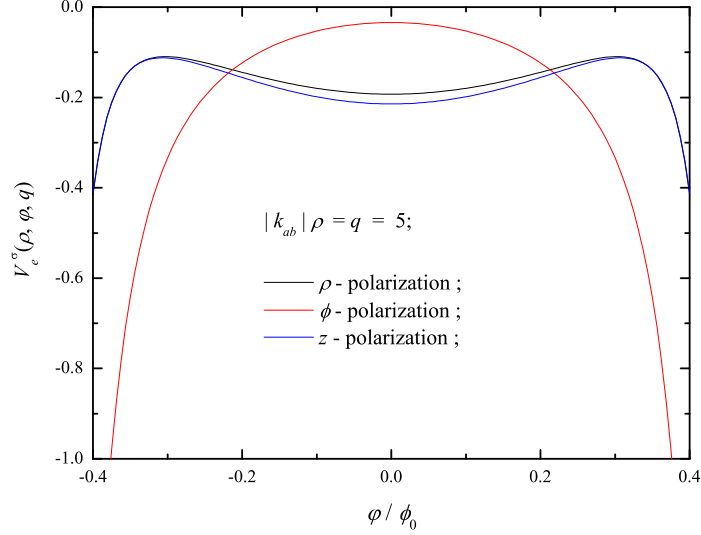


FIGURA 3.10: A figura mostra como $V_e^\sigma(\rho, \varphi, q)$ varia com a posição angular do átomo no interior da cunha, enquanto ρ é mantida fixa. Para $\sigma = \phi$, não há poço de potencial. Todas as curvas foram feitas com $k_{eg}\rho = 5$.

Na figura 3.10, mostramos a configuração angular dos três potenciais ressonantes quando o átomo está à distancia $k_{eg}\rho = 5$ ao vértice da cunha. Deparamo-nos então com um fato notável. Atente na figura 3.9 para os poços de potencial comuns às três de polarização em torno da distância $k_{eg}\rho \approx q = 5$. Contudo, ao verificarmos a figura 3.10, constatamos que somente as polarizações ρ e z realmente apresentam poços ali. Para a polarização ϕ , o aparente poço é na verdade um ponto de sela.

A força de van der Waals sobre o átomo de dois níveis é sempre atrativa em direção à cunha. Em contrapartida, o potencial dispersivo sobre o átomo no estado excitado pode apresentar poços transversais que se estendem ao longo do eixo da cunha, como dutos.

No capítulo seguinte, a taxa de emissão espontânea modificada pela proximidade do átomo com as paredes da cunha será calculada. Veremos que a taxa de decaimento espontâneo do átomo pode ser acentuada ou inibida, dependendo de sua posição relativa à cunha. Se alguma região de inibição coincidissem com um poço do potencial ressonante, o átomo excitado poderia ficar armadilhado. A possibilidade de aprisionar átomos excitados apenas pelas flutuações quânticas do vácuo na vizinhança de fronteiras é inusitada.

Capítulo 4

Emissão espontânea no sistema átomo-espelho em cunha

No capítulo anterior, aplicamos o formalismo baseado na equação mestra [23, 25, 64, 77], introduzido no capítulo 2, para calcular o potencial dispersivo entre um átomo e uma cunha perfeitamente condutora. Mostramos que esse formalismo é apropriado a esse tipo de cálculo tanto para o átomo no estado fundamental quanto em um estado excitado [66].

Neste capítulo discorreremos sobre a taxa de emissão espontânea de um átomo neutro, em um estado excitado, modificada pela proximidade com um espelho perfeito em forma de cunha, em meio ao vácuo eletromagnético [67]. Como, nesse caso, não há fótons reais, não ocorre emissão estimulada. Como veremos, o método da equação mestra também é valioso para computar as taxas de emissão do átomo. O cálculo é inclusive mais simples que o do potencial dispersivo.

4.1 Emissão espontânea modificada por fronteiras

Os conceitos de emissão espontânea e estimulada de radiação foram introduzidos por Einstein [1] em 1917. Apesar do grande avanço intelectual alcançado neste influente artigo, uma importante lacuna perdurou por outros dez anos. Não se conhecia como calcular a taxa de emissão espontânea de um átomo. Somente em 1927, Dirac [2], com o desenvolvimento da eletrodinâmica quântica, foi capaz de determiná-la teoricamente¹:

$$\Gamma_{b \rightarrow a}^{(o)\sigma} := \frac{4}{4\pi\epsilon_0\hbar} |\langle a | d_\sigma | b \rangle|^2 k_{ba}^3. \quad (4.1)$$

¹Este artigo é considerado por muitos o marco inaugural da Eletrodinâmica Quântica, a mais bem sucedida teoria física já concebida.

4.1 Emissão espontânea modificada por fronteiras

Na equação anterior $\Gamma_{b \rightarrow a}^{(0)\sigma}$ é a taxa de probabilidade de transição por emissão espontânea do estado $|b\rangle$ para o $|a\rangle$ de um átomo no espaço livre com componente cartesiana σ de momento de dipolo elétrico. Os números de onda de Bohr são definidos como

$$k_{ab} := \frac{\omega_{ab}}{c} = \frac{E_a - E_b}{\hbar c}. \quad (4.2)$$

onde E_a e E_b são as energias não-perturbadas dos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, respectivamente.

Em um átomo multieletrônico, o dipolo elétrico é a soma dos dipolos que cada elétron forma individualmente com um próton do núcleo. A rigor, o operador de dipolo referente ao i -ésimo elétron de um átomo com n elétrons é o operador multilinear $\vec{d}_i = -e(\mathbb{1}_1 \otimes \dots \otimes \vec{x}_i \otimes \dots \otimes \mathbb{1}_n)$, sendo \vec{x}_i o operador posição relativa do elétron ao núcleo. Cada elétron acopla-se individualmente ao campo eletromagnético. Por exemplo, para o i -ésimo elétron, o acoplamento é dado por $\mathcal{V}_i = -\vec{d}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}$. O dipolo atômico total é $\vec{d} = \sum_{i=1}^n \vec{d}_i$, de forma que $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^n \mathcal{V}_i = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$.

Por ocasião do trabalho de Dirac, ficou claro que a emissão espontânea é promovida pelo acoplamento dos elétrons atômicos com o campo de radiação, mesmo que no estado de vácuo. Entretanto, a possibilidade de a emissão espontânea ser modificada pela proximidade do átomo a fronteiras macroscópicas foi motivo de controvérsia por certo tempo (Veja sec. 6.2 de [78].). Sem embargo, do ponto de vista da eletrodinâmica de cavidades, a alteração das taxas de decaimento atômico surge como uma consequência natural da adulteração dos modos normais do campo eletromagnético provocada pela presença de objetos macroscópicos na vizinhança do átomo. Na prática, os efeitos de fronteira são contabilizados como condições de contorno não-triviais sobre o campo.

A questão da alteração das taxas de emissão espontânea de um átomo devido à proximidade a objetos macroscópicos foi abordada teoricamente pela primeira vez por Purcell [7] em 1946, durante um encontro da Sociedade Americana de Física². Observações experimentais pioneiras foram realizadas por Feher *et al* [12], em 1958, na faixa de microondas, e por Drexhage *et al* [14], em 1968, na faixa visível. Em 1970, Barton [16], Stehle [17] e, em 1973, Milonni e Knight [18] e Philpott [19] previram teoricamente a inibição e a intensificação das taxas de emissão espontânea de um átomo situado entre dois espelhos planos paralelos. A supressão e a acentuação, induzidas por espelhos planos paralelos, da emissão espontânea na faixa ótica foram observadas por diversos grupos experimentais: Goy *et al* [24] em 1983, e Jhe *et al* [27], Heinzen *et al* [28] e DeMartini *et al* [29] em 1987.

Para uma discussão mais completa sobre a emissão espontânea nos sistemas átomo-espelhos paralelos e átomo-espelho plano, veja a seção 1.5 e 1.6.

²Este trabalho, juntamente com os de Casimir e Polder [9] e Casimir [10], ambos de 1948, são reputados os precursores da Eletrodinâmica Quântica de Cavidades.

4.2 Átomo-espelho em cunha

Analisar a emissão radiativa de um átomo, modificada pela proximidade com uma cunha especular, é um complemento natural ao estudo feito anteriormente do potencial dispersivo entre o átomo e a cunha [67]. A motivação é prover resultados teóricos pertinentes a possíveis extensões, envolvendo átomos excitados, do experimento realizado em Yale [33]. Objetivo do experimento era observar o efeito do retardamento sobre o potencial de van der Waals. Por isso foram usados estritamente átomos no estado fundamental. Sem embargo, caso a mesma geometria viesse a ser utilizada para estudar o potencial ressonante, por exemplo, a taxa de emissão dos átomos excitados seria um importante fator a considerar. Provavelmente, seria útil que a emissão espontânea fosse inibida em alguma região, permitindo aos átomos atravessar a cunha sem decair.

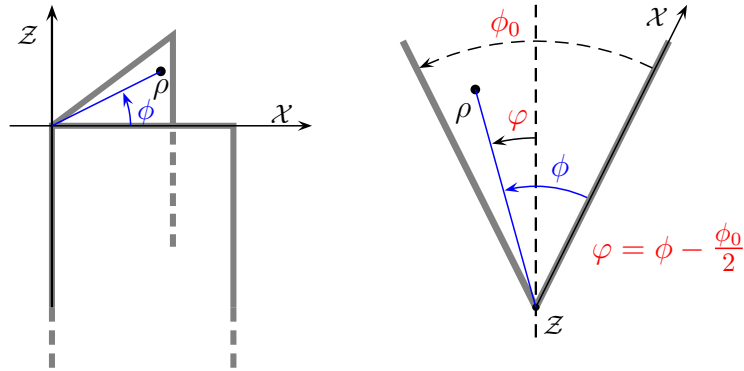


FIGURA 4.1: Configuração do experimento de Yale [33] com átomo-espelho em cunha.

A situação física tratada aqui é a mesma do capítulo anterior. Por esta razão, e por clareza, repetiremos na sequência algumas das ponderações e fórmulas já propostas. A cunha é suposta oca e perfeitamente espelhada por dentro. (Veja figura 4.1.) Inicialmente, podemos pensá-la como sendo fechada por uma abóbada cilíndrica (não mostrada na figura). Longitudinalmente, ela é aberta e tem extensão infinita, constituindo-se em um guia de ondas. O limite em que o raio, R , da abóbada cilíndrica vai a infinito será tomado no momento oportuno. O ângulo de abertura da cunha é convenientemente expresso como uma fração do ângulo raso: $\phi_0 = \pi/q$, com $q \in [1, \infty[$. O átomo é suposto estacionário. O campo eletromagnético é quantizado no calibre de Coulomb e, por hipótese, encontra-se no estado de vácuo.

O raio de Bohr do átomo é pressuposto muito menor que os comprimentos de onda das transições atômicas dominantes ($a_0 \ll 2\pi c/\omega_{ab}$) e que a distância do átomo às paredes da cunha

($a_0 \ll d = \rho \cos(\min(\phi, (\phi_0 - \phi)))$). Os modos normais do campo que mais contribuem para os efeitos de fronteiras são os com comprimento de onda da ordem da distância do átomo às fronteiras, ou maiores; ou seja, no caso da cunha, $\frac{2\pi}{\sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}} \gtrsim d \gg a_0$. Logo, o campo elétrico desses modos pode ser considerado aproximadamente uniforme ao longo da extensão do átomo. Esta hipótese permite descrever a interação do átomo neutro com o campo eletromagnético na chamada aproximação de dipolo: o átomo é tratado como uma partícula e o acoplamento com o campo dá-se pelo operador de dipolo elétrico.

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \sum_{\xi} \sum_{\sigma} [d_{\sigma} \mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\lambda\xi} t} a_{\lambda\xi} + \text{c.h.}] . \quad (4.3)$$

O campo elétrico no interior do guia de ondas apresenta modos normais transversos magnéticos (TM, $\lambda = 1$) e transversos elétricos (TE, $\lambda = 2$). Conforme apresentado no apêndice C, em coordenadas cilíndricas, valem as relações

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0 , \quad [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \delta(k_z - k'_z) ; \quad (4.4)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1 , \quad \langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^{\dagger} |0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \delta(k_z - k'_z) . \quad (4.5)$$

O comprimento do guia de ondas é expresso como

$$L := \lim_{k'_z \rightarrow k_z} \lim_{\ell \rightarrow \infty} \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dz e^{i(k_z - k'_z)z} = 2\pi \delta(k_z - k'_z) . \quad (4.6)$$

A soma-integral em (4.3) sobre os números quânticos espaciais é

$$\sum_{\xi} := \sum_m \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi} \right) . \quad (4.7)$$

O campo elétrico de cada modo normal, TM ($\lambda = 1$) ou TE ($\lambda = 2$), é dado por

$$\vec{\mathcal{E}}_{1mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{1mnk_z} \left[\hat{z} + i \left(\frac{k_z}{k_{1mn}^2} \right) \nabla_t \right] \Psi_{1mnk_z} , \quad (4.8)$$

$$\vec{\mathcal{E}}_{2mnk_z}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{2mnk_z} \left[-i \left(\frac{k_{2mnk_z}}{k_{2mn}^2} \right) \hat{z} \times \nabla_t \right] \Psi_{2mnk_z} , \quad (4.9)$$

onde³

$$\Psi_{1mnk_z} := J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z} , \quad (4.10)$$

$$\Psi_{2mnk_z} := J_{qm}(k_{2mn}\rho) \cos(qm\phi) e^{ik_z z} ; \quad (4.11)$$

³A rigor, o número quântico m deveria ser representado por m_{λ} , pois depende da polarização. Não obstante, como os modos TM e TE são ortogonais, termos de interferência entre eles nunca aparecem. Logo, não há necessidade de distinguir explicitamente m_1 de m_2 nas equações, desde que a diferença seja mantida em mente.

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$m \in \mathbb{N}^* \text{ para } \lambda = 1, \quad m \in \mathbb{N} \text{ para } \lambda = 2, \quad n \in \mathbb{N}^*, \quad q = \frac{\pi}{\phi_0} \geq 1; \quad (4.12)$$

$$k_{\lambda mn} := \frac{\gamma_{\lambda, qm, n}}{R}, \quad k_{\lambda mnk_z} := \sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}; \quad (4.13)$$

$$J_{qm}(\gamma_{1, qm, n}) = 0, \quad J'_{qm}(\gamma_{2, qm, n}) = 0; \quad (4.14)$$

$$\nabla_t := \hat{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \hat{\phi} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{z} \times \nabla_t := -\hat{\rho} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} + \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \rho}. \quad (4.15)$$

A normalização do campo elétrico quantizado, a menos de uma fase, é

$$|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mnk_z}} X_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}), \quad \text{para } m > 0, \quad (4.16)$$

$$|\mathcal{E}_{2,0,n,k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{2\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{2,0,n}^2}{k_{2,0,n,k_z}} X_0(\gamma_{2,0,n}), \quad \text{para } m = 0, \quad (4.17)$$

com o volume do guia de ondas dado por

$$V := \frac{\phi_0}{2\pi} (\pi R^2 L) = \frac{\pi R^2 L}{2q} \quad (4.18)$$

e

$$X_\nu(\gamma) := \left[J_\nu'^2(\gamma) + \left(1 - \frac{\nu^2}{\gamma^2} \right) J_\nu^2(\gamma) \right]^{-1}. \quad (4.19)$$

A seguir aplicaremos estes modos normais para determinar, com o formalismo da equação mestra, as taxas de emissão espontânea modificadas do átomo dentre a cunha.

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

No jargão do método da equação mestra, o átomo é considerado o sistema pequeno e o campo de radiação sob condições de contorno, o reservatório. O método fornece a taxa de troca energética (potência) do sistema pequeno com o reservatório. Para átomos no estado $|a\rangle$, a potência nominal por átomo trocada com o campo de radiação é dada por (Veja seção 2.5.4.)

$$\dot{Q}_a(\vec{r}) = \sum_b \sum_\sigma \dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}). \quad (4.20)$$

A soma em b é sobre todos os possíveis estados do átomo livre. Contudo, como nenhum estado atômico não-perturbado tem momento de dipolo elétrico permanente, $\dot{Q}_{aa,\sigma} = 0$.

Cada parcela da potência nominal trocada, por sua vez, é a soma de duas contribuições. Uma é a potência permutada entre o sistema e o reservatório por flutuações quânticas do reservatório

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

ou por fótons reais (fr — flutuação do reservatório). A segunda é a taxa de perda da energia do sistema induzida por fótons virtuais produzidos por flutuações quânticas da polarização atômica (rr — reação do reservatório sobre o sistema). Deste modo, temos

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}) = \dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) + \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}), \quad (4.21)$$

enquanto

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) = 4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^f ck_{\lambda\xi} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2 (2\langle n_{\lambda\xi} \rangle + 1), \quad (4.22)$$

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^f ck_{\lambda\xi} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k_{\lambda\xi}) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (4.23)$$

com

$$\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(\pm)}(k) := \pi \frac{|\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|}{2} \left[\delta(k + k_{ab}) \mp \delta(k - k_{ab}) \right], \quad (4.24)$$

onde

$$\alpha_{ab}^{\sigma} := -\frac{2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c k_{ab}} |\langle b | d_{\sigma} | a \rangle|^2 = -\frac{1}{2ck_{ab}^4} \Gamma_{a \rightarrow b}^{(o)\sigma} = -\frac{\text{sgn}(k_{ab})}{2ck_{ab}^4} \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\sigma}. \quad (4.25)$$

A quantidade $\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k)$ corresponde à parte resistiva da polarizabilidade atômica. Já a quantidade $\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k)$ não tem uma interpretação simples. O número médio de fótons reais em cada modo normal do campo eletromagnético foi representado na equação (4.22) por $\langle n_{\lambda\xi} \rangle$.

A parcela de reação do reservatório (rr)

É interessante investigarmos mais detalhadamente a dependência de $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}$ em relação ao estado atômico $|b\rangle$. Primeiramente, atente para o fato de

$$b > a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b < 0 \quad \text{e} \quad b < a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b > 0. \quad (4.26)$$

Assim, da equação (4.24), temos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k) &= \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| \left[\delta(k - |k_{ab}|) + \delta(k + |k_{ab}|) \right] \theta(-k_{ab}) + \\ &+ \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| \left[\delta(k + |k_{ab}|) + \delta(k - |k_{ab}|) \right] \theta(k_{ab}). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Mas, da equação (4.23), vemos que $k = k_{\lambda\xi} > 0$. Portanto, podemos reescrever (4.27) na forma

$$\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k) = \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(-k_{ab}) + \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(k_{ab}). \quad (4.28)$$

Ao substituirmos (4.28) na equação (4.23), notamos imediatamente que $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr} < 0$ tanto para $b > a$ quanto para $b < a$.

A parcela de flutuação do reservatório (fr)

Uma análise análoga à antecedente pode ser feita também para a parcela $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}$. Da equação (4.24), escrevemos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{''(+)}(k) &= \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \left[\delta(k - |k_{ab}|) - \delta(k + |k_{ab}|) \right] \theta(-k_{ab}) + \\ &+ \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \left[\delta(k + |k_{ab}|) - \delta(k - |k_{ab}|) \right] \theta(k_{ab}). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Da equação (4.22), vemos novamente que $k = k_{\lambda\xi} > 0$. Desta forma, obtemos

$$\alpha_{ab,\sigma}^{''(+)}(k) = \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(-k_{ab}) - \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \delta(k + |k_{ab}|) \theta(k_{ab}). \quad (4.30)$$

Portanto, após substituirmos a equação (4.30) em (4.22), vemos que $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr} > 0$ caso $b > a$ e que $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr} < 0$ caso $b < a$.

Outra diferença da parcela fr em relação a rr é a dependência extra do número médio de fótons reais ($\langle n_{\lambda\xi} \rangle$) em cada modo normal do campo eletromagnético. Concluimos que ambas estão ligadas à emissão espontânea; porém, somente a de flutuação do reservatório está relacionada à emissão estimulada.

Taxas de emissão espontânea modificadas

A taxa de emissão espontânea modificada, entre dois níveis a e b , referente à parcela de flutuação do reservatório é obtida da definição

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) =: -\hbar\omega_{ab} \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{fr,\sigma}(\vec{r}) \left[\langle n(|\omega_{ab}|) \rangle + \frac{1}{2} \right], \quad (4.31)$$

enquanto a correspondente à parcela de reação do reservatório sobre o sistema vem de

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) =: -\frac{1}{2}\hbar|\omega_{ab}| \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{rr,\sigma}(\vec{r}). \quad (4.32)$$

Observe que $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr} > 0$ para $b > a$ e $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr} < 0$ para $b < a$, conquanto $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr} < 0$ sempre. A potência trocada pode ser, então, escrita como

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}) &= \dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) + \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) \\ &= -\hbar\omega_{ab} \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{fr,\sigma}(\vec{r}) \langle n(|\omega_{ab}|) \rangle - \frac{1}{2}\hbar|\omega_{ab}| \left[\text{sgn}(\omega_{ab}) \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{fr,\sigma}(\vec{r}) + \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{rr,\sigma}(\vec{r}) \right]. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Podemos definir a taxa de emissão espontânea modificada pela transição $a \rightarrow b$ como

$$2\Gamma_{a\rightarrow b}^\sigma(\vec{r}) := \text{sgn}(\omega_{ab}) \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{fr,\sigma}(\vec{r}) + \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{rr,\sigma}(\vec{r}). \quad (4.34)$$

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

Por outro lado, ao combinarmos as equações (4.22), (4.23), (4.28) e (4.30), verificamos rapidamente que, no vácuo eletromagnético ($\langle n_{\lambda\xi} \rangle = 0$), os termos relativos a $b > a$ de (4.28) e (4.30) cancelam-se exatamente. Deste modo, chegamos à expressão para a potência nominal irradiada no vácuo:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}) &= 4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} ck_{\lambda\xi} \left[\alpha_{ab,\sigma}^{\prime(+)}(k_{\lambda\xi}) - \alpha_{ab,\sigma}^{\prime(-)}(k_{\lambda\xi}) \right] |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2 \\ &= -4\pi^2\epsilon_0 \theta(k_{ab}) |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| \sum_{\lambda} \sum_{\xi}^{\neq} ck_{\lambda\xi} \delta(k_{\lambda\xi} - |k_{ab}|) |\mathcal{E}_{\lambda\xi}^{\sigma}(\vec{r})|^2.\end{aligned}\quad (4.35)$$

Note que, no vácuo eletromagnético, $\dot{Q}_{ab,\sigma} = 0$ para $b > a$ e $\dot{Q}_{ab,\sigma} < 0$ para $b < a$. Portanto, nesse caso, a potência trocada reduz-se à potência radiativa.

Ao retornarmos à equação (4.33), como $\dot{Q}_{ab,\sigma} = 0$ para $b > a$, no vácuo eletromagnético, concluímos de imediato que

$$\Gamma_{a\leftrightarrow b}^{fr,\sigma}(\vec{r}) = \Gamma_{a\leftrightarrow b}^{rr,\sigma}(\vec{r}). \quad (4.36)$$

Logo, podemos usar a potência nominal no vácuo para calcular a taxa de emissão espontânea modificada pelo decaimento do nível atômico a e para o b :

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}) = -\hbar|\omega_{ab}| \Gamma_{a\rightarrow b}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (4.37)$$

Vale chamarmos a atenção ainda para a situação em que o estado do sistema é o fundamental ($a = g$). Todos os outros estado são excitados ($b = e$). Neste caso, constatamos que o estado fundamental é estável em meio ao vácuo eletromagnético, pois $\dot{Q}_{ge,\sigma}(\vec{r}) = 0$ sempre.

4.3.1 Cálculo da taxa de emissão espontânea modificada

Muitos dos resultados intermediários obtidos no cômputo do potencial dispersivo pelo método da equação mestra (veja capítulo anterior) serão reaproveitados no cálculo da potência radiativa do átomo em meio ao campo no estado de vácuo.

No interior do guia de ondas, os módulos das componentes vetoriais dos modos normais do campo elétrico são dadas explicitamente por

$$|\mathcal{E}_z^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{sen}^2(qm\phi), \quad (4.38)$$

$$|\mathcal{E}_{\rho}^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{sen}^2(qm\phi), \quad (4.39)$$

$$|\mathcal{E}_{\phi}^{1mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \left(\frac{qm}{k_{1mn}\rho} \right)^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \text{cos}^2(qm\phi), \quad (4.40)$$

para os modos TM ($\lambda = 1$), e por

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$|\mathcal{E}_z^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = 0, \quad (4.41)$$

$$|\mathcal{E}_\rho^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2}\right) \left(\frac{qm}{k_{2mn}\rho}\right)^2 J_{qm}^2(k_{2mn}\rho) \sin^2(qm\phi), \quad (4.42)$$

$$|\mathcal{E}_\phi^{2mnk_z}(\vec{r})|^2 = |\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2}\right) J_{qm}^2(k_{2mn}\rho) \cos^2(qm\phi). \quad (4.43)$$

para os modos TE ($\lambda = 2$).

As equações (4.38)-(4.43) podem ser reescritas na forma

$$|\mathcal{E}_\sigma^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2 = \mathcal{N}_{\lambda m} \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V}\right) \frac{1}{R} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) \frac{Q_\sigma^{\lambda, qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R)}{\sqrt{\gamma_{\lambda, qm, n}^2 + \gamma_z^2}}, \quad (4.44)$$

com $\gamma_{\lambda, qm, n} = k_{\lambda, qm, n} R$ e $\gamma_z := k_z R$. Por conveniência, introduzimos

$$T_\nu(\gamma) := \frac{\gamma}{\gamma^2 J_\nu'^2(\gamma) + (\gamma^2 - \nu^2) J_\nu^2(\gamma)} \quad (4.45)$$

e, para $\lambda = 1$,

$$Q_z^{1, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := z^3 J_\nu^2(z \rho/R) \sin^2(\nu\phi), \quad (4.46)$$

$$Q_\rho^{1, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := z \gamma_z^2 J_\nu'^2(z \rho/R) \sin^2(\nu\phi), \quad (4.47)$$

$$Q_\phi^{1, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := z^{-1} \gamma_z^2 \left(\frac{\nu}{\rho/R}\right)^2 J_\nu^2(z \rho/R) \cos^2(\nu\phi), \quad (4.48)$$

e, para $\lambda = 2$,

$$Q_z^{2, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := 0, \quad (4.49)$$

$$Q_\rho^{2, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := z^{-1} [z^2 + \gamma_z^2] \left(\frac{\nu}{\rho/R}\right)^2 J_\nu^2(z \rho/R) \sin^2(\nu\phi), \quad (4.50)$$

$$Q_\phi^{2, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) := z [z^2 + \gamma_z^2] J_\nu'^2(z \rho/R) \cos^2(\nu\phi), \quad (4.51)$$

sendo $\mathcal{N}_{10} = 0$, $\mathcal{N}_{20} = 1/2$ e $\mathcal{N}_{\lambda, m > 0} = 1$.

As funções $Q_\sigma^{\lambda, \nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R)$ não têm pólos. Convergem inclusive na origem⁴, visto que $J_\nu(z \rightarrow 0) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{z}{\nu}\right)^\nu$. De fato, $Q_\sigma^{\lambda, \nu}(0; \gamma_z, \vec{r}/R) = 0$. Para $q \in \mathbb{N}^*$, não há singularidade em $z=0$. Porém, para $q \notin \mathbb{N}^*$, a origem é um ponto de ramificação. A linha de corte está sobre o semi-eixo real negativo.

Muito embora à primeira vista pareça que o cálculo da potência nominal pode ser iniciado diretamente da equação (4.35), é preciso um pouco mais de cuidado. Para o guia de ondas

⁴ O fator $\left(\frac{\nu}{\rho/R}\right)^2$ faz $Q_\rho^{2,0}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) \equiv 0$.

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

em cunha cilíndrica, o argumento da função $\delta(k_{\lambda\xi} - |k_{ab}|)$ que aparece dentro da soma-integral $\oint_{\lambda\xi}$ contém o radical $k_{\lambda\xi} = k_{\lambda mnk_z} = \sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}$. Uma vez que a soma em n será efetuada com o emprego de uma fórmula de Abel-Plana generalizada, antes das demais somas, é mister considerarmos cautelosamente a estrutura analítica do integrando. Não obstante, esta dificuldade é contornada se computarmos separadamente as contribuições de flutuação e reação do reservatório.

Cálculo da parcela de reação do reservatório

A parcela de reação do reservatório rr da potência irradiada será computada primeiramente. Da equação (4.23), temos

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi} \right) ck_{\lambda\xi} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k_{\lambda mnk_z}) |\mathcal{E}_{\sigma}^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2. \quad (4.52)$$

No intento de analisar a estrutura analítica do integrando em (4.52), reescrevemos (veja apêndice A)

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k) &= \pi \frac{|\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|}{2} \left[\delta(k + k_{ab}) + \delta(k - k_{ab}) \right] \\ &= \pi |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^2 \delta(k^2 - k_{ab}^2). \end{aligned} \quad (4.53)$$

Daí, após fazermos $\gamma_{ab} := k_{ab}R$ e usarmos $R^{-2}\delta(k^2 - k_{ab}^2) = \delta(\gamma^2 - \gamma_{ab}^2)$, chegamos a

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(z, \gamma_z) &\equiv \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}\left(\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}\right) \\ &:= \pi |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 \delta(z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2). \end{aligned} \quad (4.54)$$

A equação (4.52) assume a forma:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= -4\pi^2 c \left(\frac{L}{2\pi} \right) \left(\frac{\hbar c}{V} \right) \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 \times \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) g_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R), \end{aligned} \quad (4.55)$$

onde

$$g_{ab,\sigma,\lambda,\nu}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = \delta(z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R). \quad (4.56)$$

O prefator da equação (4.55) pode ser reexpresso com o uso da equação (4.18), de modo a termos

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= -4q\hbar c^2 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^5} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 \times \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}) g_{ab,\sigma,\lambda, qm}^{rr}(\gamma_{\lambda, qm, n}; \gamma_z, \vec{r}/R), \end{aligned} \quad (4.57)$$

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

A soma em n pode ser efetuada com a aplicação de uma generalização da fórmula de Abel-Plana. Para determinar especificamente qual fórmula de Abel-Plana generalizada usar, é *sine qua non* analisar a estrutura analítica da função $g_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}(z; \gamma_z, \bar{r}/R)$. Ela possui possivelmente apenas um ponto de ramificação — a origem, no caso de $q \notin \mathbb{N}^*$.

A fórmula de Abel-Plana generalizada [60, 62] apropriada para a estrutura analítica de $g_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}$ é

$$\sum_{n=1}^{\infty} T_{\nu}(\gamma_{\nu n}) f(\gamma_{\nu n}) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{\pi}{4} \operatorname{Res}'_{z=0} f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dy \frac{\bar{K}_{\nu}(y)}{\bar{I}_{\nu}(y)} [e^{-\nu\pi i} f(iy) + e^{\nu\pi i} f(-iy)] , \quad (4.58)$$

com as funções do tipo $\bar{Z}(z)$ definidas como

$$\bar{Z}(z) := AZ(z) + BzZ'(z), \quad \text{sendo } A \text{ e } B \text{ constantes reais arbitrárias.} \quad (4.59)$$

As constantes $\gamma_{\nu n}$ são as raízes de $\bar{J}_{\nu}(z) := AJ_{\nu}(z) + BzJ'_{\nu}(z)$ em $\operatorname{Re}(z) > 0$. As funções $Y_{\nu}(z)$, $I_{\nu}(z)$ e $K_{\nu}(z)$ são as funções de Neumann e as modificadas de Bessel de primeiro e segundo tipos, respectivamente. A função $f(z)$ precisa ter o seguinte comportamento quando $|z| \rightarrow \infty$ ($z = x + iy$):

$$\begin{cases} |f(z)| < \epsilon(x) e^{c|y|}, & \epsilon(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0, & \text{para } c < 2; \text{ ou} \\ |f(z)| < M \frac{e^{2|y|}}{|z|^{\alpha}}, & \alpha > 1, & \text{para } c = 2. \end{cases} \quad (4.60)$$

A expansão em série para $f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)}$ em torno de $z=0$ deve ter a forma

$$f(z) \frac{\bar{Y}_{\nu}(z)}{\bar{J}_{\nu}(z)} = z^{\mu} \sum_{l=0}^{\infty} c_l z^l + \log(z) \sum_{l=0}^{\infty} c'_l z^l, \quad \mu \geq -1. \quad (4.61)$$

O símbolo Res' denota resíduo, se $\mu = -1$, ou zero, se $\mu > -1$.

O caso $B=0$ aplica-se aos modos TM ($\lambda=1$), sendo $\bar{J}_{\nu}(\gamma_{1\nu n}) = 0$; e o caso $A=0$, aos modos TE ($\lambda=2$), sendo $\bar{J}_{\nu}(\gamma_{2\nu n}) = 0$.

Ao identificarmos

$$f(z) \equiv \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 g_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}(z; \gamma_z, \bar{r}/R), \quad (4.62)$$

vemos prontamente que o segundo termo do lado direito de (4.58) é zero, pois $f(z)$ não tem pólo em $z=0$.

A equação (4.57) então toma a forma de

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= -4q\hbar c^2 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \int_0^{\infty} dx \frac{1}{R^2} \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 \delta(x^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2\pi} \frac{\bar{K}_{qm}(x)}{\bar{I}_{qm}(x)} \left[e^{-iqm\pi} \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}|^2 \delta(x^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(ix; \gamma_z, \vec{r}/R) + \text{c.c.} \right] \right\}. \quad (4.63) \end{aligned}$$

Atente para as seguintes relações de escala:

$$\begin{aligned} \delta(x^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) &= R^{-2} \delta\left(\left(\frac{x}{R}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_z}{R}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_{ab}}{R}\right)^2\right), \\ Q_{\sigma}^{\lambda, \nu}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) &= R^3 Q_{\sigma}^{\lambda, \nu}(x/R; \gamma_z/R, \vec{r}), \\ \gamma_{ab} &= R \gamma_{ab}/R. \end{aligned}$$

Desta maneira, após definirmos a variável $\kappa := x/R$, obtemos

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= -2q\hbar c^2 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} d\kappa \left\{ |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^2 \delta(\kappa^2 + k_z^2 - k_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\pi} \frac{\bar{K}_{qm}(\kappa R)}{\bar{I}_{qm}(\kappa R)} \left[e^{-iqm\pi} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^2 \delta((i\kappa)^2 + k_z^2 - k_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(i\kappa; k_z, \vec{r}) + \text{c.c.} \right] \right\}. \quad (4.64) \end{aligned}$$

O primeiro termo da equação acima pôde ser escrito de forma completamente independente de R . Por outro lado, no segundo termo, a dependência explícita em R não pôde ser eliminada. O limite do raio do guia de onda para infinito ($R \rightarrow \infty$) pode ser pensado como

$$\rho/R \ll 1 \quad \text{e} \quad \gamma_{ab} = k_{ab}R \gg 1. \quad (4.65)$$

Pelo comportamento assintótico das funções de Bessel modificadas,

$$K_{\nu}(x \gg 1) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \quad \text{e} \quad I_{\nu}(x \gg 1) \approx \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} e^x, \quad (4.66)$$

vemos que o segundo termo da equação (4.64) não contribui no limite $R \rightarrow \infty$.

Visto que o integrando na equação (4.64) é par em k_z , podemos fazer

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) &= -4q\hbar c^2 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} d\kappa \times \\ &\times \left[|\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|^2 \delta(\kappa^2 + k_z^2 - k_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda, qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) \right]. \quad (4.67) \end{aligned}$$

A partir deste ponto, já tendo explicitado e tomado em conta a estrutura analítica de $f(z)$, é interessante retornarmos à notação usada ainda na equação (4.52):

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$\begin{aligned}
f(z) &= \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^\sigma| |\gamma_{ab}|^2 g_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{rr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) \\
&= \frac{1}{R^3} |\alpha_{ab}^\sigma| |\gamma_{ab}|^2 \delta(x^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) Q_\sigma^{\lambda,qm}(x; \gamma_z, \vec{r}/R) \\
&= |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}|^2 \delta(\kappa^2 + k_z^2 - k_{ab}^2) Q_\sigma^{\lambda,qm}(\kappa; k_z, \vec{r}) \\
&= \frac{1}{\pi} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) Q_\sigma^{\lambda,qm}(\kappa; k_z, \vec{r}).
\end{aligned} \tag{4.68}$$

Desta maneira, a equação (4.67) é reescrita como

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{4q\hbar c^2}{\pi} \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \alpha_{ab,\sigma}^{\prime(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) Q_\sigma^{\lambda,qm}(\kappa; k_z, \vec{r}), \tag{4.69}$$

onde, para facilitar, as funções $Q_\sigma^{\lambda,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r})$ são explicitadas abaixo:

$$Q_z^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 J_\nu^2(\kappa\rho) \text{sen}^2(\nu\phi), \tag{4.70}$$

$$Q_\rho^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(\frac{k_z}{\kappa}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \text{sen}^2(\nu\phi), \tag{4.71}$$

$$Q_\phi^{1,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(\frac{k_z}{\kappa}\right)^2 \left(\frac{\nu}{\kappa\rho}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \cos^2(\nu\phi), \tag{4.72}$$

e ainda

$$Q_z^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = 0, \tag{4.73}$$

$$Q_\rho^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{\nu}{\kappa\rho}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \text{sen}^2(\nu\phi), \tag{4.74}$$

$$Q_\phi^{2,\nu}(\kappa; k_z, \vec{r}) = \kappa^3 \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2}\right) J_\nu^2(\kappa\rho) \cos^2(\nu\phi). \tag{4.75}$$

A soma sobre as polarizações ($\lambda = 1, 2$) na equação (4.69) permite reagruparmos os termos, de modo que

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}) = -\frac{4q\hbar c^2}{\pi} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty d\kappa \kappa^3 \alpha_{ab,\sigma}^{\prime(-)}(\sqrt{\kappa^2 + k_z^2}) \sum_{m=0}^{\infty}{}' S_\sigma^{qm}(\kappa, k_z; \vec{r}), \tag{4.76}$$

onde \sum' indica que somente metade do termo $m=0$ deve ser tomada. As funções $S_\sigma^\nu(\kappa, k_z; \vec{r})$ são definidas como

$$S_z^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = J_\nu^2(\kappa\rho) \text{sen}^2(\nu\phi), \tag{4.77}$$

$$S_\rho^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = \left[\left(\frac{k_z}{\kappa}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) + \left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2}\right) \left(\frac{\nu}{\kappa\rho}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \right] \text{sen}^2(\nu\phi), \tag{4.78}$$

$$S_\phi^\nu(\kappa, k_z; \vec{r}) = \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{\kappa^2}\right) J_\nu^2(\kappa\rho) + \left(\frac{k_z}{\kappa}\right)^2 \left(\frac{\nu}{\kappa\rho}\right)^2 J_\nu^2(\kappa\rho) \right] \cos^2(\nu\phi). \tag{4.79}$$

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

Nos casos especiais em que $q \in \mathbb{N}^*$, a soma em m pode ser realizada com o uso do seguinte teorema de adição de funções de Bessel,

$$\sum_{m=0}^{\infty} J_{qm}^2(\kappa\rho) \cos(2qm\phi) = \frac{1}{2q} \sum_{l=0}^{q-1} J_0\left(2\kappa\rho \operatorname{sen}\left(\phi + \frac{\pi l}{q}\right)\right), \quad (4.80)$$

e uma série de relações derivadas dele. As integrais restantes em k_z e κ pode ser efetuadas, convenientemente, ao passarmos para coordenadas polares. Assim, definimos

$$k_z := k \cos \theta, \quad \kappa := k \operatorname{sen} \theta \quad \Longrightarrow \quad k = \sqrt{\kappa^2 + k_z^2}, \quad dk_z d\kappa = k dk d\theta. \quad (4.81)$$

O procedimento de cálculo é idêntico ao detalhado no capítulo anterior, da equação (3.89) à (3.113). Deste modo, após extensas manipulações, encontramos

$$\dot{Q}_{ab,z}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,z}^{''(-)}(k) \left[H_z(2k\rho, \psi_l) - H_z(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.82)$$

$$\dot{Q}_{ab,\rho}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,\rho}^{''(-)}(k) \left[H_\rho(2k\rho, \psi_l) - H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.83)$$

$$\dot{Q}_{ab,\phi}^{rr}(\vec{r}) = \frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,\phi}^{''(-)}(k) \left[H_\phi(2k\rho, \psi_l) + H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.84)$$

onde

$$H_z(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi), \quad (4.85)$$

$$H_\rho(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi) \cos^2 \psi + 2G_1(x \operatorname{sen} \psi) \operatorname{sen}^2 \psi, \quad (4.86)$$

$$H_\phi(x, \psi) := G_2(x \operatorname{sen} \psi) \operatorname{sen}^2 \psi + 2G_1(x \operatorname{sen} \psi) \cos^2 \psi, \quad (4.87)$$

e, por brevidade, usamos

$$\psi_l := \phi + \vartheta_l, \quad \text{com} \quad \vartheta_l := \frac{\pi l}{q}. \quad (4.88)$$

As funções $G_{1,2}(x)$ são definidas como

$$G_1(x) := -\frac{\operatorname{sen} x}{x^3} + \frac{\cos x}{x^2}, \quad (4.89)$$

$$G_2(x) := G_1(x) + \frac{\operatorname{sen} x}{x}. \quad (4.90)$$

Os gráficos das funções $G_{1,2}(x)$ são mostrados na figura 3.2. Elas têm um notório comportamento oscilante e assintótico. Por conseguinte, é possível antecipar que as taxas de emissão espontânea modificadas pela cunha apresentarão flutuações espaciais.

Cálculo da parcela de flutuação do reservatório

É preciso ainda calcular a parcela da potencia irradiada pelo átomo devido às flutuações do reservatório. Para tanto, retornamos à equação (4.22). Na hipótese do campo eletromagnético estar no estado de vácuo,

$$\langle n_{\lambda\xi} \rangle = 0, \quad (4.91)$$

temos

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) = 4\pi\epsilon_0 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(\frac{L}{2\pi} \right) ck_{\lambda\xi} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k_{\lambda mnk_z}) |\mathcal{E}_{\sigma}^{\lambda mnk_z}(\vec{r})|^2. \quad (4.92)$$

Com o objetivo de evitarmos raízes quadradas nos argumentos das funções delta, o que exigiria o uso de uma fórmula de Abel-Plana generalizada abstrusa, reescrevemos o fator $\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k)$ do intregrando em (4.92) na forma (Veja apêndice A.)

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k) &= \pi \frac{|\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}|}{2} \left[\delta(k + k_{ab}) - \delta(k - k_{ab}) \right] \\ &= -\pi |\alpha_{ab}^{\sigma}| |k_{ab}| k_{ab} \delta(k^2 - k_{ab}^2), \end{aligned} \quad (4.93)$$

uma vez que $k = k_{\lambda mnk_z} > 0$. Então, após fazermos $\gamma_{ab} := k_{ab}R$ e usarmos $R^{-2}\delta(k^2 - k_{ab}^2) = \delta(\gamma^2 - \gamma_{ab}^2)$, temos

$$\begin{aligned} \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(z, \gamma_z) &\equiv \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(\sqrt{z^2 + \gamma_z^2}) \\ &:= -\pi |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}| \gamma_{ab} \delta(z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2). \end{aligned} \quad (4.94)$$

A equação (4.92) resulta em

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) &= -4q\hbar c^2 \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{N}_{\lambda m} \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_z \frac{1}{R^5} |\alpha_{ab}^{\sigma}| |\gamma_{ab}| \gamma_{ab} \times \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} T_{qm}(\gamma_{\lambda,qm,n}) g_{ab,\sigma,\lambda,qm}^{fr}(\gamma_{\lambda,qm,n}; \gamma_z, \vec{r}/R). \end{aligned} \quad (4.95)$$

onde

$$g_{ab,\sigma,\lambda,\nu}^{fr}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) = \delta(z^2 + \gamma_z^2 - \gamma_{ab}^2) Q_{\sigma}^{\lambda,\nu}(z; \gamma_z, \vec{r}/R) \quad (4.96)$$

e $T_{qm}(\gamma_{\lambda,qm,n})$ foi definida em (4.45).

Depois de proceder de forma totalmente similar ao foi feito anteriormente para o caso da parcela rr , no limite em que o raio do guia de ondas vai a infinito ($R \rightarrow \infty$) e para $q \in \mathbb{N}^*$, concluímos que

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$\dot{Q}_{ab,z}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,z}^{\prime\prime(+)}(k) \left[H_z(2k\rho, \psi_l) - H_z(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.97)$$

$$\dot{Q}_{ab,\rho}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,\rho}^{\prime\prime(+)}(k) \left[H_\rho(2k\rho, \psi_l) - H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.98)$$

$$\dot{Q}_{ab,\phi}^{fr}(\vec{r}) = -\frac{\hbar c^2}{\pi} \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \alpha_{ab,\phi}^{\prime\prime(+)}(k) \left[H_\phi(2k\rho, \psi_l) + H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right]. \quad (4.99)$$

As funções $H_\sigma(x, \psi)$ foram definidas em (4.85)-(4.87) e, novamente, fizemos

$$\psi_l := \phi + \vartheta_l, \quad \text{com} \quad \vartheta_l := \frac{\pi l}{q}. \quad (4.100)$$

Para finalizarmos o cálculo da taxa de emissão espontânea modificada de um átomo no estado $|a\rangle$, falta somarmos as parcelas $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}$ e $\dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}$ de cada uma das componentes cartesianas σ que compõem sua potência radiativa $\dot{Q}_a = \sum_b \sum_\sigma \dot{Q}_{ab,\sigma}$.

Cálculo da potência radiativa no vácuo

Neste momento, não precisamos mais nos preocupar com a estrutura analítica das parcelas fr e rr . Já é seguro somá-las para cada componente cartesiana da potência irradiada por átomo, ao decair do nível a para o b , no campo de vácuo:

$$\dot{Q}_{ab,\sigma}(\vec{r}) = \dot{Q}_{ab,\sigma}^{fr}(\vec{r}) + \dot{Q}_{ab,\sigma}^{rr}(\vec{r}). \quad (4.101)$$

Lembremos que

$$b > a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b < 0 \quad \text{e} \quad b < a \Rightarrow k_{ab} = k_a - k_b > 0. \quad (4.102)$$

Assim, como nas equações (4.82)-(4.84) e (4.97)-(4.99), $k > 0$ sempre, podemos escrever

$$\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(\pm)}(k) = \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(-k_{ab}) \mp \frac{\pi}{2} |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(k_{ab}). \quad (4.103)$$

(Veja as equações (4.28) e (4.30).) Deste modo,

$$\alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(+)}(k) - \alpha_{ab,\sigma}^{\prime\prime(-)}(k) = -\pi |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}| \delta(k - |k_{ab}|) \theta(k_{ab}). \quad (4.104)$$

Portanto, as componentes cartesianas, z, ρ, ϕ , da potência nominal no vácuo são dadas por

$$\dot{Q}_{ab,z}(\vec{r}) = \hbar c^2 |\alpha_{ab}^z| |k_{ab}| \theta(k_{ab}) \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \delta(k - |k_{ab}|) \left[H_z(2k\rho, \psi_l) - H_z(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.105)$$

$$\dot{Q}_{ab,\rho}(\vec{r}) = \hbar c^2 |\alpha_{ab}^\rho| |k_{ab}| \theta(k_{ab}) \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \delta(k - |k_{ab}|) \left[H_\rho(2k\rho, \psi_l) - H_\rho(2k\rho, \vartheta_l) \right], \quad (4.106)$$

4.3 Potência nominal radiativa pelo método da equação mestra

$$\dot{Q}_{ab,\phi}(\vec{r}) = \hbar c^2 |\alpha_{ab}^\phi| |k_{ab}| \theta(k_{ab}) \sum_{l=0}^{q-1} \int_0^\infty dk k^4 \delta(k - |k_{ab}|) \left[H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) + H_\phi(2k\rho, \vartheta_l) \right]. \quad (4.107)$$

As integrais em k na equações anteriores são triviais. Depois de efetuá-las e de usarmos $\Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\sigma} = 2c |\alpha_{ab}^\sigma| |k_{ab}|^4$, chegamos a

$$\dot{Q}_{ab,z}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \hbar c |k_{ab}| \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)z} \theta(k_{ab}) \left[\frac{2}{3} + \sum_{l=1}^{q-1} H_z(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \sum_{l=0}^{q-1} H_z(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.108)$$

$$\dot{Q}_{ab,\rho}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \hbar c |k_{ab}| \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\rho} \theta(k_{ab}) \left[\frac{2}{3} + \sum_{l=1}^{q-1} H_\rho(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \sum_{l=0}^{q-1} H_\rho(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.109)$$

$$\dot{Q}_{ab,\phi}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \hbar c |k_{ab}| \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\phi} \theta(k_{ab}) \left[\frac{2}{3} - \sum_{l=1}^{q-1} H_\phi(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \sum_{l=0}^{q-1} H_\phi(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right]. \quad (4.110)$$

Nas equações acima, os respectivos termos independentes da posição do átomo foram destacados. Usamos ainda o fato de

$$\lim_{l \rightarrow 0} G_1(2k\rho \text{ sen} \vartheta_l) = -\frac{1}{3} \quad \text{e} \quad \lim_{l \rightarrow 0} G_2(2k\rho \text{ sen} \vartheta_l) = \frac{2}{3}. \quad (4.111)$$

Finalmente, pela definição (4.37) de taxa de emissão espontânea, reconhecemos prontamente as taxas de emissão espontânea do átomo no vácuo modificadas pela proximidade com a cunha:

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^z(\vec{r}) = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)z} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_z(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_z(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.112)$$

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^\rho(\vec{r}) = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\rho} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_\rho(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_\rho(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.113)$$

$$\Gamma_{a \rightarrow b}^\phi(\vec{r}) = \theta(k_{ab}) \Gamma_{a \leftrightarrow b}^{(o)\phi} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_\phi(2|k_{ab}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_\phi(2|k_{ab}|\rho, \psi_l) \right]. \quad (4.114)$$

A taxa total de emissão espontânea por decaimento do nível a para o b é, então,

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(\vec{r}) = \Gamma_{a \rightarrow b}^z(\vec{r}) + \Gamma_{a \rightarrow b}^\rho(\vec{r}) + \Gamma_{a \rightarrow b}^\phi(\vec{r}). \quad (4.115)$$

Pelos resultados acima, vemos claramente que apenas os níveis $b < a$ contribuem para a taxa total de emissão espontânea de um átomo no estado $|a\rangle$, como era de se esperar. Desta maneira, a potência total irradiada por átomo da população de átomos no estado $|a\rangle$, em meio ao vácuo eletromagnético, pode ser expressa por

$$\dot{Q}_a(\vec{r}) = - \sum_{b < a} \hbar \omega_{ab} \Gamma_{a \rightarrow b}(\vec{r}). \quad (4.116)$$

Na próxima seção, analisaremos a emissão espontânea, modificada pela cunha, de um átomo metal alcalino no primeiro estado excitado. Na subseção 1.5.1, vimos que este contexto é de grande interesse experimental.

4.4 Átomo como um sistema de dois níveis

Com o objetivo de ilustrar os resultados (4.112)-(4.114), aplicar-los-emos a um átomo metal alcalino no primeiro estado excitado. Conforme discutimos na subseção 1.5.1, a emissão espontânea desse sistema é efetivamente equivalente a de um sistema de dois níveis. Suponhamos ainda que o estado excitado tenha sido preparado com uma polarização σ bem definida; ou seja, o elétron de valência está em um dos orbitais p_z , p_ρ ou p_ϕ . O estado fundamental será denotado por g e o excitado, por e_σ .

As taxas de emissão espontânea cartesianas, modificadas pela cunha, são

$$\Gamma_{e_\sigma \rightarrow g}^z(\vec{r}) = \delta_{\sigma z} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_z(2|k_{eg}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_z(2|k_{eg}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.117)$$

$$\Gamma_{e_\sigma \rightarrow g}^\rho(\vec{r}) = \delta_{\sigma \rho} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_\rho(2|k_{eg}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_\rho(2|k_{eg}|\rho, \psi_l) \right], \quad (4.118)$$

$$\Gamma_{e_\sigma \rightarrow g}^\phi(\vec{r}) = \delta_{\sigma \phi} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{q-1} H_\phi(2|k_{eg}|\rho, \vartheta_l) - \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{q-1} H_\phi(2|k_{eg}|\rho, \psi_l) \right]. \quad (4.119)$$

A simetria esférica do orbital s e a similitude entre os orbitais p_σ permitiram-nos escrever as componentes cartesianas das taxas de emissão espontânea no espaço livre como

$$\Gamma_{e_\sigma \leftrightarrow g}^{(o)\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} = \frac{|k_{eg}|^3}{\pi\epsilon_0\hbar} |\langle g|d_{\sigma'}|e_\sigma \rangle|^2. \quad (4.120)$$

Repare que somente a componente σ' correspondente à polarização σ é diferente de zero.

Consideremos, como exemplo, a situação específica em que o ângulo da cunha é 60° . É conveniente trabalharmos com as taxas modificadas de emissão espontânea relativas à do átomo no espaço livre (sem fronteiras), ou seja, $\Gamma_{e_\sigma \rightarrow g}^\sigma(\vec{r})/\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)}$. Nos gráficos em três dimensões a seguir, o eixo vertical foi orientado para baixo, a começar do alto pelo valor 0.0. Por adequação técnica também, usamos uma rotação dos eixos espaciais \mathcal{X} e \mathcal{Y} de modo a fazer o eixo \mathcal{X} coincidir com a reta bissetriz de uma seção transversal da cunha (figura 4.2). Nossas coordenadas originais estão transformadas da forma:

$$\rho \cos \varphi \longrightarrow x \quad \text{e} \quad \rho \sin \varphi \longrightarrow y. \quad (4.121)$$

4.4 Átomo como um sistema de dois níveis

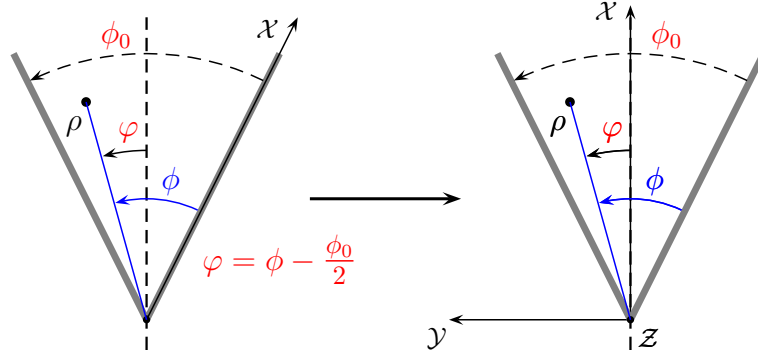


FIGURA 4.2: Rotação do eixos usada nos gráficos tridimensionais. O eixo \mathcal{X} é feito coincidir sobre a reta bissetriz da cunha.

Na figura 4.3, mostramos o gráfico da taxa relativa de emissão espontânea de um átomo com polarização z em uma seção transversal da cunha. A primeira coisa a notarmos são as oscilações espaciais da taxa modificada de emissão em contraste com a taxa uniforme do átomo no espaço livre (sem fronteiras). Os picos indicam regiões de inibição ($\Gamma_{e\sigma \rightarrow g}^{\sigma}(\vec{r})/\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)} < 1/3$). Os vales correspondem a regiões de intensificação ($\Gamma_{e\sigma \rightarrow g}^{\sigma}(\vec{r})/\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)} > 1/3$). O comportamento sobre as placas e próximo ao vértice é mais drástico. Ali a emissão é suprimida. Isto ocorre, porque o campo elétrico sobre a cunha satisfaz à condição de contorno $\hat{\phi} \times \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}} = \vec{0}$, de modo que somente a componente $\mathcal{E}_{\phi}|_{\text{placas}}$ seja diferente de zero na superfície das placas. Logo, nessa região o acoplamento entre um átomo com polarização z e o campo é nulo:

$$\langle s|\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}}|p_z\rangle = \langle s|d_{\phi}\mathcal{E}_{\phi}|_{\text{placas}}|p_z\rangle = \langle s|d_{\phi}|p_z\rangle \mathcal{E}_{\phi}|_{\text{placas}} = 0. \quad (4.122)$$

Logo após a região de supressão junto ao vértice, sucede um abrupto e profundo vale. Ali a emissão é especialmente acentuada ($> 1/3$). Isto não está bem visível na figura devido à perspectiva escolhida. A emissão espontânea modificada para átomos com polarização ρ , de modo geral, tem aspecto similar à de polarização z .

Já para átomos com polarização ϕ , o comportamento da emissão espontânea é de certa forma invertido. Apresentamo-lo na figura 4.4. Agora os picos para a polarização z são vales, e vice-versa. Só bem próximo ao vértice a emissão é semelhantemente suprimida, mas em uma região bastante menor. A supressão no vértice para todas as polarizações era esperada, pois ali o campo elétrico é nulo (Veja as equações (4.38)-(4.43).). Antagonicamente, porém, a emissão é favorecida sobre as placas, pois o acoplamento entre o átomo com polarização ϕ e o campo é maximizado pelo paralelismo mútuo:

$$\langle s|\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}}|p_{\phi}\rangle = \langle s|d_{\phi}\mathcal{E}_{\phi}|_{\text{placas}}|p_{\phi}\rangle = \langle s|d_{\phi}|p_{\phi}\rangle \mathcal{E}_{\phi}|_{\text{placas}} \neq 0. \quad (4.123)$$

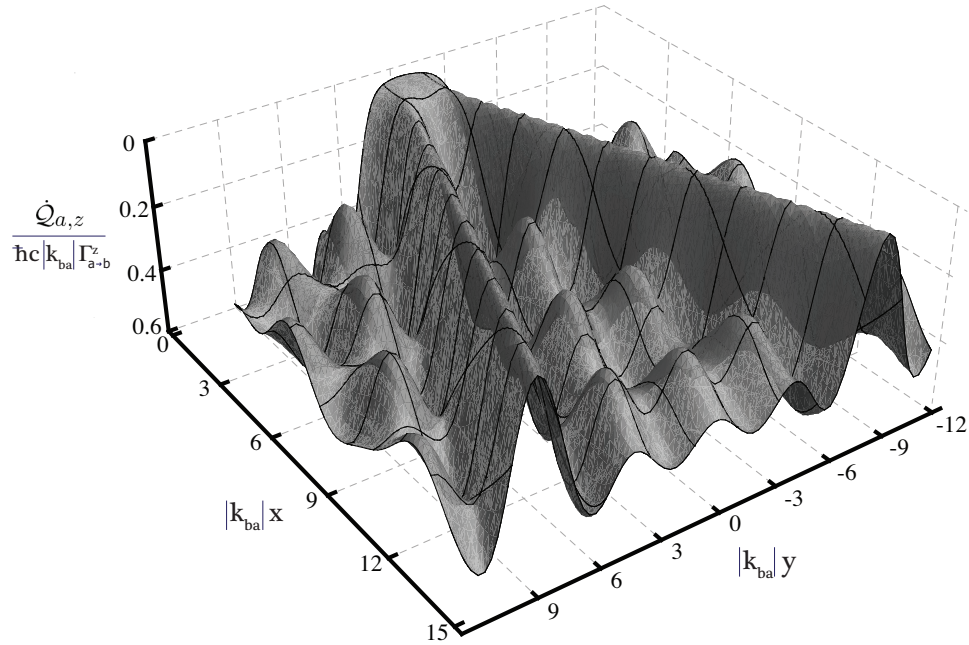


FIGURA 4.3: Taxa relativa $(\Gamma_{e_z \rightarrow g}^z(\vec{r})/\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)})$ de emissão espontânea para a polarização z em uma seção reta da cunha. No gráfico, o ângulo de abertura da cunha é 60° . Sobre as placas a emissão é suprimida.

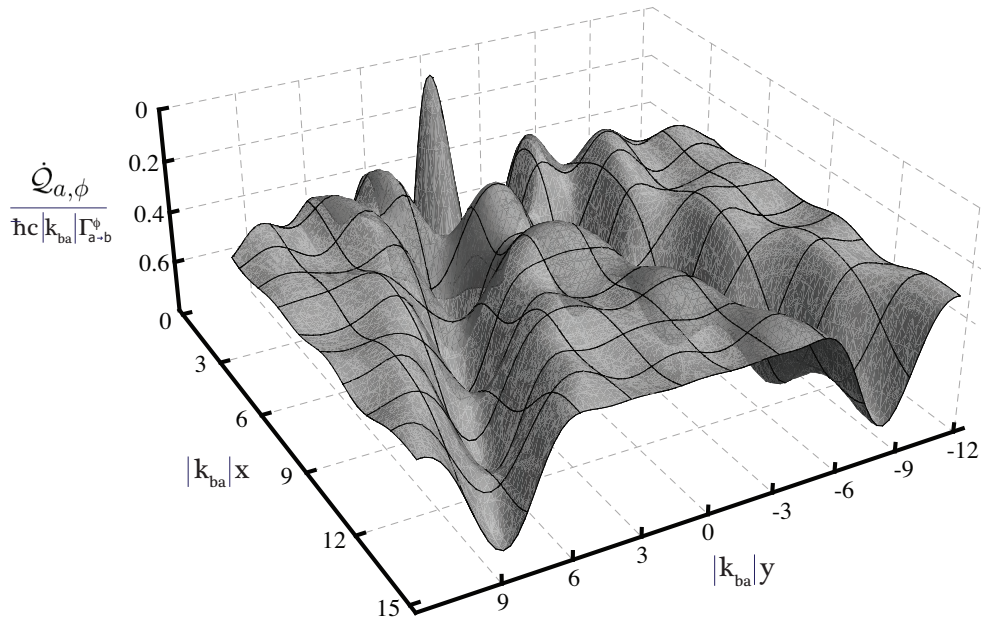


FIGURA 4.4: Taxa relativa $(\Gamma_{e_\phi \rightarrow g}^\phi(\vec{r})/\Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)})$ de emissão espontânea para a polarização ϕ em uma seção reta da cunha com abertura de 60° .

Polarização ϕ

Na figura 4.5, vemos a taxa relativa da emissão espontânea modificada de átomos com polarização ϕ ao longo da reta bissetriz ($\varphi = 0$) para vários ângulos de abertura da cunha. A configuração de 60° discutida anteriormente corresponde a $q = 3$. Bem próximo ao vértice, para distâncias $k_{eg}\rho \ll 1$, a emissão é suprimida. Porém, ali a aproximação de dipolo tem validade limitada. Logo adiante, subitamente, a taxa é grandemente intensificada — tanto mais quanto menor for o ângulo de abertura. À medida que o átomo é afastado do vértice ($k_{eg}\rho \gg 1$), a taxa tende para a livre ($\Gamma_{e\sigma \rightarrow g}^\phi(\rho, \varphi=0; q)/\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)} \rightarrow 1/3$).

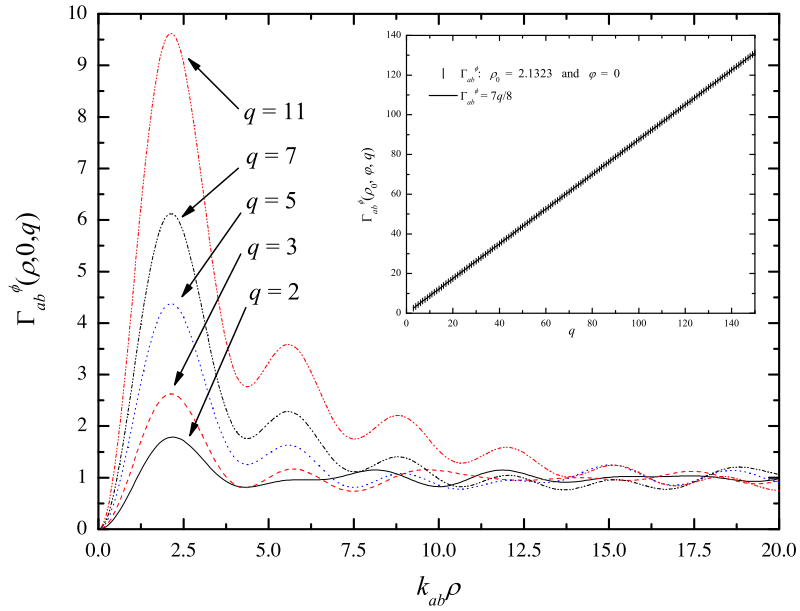


FIGURA 4.5: Taxa relativa ($3 \times \Gamma_{e\phi \rightarrow g}^\phi(\rho, \varphi=0; q)/\Gamma_{e\leftrightarrow g}^{(o)}$) de emissão espontânea para excitação de polarização ϕ ao longo da linha bissetriz ($\varphi = 0$) de uma seção reta da cunha. O pico de emissão na posição ($\rho = 2,1323, \phi = 0$) é diretamente proporcional a q . Este comportamento está destacado na inserção mostrada no canto superior direito. O coeficiente de proporcionalidade é $7/8$.

Polarização z quando $q \gg 1$

Vimos na figura 4.3 que a taxa de emissão de átomos com polarização z (ou ρ) é suprimida em uma região relativamente ampla próxima ao vértice. Este fato merece ser melhor explorado. Ele fica ainda mais evidente à medida que o ângulo da cunha é reduzido ($q \gg 1$). Na

4.4 Átomo como um sistema de dois níveis

figura 4.6, apresentamos os gráficos das taxas modificadas de emissão espontânea de átomos com polarização z , localizados sobre a bissetriz da cunha, para três valores de q . Observamos claramente a supressão da emissão espontânea na região $k_{eg}\rho \lesssim q$. A partir dessa distância, a taxa aumenta dramaticamente para em seguida declinar com um comportamento oscilatório amortecido, chegando a ser parcialmente inibida. Daí em diante, repete esse comportamento de forma cada vez mais apaziguada a cada múltiplo ímpar de q .

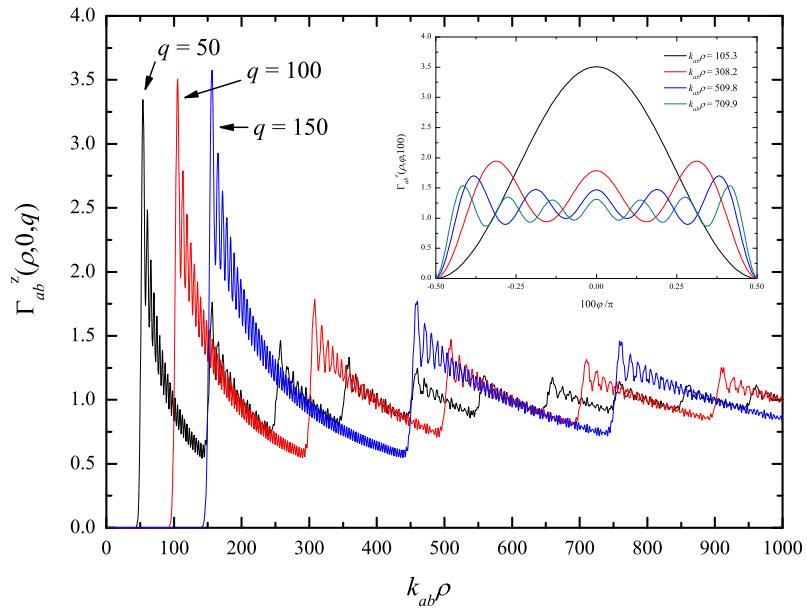


FIGURA 4.6: Taxa relativa ($3 \times \Gamma_{e_z \rightarrow g}^z(\rho, \varphi=0; q) / \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)}$) de emissão espontânea para excitações de polarização z ao longo da bissetriz ($\varphi=0$) de uma seção reta da cunha. Vários picos e vales de emissão são observados, mas à medida que o átomo é afastado do vértice, a taxa tende para a livre. Em contrapartida, para distâncias $k_{eg}\rho \lesssim q$ ($q \gg 1$), a emissão é suprimida. Na inserção, apresentamos o comportamento angular da taxa de emissão nos quatro primeiros picos relativos a $q = 100$.

A explicação para a supressão próxima ao vértice é similar à fornecida na subseção 1.5.1 para o caso de placas paralelas. A diferença óbvia está nos modos normais do campo elétrico⁵. Contudo, sabemos que a configuração de placas paralelas é um caso limite da cunha quando $\phi_0 \rightarrow 0$, $\rho \rightarrow \infty$, enquanto $\rho\phi_0 = a$ é mantido constante. Usaremos este fato para basear nosso

⁵Vale chamarmos a atenção para uma questão de nomenclatura: para as placas paralelas, as direções ditas transversais são ortogonais à direção normal às placas; para a cunha, as direções transversais são as ortogonais ao eixo da cunha. Isto implica denominações invertidas para os modos TM e TE.

4.4 Átomo como um sistema de dois níveis

argumento. Para simplificar a discussão, consideraremos o átomo situado sobre a reta bissetriz de uma seção transversal da cunha ($\varphi = 0$).

O campo elétrico precisa satisfazer à condição de contorno $\hat{\phi} \times \vec{\mathcal{E}}|_{\text{placas}} = \vec{0}$; ou seja, as componentes de campo elétrico paralelas às placas da cunha devem ser sempre nulas sobre as mesmas. Da mesma forma que para o arranjo de placas paralelas, para a cunha, as frequências de cada família (λ, qm) de modos normais acomodados pela cavidade têm um valor mínimo:

$$\omega_{\lambda, qm, k_z} = c \sqrt{k_{\lambda, qm}^2 + k_z^2} \geq ck_{\lambda, qm}. \quad (4.124)$$

Somente os modos zero TE ($\lambda = 2, m = 0$) apresentam $k_{\lambda, qm} \rightarrow k_{2,0} = 0$. Para todos os outros modos, TM e TE, $k_{\lambda, qm} > 0$; ou seja, há uma cota mínima para frequência. Nos modos zero TE, a componente ϕ é única componente cartesiana não-trivial do campo elétrico. Nestes modos, o campo elétrico é ortogonal às placas da cunha na região próxima a elas.

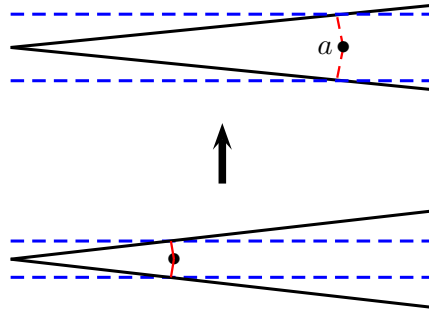


FIGURA 4.7: Espelhos efetivos (linhas tracejadas paralelas entre si) para duas posições diferentes do átomo. A distância entre as placas efetivas aumenta à medida que o átomo é afastado do vértice.

Para ângulos bastante agudos ($q \gg 1$), a cunha é percebida pelo átomo aproximadamente como um par de espelhos paralelos, separados pela distância efetiva a , como ilustrado na figura 4.7. Nesta analogia aproximada, concluímos que não podem existir modos normais, cujas componentes de campo elétrico sejam paralelas às placas da cunha, com comprimento de onda $\lambda/2 \gtrsim a$. Mas, pela figura 4.1, vemos que

$$\tan \frac{\phi_0}{2} = \frac{a/2}{\rho} \lesssim \frac{\lambda}{4\rho} = \frac{\pi\lambda}{4\pi\rho} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{k\rho},$$

ou seja,

$$k\rho \lesssim \frac{\pi}{2} \cot \frac{\phi_0}{2} = \frac{\pi}{2} \cot \frac{\pi}{2q}.$$

4.4 Átomo como um sistema de dois níveis

Assim, para $q \gg 1$,

$$k\rho \lesssim \frac{\pi}{2} \frac{1}{\frac{\pi}{2q}} = q.$$

Portanto, não existem modos normais com componentes de campo elétrico paralelas às placas da cunha para distâncias $k\rho \lesssim q$ ao vértice.

Dois fatores são essenciais para que a emissão atômica seja possível: a orientação do elemento de dipolo atômico ($\langle g|d_\sigma|e \rangle \neq 0$) deve ser paralela ao campo elétrico de pelo menos um dos modos normais e ao menos um modo normal deve ser ressonante com a frequência de emissão (ω_{eg}). Se a frequência de emissão (ω_{eg}) e a posição ($\rho, \varphi = 0$) do átomo de dois níveis com polarização z (paralela) forem tais que

$$k_{eg}\rho < k\rho \lesssim q,$$

a transição $e_z \rightarrow g$ é impossível. Primeiramente, porque não há acoplamento do dipolo atômico em z ($\langle g|d_\sigma|e_z \rangle = \delta_{z\sigma}$) com o campo elétrico dos modos existentes nessa região — apenas os modos TE $m = 0$, cuja componente ϕ do campo elétrico é a única não-trivial, existem na região $k\rho \lesssim q$. Depois, porque fótons emitidos têm campo elétrico alinhado com o dipolo emissor; porém, na região, não há modos normais com componentes de campo elétrico z ou ρ . Logo, somente átomos com polarização perpendicular (ϕ) poderiam emitir, pois produziriam fótons TE $m = 0$.

A situação muda repentinamente quando $k_{eg} \approx q$, com a súbita disponibilidade de modos TM e TE (Os modos TM e TE $m \geq 1$ têm componentes cartesianas ortogonais e paralelas.). Se repetíssemos o mesmo raciocínio, concluiríamos que a cada múltiplo natural de q haveria um pico na taxa de emissão espontânea, pois uma nova classe de modos tornar-se-ia acessível. Entretanto, existe um outro fator em questão. Para múltiplos pares de q , o plano bissetor da cunha é uma região nodal da componente z (e da ρ) do campo elétrico. Logo, o acoplamento entre estes modos do campo elétrico e o átomo com polarização z localizado sobre este plano é nulo. Por outro lado, para múltiplos ímpares de q , o plano bissetor é antinodal para as componentes z dos modos. Por isso, os picos da taxa de emissão ocorrem em $k_{eg}\rho = q, 3q, 5q, \dots$

Na inserção da figura 4.6, vemos ainda o perfil angular da taxa de emissão para $q = 100$ e nos quatro principais picos, $k_{eg}\rho \approx 100, 300, 500, 700$.

Átomo de dois níveis-espelho plano

É interessante observarmos ainda a situação particular na qual

$$q = 1 \quad \Longrightarrow \quad \phi_0 = \pi;$$

ou seja, a cunha transforma-se em um plano infinito. Ao manipularmos as expressões (4.117)-(4.119), obtemos

$$\Gamma_{e \rightarrow g}^z(\vec{r}) + \Gamma_{e \rightarrow g}^x(\vec{r}) = \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left[\frac{2}{3} - \frac{\text{sen}(2|k_{eg}|y)}{(2|k_{eg}|y)} - \frac{\cos(2|k_{eg}|y)}{(2|k_{eg}|y)^2} + \frac{\text{sen}(2|k_{eg}|y)}{(2|k_{eg}|y)^3} \right]. \quad (4.125)$$

$$\Gamma_{e \rightarrow g}^y(\vec{r}) = \Gamma_{e \leftrightarrow g}^{(o)} \left[\frac{1}{3} - \frac{\cos(|k_{eg}|y)}{(2|k_{eg}|y)^2} + \frac{\text{sen}(|k_{eg}|y)}{(2|k_{eg}|y)^3} \right], \quad (4.126)$$

onde $y = \rho \text{sen } \phi$ passa a ser a distância do átomo ao espelho plano. Os resultados acima estão perfeito acordo com os da literatura [32, 78] e com os obtidos em (1.86)-(1.88).

4.5 Comentários

O decaimento espontâneo fica largamente inibido em algumas regiões entre as paredes da cunha. Se alguma região de inibição coincidir com um poço do potencial ressonante, o átomo excitado pode ficar armadilhado. A possibilidade de aprisionar átomos excitados apenas pelas flutuações quânticas do vácuo na vizinhança de fronteiras é assaz inusitada.

Não obstante, esta possibilidade não é exclusiva do sistema átomo cunha. O armadilhamento de átomos excitados (se de fato exequível) poderia ser aventado já no sistema átomo-espelhos paralelos, ou mesmo no átomo-espelho plano. Por simetria, nestas configurações, a retenção do átomo deveria acontecer em alguma região achatada paralela às placas, onde um poço do potencial ressonante na direção perpendicular (às placas) coincidissem com a inibição da emissão espontânea. Porém, o armadilhamento seria apenas unidimensional — na direção perpendicular. No arranjo em cunha, a armadilha seria bidimensional, ficando o átomo livre para mover-se longitudinalmente.

Estas limitações ocorrem, porque em todos os casos debatidos os espelhos eram perfeitamente polidos por hipótese. Entretanto, se as superfícies das placas fossem corrugadas (por exemplo, com perfil senoidal) poderia existir uma força restauradora sobre o átomo nas três direções. A componente paralela às placas adicional é chamada força dispersiva lateral. A componente lateral da força de Casimir e Polder entre um átomo eletricamente polarizável e em parede condutora corrugada foi primeiramente calculada por Rodrigues *et al* [58].

Outro aspecto interessante a ser analisado no futuro diz respeito à conservação de momento linear na emissão espontânea de um átomo submetido a um potencial ressonante. No espaço livre, o átomo recua com a emissão do fóton, uma vez que os momentos médios dos elétrons ligados permanecem nulos. Porém, próximo à fronteiras, a emissão do fóton é acompanhada instantaneamente pela transformação do potencial sentido pelo átomo. Por exemplo, caso o

átomo decaia para o estado fundamental, o potencial dispersivo muda de um ressonante para o de van der Waals. A diferença entre os potenciais inicial e final não necessariamente corresponde à energia do fóton emitido. A energia do fóton é a energia de Bohr entre os níveis deslocados; e os deslocamentos de energia apresentam termos espacialmente uniformes que foram descartados no cômputo dos potenciais. Estes termos, em geral, não se cancelam mutuamente. Por outro lado, a transição entre potenciais deve implicar um impulso sobre o átomo. Este momento adicional precisa ser considerado junto com o de recuo e o do fóton emitido na conservação de momento linear.

Considerações finais

Nesta tese, estudamos a influência de um corpo macroscópico em algumas das propriedades radiativas de um átomo localizado em sua vizinhança. Analisamos como os níveis de energia atômicos e o tempo de vida de átomos excitados são afetados pela presença de fronteiras. Em particular, consideramos detalhadamente o sistema formado por um átomo neutro, mas polarizável, e uma cunha formada por placas perfeitamente condutoras. Usamos um formalismo baseado na equação mestra e fizemos os cálculos dentro da aproximação de dipolo. Com isso, obtivemos o potencial dispersivo entre o átomo e a cunha tanto para o átomo no estado fundamental (potencial de van der Waals) quanto para o átomo em um estado excitado (potencial ressonante) [66]. Calculamos também a taxa de emissão espontânea do átomo próximo à cunha [67].

As idéias fundamentais do método empregado foram introduzidas por Dalibard e colaboradores em 1984 [23, 25]. O método foi aplicado pela primeira vez ao estudo do sistema átomo-parede condutora por Meschede e colaboradores em 1990 [31]. Recentemente, esse método foi discutido em detalhe na referência [84] e aplicado em algumas situações simples que incluem, em particular, o cálculo das correções térmicas às forças de van der Waals entre um átomo e uma parede perfeitamente condutora [64].

De uma certa forma, podemos dizer que o objetivo principal dessa tese foi testar um pouco mais a aplicabilidade do método baseado na equação mestra, aplicando-o em situações cada vez mais complexas. A escolha do sistema átomo-cunha foi motivada pelo experimento de Yale [33], no qual um feixe de átomos se move entre as placas de uma cunha perfeitamente condutora.

No Capítulo 1, iniciamos a tese com uma breve introdução geral às forças dispersivas para, em seguida, descrevermos brevemente o desenvolvimento da EDQ de cavidades, mantendo, dentro do possível, a ordem cronológica dos principais resultados. A fim de apresentarmos outros métodos de cálculo, obtivemos, explicitamente, alguns resultados historicamente importantes. Calculamos a força dispersiva entre dois átomos neutros mas eletricamente polarizáveis, tanto

no regime de curtas distâncias (força de London), quanto no regime assintótico de grandes distâncias (força de Casimir e Polder). Encontramos também força entre um átomo e uma parede perfeitamente condutora, em meio ao vácuo eletromagnético, novamente em ambos os regimes. Por último, computamos a taxa de emissão espontânea de um átomo nas proximidades de um espelho plano.

No capítulo 2, com o objetivo de tornarmos a tese auto-suficiente, apresentamos detalhadamente desenvolvimento do método da equação mestra a ser aplicado ostensivamente nos capítulos subsequentes.

Os capítulos 3 e 4 contêm os resultados originais desta tese. O primeiro deles está dedicado ao cálculo dos potenciais dispersivos entre o átomo e a cunha, com o átomo no estado fundamental ou excitado. O potencial retardado assintótico com o átomo no estado fundamental já havia sido calculado por Brevik e colaboradores [38]. Com o método da equação mestra, obtivemos o potencial de van der Waals em qualquer regime de distâncias e rederivamos o resultado assintótico como caso particular. No entanto, só logramos obter uma expressão simples para o potencial ao supor o ângulo da cunha uma fração inteira do ângulo raso. Ainda assim, nossos resultados representam um avanço importante em relação aos cálculos anteriores, pois esses últimos não podiam ser aplicados para distâncias do átomo às placas da cunha menores que, aproximadamente, 500nm.

Vale destacar que nossos cálculos para a componente F_ρ da força exercida pela cunha sobre o átomo sugere que a presença da aresta da cunha (formada pelo encontro das duas placas) dá origem a uma contribuição repulsiva para força total sobre ele. Não sabemos se isso é uma particularidade desse exemplo ou tem algum significado mais profundo. Mostramos, ainda, um resultado um tanto inusitado a primeira vista, a saber: o valor de F_ρ aumenta se fecharmos a cunha mantendo a distância do átomo à aresta da cunha fixa (ingenuamente, esperaríamos que essa componente diminuísse, pois na situação de placas paralelas a componente da força sobre o átomo paralela às placas é nula). Esse resultado mostra que aproximar o sistema átomo-cunha pelo sistema átomo-placas paralelas pode ter limitações relevantes em um experimento.

O cálculo do potencial ressonante entre o átomo excitado e a cunha nunca havia sido feito anteriormente. Mostramos, como esperado, que esse potencial exhibe oscilações com a distância às placas da cunha, de modo que o potencial ressonante apresenta poços de potencial (em contraste com o potencial de van der Waals ou de Casimir e Polder, que são funções monotônicas da posição). Tais oscilações ocorrem tanto quando mantemos a coordenada φ fixa e variamos ρ , quanto quando mantemos a coordenada ρ fixa e variamos φ . Conseqüentemente, existe

a possibilidade de um átomo excitado ficar aprisionado no plano perpendicular à direção da cunha (enquanto estiver excitado; após transitar para o estado fundamental seu potencial de interação não mais irá possuir poços de potencial). Desse modo, estaríamos aprisionando um átomo apenas pelas flutuações quânticas do vácuo. Esse aprisionamento poderia, em princípio, ocorrer até mesmo em três dimensões. Bastaria, para isso, que as placas formando a cunha fossem corrugadas com um perfil apropriado, uma vez que, recentemente, foi mostrado que a força de Casimir e Polder entre um átomo e uma parede pode possuir uma componente paralela à parede não-nula [58].

Já no capítulo 4, calculamos pela primeira vez a influência de uma cunha perfeitamente condutora sobre a emissão espontânea de um átomo excitado localizado em sua vizinhança. Encontramos, como esperado, uma taxa de emissão espontânea que oscila com a posição do átomo relativa à cunha. Dependendo de como o átomo esteja preparado, pode ocorrer o fenômeno de supressão, analogamente ao que ocorre no caso de um átomo situado entre duas placas paralelas. Por exemplo, se apenas os elementos de matriz da componente do operador momento de dipolo atômico paralela à direção da cunha forem diferentes de zero, ao aproximarmos o átomo da aresta da cunha, haverá uma distância abaixo da qual ocorrerá o fenômeno de supressão, ou seja, o átomo não decairá, permanecendo indefinidamente em seu estado excitado. Saber controlar a taxa de decaimento radiativo dos átomos de um feixe dentro da cunha pode ser extremamente importante em experimentos sobre potenciais ressonantes.

Quanto às perspectivas de nosso trabalho, são muitas, algumas mais imediatas do que outras. Um caminho natural seria calcular a força dispersiva sobre o átomo, para qualquer regime de distâncias, exercida por fronteiras com outras geometrias, como por exemplo um cilindro perfeitamente condutor, ou de outras naturezas, como por exemplo paredes ou cilindros dielétricos, com ou sem dispersão. A escolha de um cilindro parece ser interessante do ponto de vista experimental, devido à sua simetria axial. Efeitos de retardamento podem ser testados fazendo-se um feixe de átomos ser espalhado por um cilindro como no experimento realizado por Raskin e Kusch [15]. No que diz respeito à consideração de paredes dielétricas, gostaríamos de dar continuidade a um trabalho preliminar desenvolvido por Mendes e Farina [65], no qual os autores calculam a interação entre um átomo e uma parede dielétrica mas, numa primeira aproximação, não consideram todos os modos do campo.

Nos capítulos 3 e 4, consideramos o campo eletromagnético no estado de vácuo. No entanto, como ficou claro na exposição feita no capítulo 2, o método é totalmente adequado para o cálculo da interação de um átomo com fronteiras mesmo que o estado do campo seja outro. A influência

do estado do campo aparece apenas na contribuição de flutuação do reservatório (fr). Uma generalização natural de nosso trabalho seria calcular, por exemplo, as correções térmicas aos resultados encontrados nos capítulos 3 e 4. Parte desses cálculos já está feita. Outra possibilidade bastante interessante, e não menos relevante do ponto de vista experimental, seria considerar o campo em outro estado, como por exemplo um estado coerente ou, ainda, em um estado comprimido.

Há poucos anos, um resultado que foi bastante celebrado dentro da comunidade que estuda o efeito Casimir, foi a descoberta da chamada força de Casimir lateral, que ocorre por exemplo entre placas corrugadas paralelas [47, 48, 49]. Mais recentemente, foi calculada a força de Casimir e Polder lateral entre um átomo e uma parede corrugada [58]. Esses resultados são extremamente importantes para a nanotecnologia, na miniaturização de motores, ou seja, na construção de aparatos nano-eleto-mecânicos. Devido à importância desses resultados, seria interessante reobter a força de Casimir e Polder lateral pelo método baseado na equação mestra, confirmando o resultado da literatura. Poderíamos, inclusive, generalizá-lo considerando o átomo em um estado excitado. Seria importante, também, calcular o efeito da corrugação da fronteira na emissão espontânea do átomo, resultado inexistente na literatura.

Embora os resultados gerais obtidos nos capítulos 3 e 4 sejam válidos para átomos com vários níveis, nas aplicações mais específicas desta tese consideramos átomos com uma transição dominante. Um exemplo simples de um sistema com muitos níveis, mas extremamente relevante, é o oscilador harmônico. Pois bem, já se encontram em andamento os cálculos dos potenciais dispersivos e emissão espontânea para o sistema formado por um oscilador harmônico tridimensional isotrópico e uma cunha perfeitamente condutora [69].

Ao longo dessa tese consideramos, apenas, átomos eletricamente polarizáveis, mas o método baseado na equação mestra é igualmente apropriado para levarmos em consideração a polarizabilidade magnética do átomo. Seria interessante calcular a força entre um átomo com polarizabilidades elétrica e magnética e uma fronteira caracterizada não apenas por uma permissividade elétrica, mas também por sua permeabilidade magnética. Dependendo dos valores adotados, nesse tipo de sistema podem surgir forças repulsivas, cuja utilidade na nanotecnologia dispensa comentários. Após anos de expectativas, forças de Casimir repulsivas foram finalmente observadas [68].

Gostaríamos de ressaltar a possibilidade (pelo menos teórica) de aprisionamento de um átomo excitado utilizando apenas as distorções nas flutuações quânticas do vácuo devido à presença de fronteiras. Se conseguirmos, por exemplo, encontrar uma posição para o átomo entre as placas

da cunha na qual um poço de potencial ressonante coincida com uma forte inibição da emissão espontânea, o átomo poderia ficar aí armadilhado. Quanto ao movimento paralelo à direção da cunha, este poderia ser evitado utilizando-se placas corrugadas com perfis apropriados (lembre-se da existência da força de Casimir e Polder lateral). Não sabemos se esse tipo de aprisionamento é factível experimentalmente, ou mesmo útil, caso seja possível. No entanto, achamos que pode valer a pena fazer algumas estimativas numéricas realistas para averiguação.

Finalizamos nossa lista de possíveis aplicações do método com uma questão que, embora não envolva a presença de uma fronteira material próxima ao átomo (o que introduziria uma escala de distância no problema — a distância entre o átomo e as fronteiras), ainda assim traz uma nova escala de distância ao supor a existência de um comprimento fundamental na natureza. Esse tipo de idéia surge naturalmente em teorias de campo em espaços não-comutativos⁶. Uma vez que medidas de emissão espontânea, fenômenos de supressão, etc., são medidas com enorme precisão, seria muito interessante calcularmos a influência de uma escala fundamental de distância (uma escolha natural seria a escala de Planck) na taxa de emissão espontânea de um átomo localizado no vácuo. O resultado teórico, juntamente com as medidas existentes das propriedades radiativas dos átomos, poderia ser utilizado para impormos uma cota superior nessa escala fundamental de distância.

⁶A idéia de um comprimento fundamental é antiga e foi proposta pela primeira vez por Heisenberg em 1938. Abandonada por décadas, essa idéia tem ganhado força ultimamente no contexto das teorias quânticas de campo não-comutativas. Para uma revisão, sugerimos a referência [45].

Apêndice A

Definições importantes

1)

$$\mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_0} \equiv \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\epsilon)} + \frac{1}{\omega - (\omega_0 + i\epsilon)} \right] \quad (\text{A.1})$$

2)

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \left(\frac{i}{\omega + i\epsilon} \right)$$

$$\oint_{C_1} = \int_{-R}^R + \int_{2\pi}^{\pi} \frac{ie^{-i(R\cos\theta)\tau + (R\sin\theta)\tau}}{z + i\epsilon} z d\theta$$

$$-2\pi i (ie^{-i(-i\epsilon)\tau}) = \int_{-\infty}^{\infty} + 0 ; \quad \tau > 0$$

$$\oint_{C_2} = \int_{-R}^R + \int_0^{\pi} \frac{ie^{-i(R\cos\theta)\tau + (R\sin\theta)\tau}}{z + i\epsilon} z d\theta$$

$$0 = \int_{-\infty}^{\infty} + 0 ; \quad \tau < 0$$

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{\mp i\omega\tau} \left(\frac{\pm i}{\omega \pm i\epsilon} \right) = \begin{cases} 1 ; & \tau > 0 \\ 0 ; & \tau < 0 \end{cases}$$

3)

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{+i\omega\tau} \left(\frac{-i}{\omega - i\epsilon} \right) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \left(\frac{i}{\omega + i\epsilon} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta(\tau) + \theta(-\tau) &= 1 \\ \theta(\tau) - \theta(-\tau) &= \text{sign}(\tau) \end{aligned} \right\} \implies \theta(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\tau)$$

$$\theta(-\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(-\tau)} \left(\frac{-i}{\omega - i\epsilon} \right)$$

$$\text{sign}(\tau) = \theta(\tau) - \theta(-\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \left(\frac{i}{\omega + i\epsilon} - \frac{-i}{\omega - i\epsilon} \right)$$

$$\text{sign}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \left(\frac{i}{\omega + i\epsilon} + \frac{i}{\omega - i\epsilon} \right)$$

4)

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{\mp i\omega'\tau} \left(\frac{\pm i}{\omega' \pm i\epsilon} \right)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \theta(\tau) \sin(\omega_0\tau) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{-i\omega'\tau} \left(\frac{i}{\omega' + i\epsilon} \right) \times \frac{1}{2i} (e^{i\omega_0\tau} - e^{-i\omega_0\tau}) \\ &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\frac{e^{i(\omega-\omega'+\omega_0)\tau}}{\omega' + i\epsilon} - \frac{e^{i(\omega-\omega'-\omega_0)\tau}}{\omega' + i\epsilon} \right] \\ &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\frac{e^{i(\omega-\omega'+\omega_0)\tau}}{\omega' + i\epsilon} - \frac{e^{i(\omega-\omega'-\omega_0)\tau}}{\omega' + i\epsilon_0} \right] \\ &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\frac{\delta(\omega' - (\omega + \omega_0))}{\omega' + i\epsilon} - \frac{\delta(\omega' - (\omega - \omega_0))}{\omega' + i\epsilon} \right] \\ &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega + (\omega_0 + i\epsilon)} - \frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\epsilon)} \right] \end{aligned}$$

5)

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\tau)$$

$$\mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_0} \equiv \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\epsilon)} + \frac{1}{\omega - (\omega_0 + i\epsilon)} \right]$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \theta(\tau) \sin(\omega_0\tau) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\tau) \right] \sin(\omega_0\tau) \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \times \frac{1}{2i} (e^{i\omega_0\tau} - e^{-i\omega_0\tau}) + \\ & \quad + \frac{1}{2} \times \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} e^{-i\omega'\tau} \left(\frac{i}{\omega' + i\epsilon} + \frac{i}{\omega' - i\epsilon} \right) \times \frac{1}{2i} (e^{i\omega_0\tau} - e^{-i\omega_0\tau}) \\ &= \frac{2\pi}{4i} [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)] + \\ & \quad + \frac{2\pi}{8\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\frac{\delta(-\omega' + \omega + \omega_0) - \delta(-\omega' + \omega - \omega_0)}{\omega' + i\epsilon} + \frac{\delta(-\omega' + \omega + \omega_0) - \delta(-\omega' + \omega - \omega_0)}{\omega' - i\epsilon} \right] \\ &= \frac{-i\pi}{2} [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)] + \frac{1}{4} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_0 - i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_0 - i\epsilon} \right] \\ &= -\frac{i\pi}{2} \delta(\omega + \omega_0) + \frac{i\pi}{2} (\omega - \omega_0) + \\ & \quad + \frac{1}{4} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_0 - i\epsilon} \right] - \frac{1}{4} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega - \omega_0 - i\epsilon} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[-i\pi\delta(\omega + \omega_0) + \mathcal{P}\frac{1}{\omega + \omega_0} \right] + \frac{1}{2} \left[i\pi\delta(\omega - \omega_0) - \mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_0} \right] \end{aligned}$$

6)

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\tau)$$

$$\text{sign}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \left(\frac{i}{\omega + i\epsilon} + \frac{i}{\omega - i\epsilon} \right)$$

$$\mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_0} \equiv \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_0 - i\epsilon)} + \frac{1}{\omega - (\omega_0 + i\epsilon)} \right]$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega - \omega_0)\tau} = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i(\omega - \omega_0)\tau} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\tau) \right] e^{i(\omega - \omega_0)\tau} \end{aligned}$$

A Definições importantes

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \times 2\pi\delta(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \times \frac{1}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega'\tau} \left(\frac{i}{\omega' + i\epsilon} + \frac{i}{\omega' - i\epsilon} \right) e^{i(\omega - \omega_0)\tau} \\
&= \pi\delta(\omega - \omega_0) + i \frac{2\pi}{4\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\frac{\delta(-\omega' + \omega - \omega_0)}{\omega' + i\epsilon} + \frac{\delta(-\omega' + \omega - \omega_0)}{\omega' - i\epsilon} \right] \\
&= \pi\delta(\omega - \omega_0) + \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega - \omega_0 - i\epsilon} \right] \\
&= \pi\delta(\omega - \omega_0) + i \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_0}
\end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega - \omega_0)\tau} = \pi\delta(\omega - \omega_0) + i \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_0}$$

7)

$$\begin{aligned}
\mathcal{P} \frac{1}{k + k_0} \pm \mathcal{P} \frac{1}{k - k_0} &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{k + (k_0 - i\epsilon)} + \frac{1}{k + (k_0 + i\epsilon)} \pm \frac{1}{k - (k_0 - i\epsilon)} \pm \frac{1}{k - (k_0 + i\epsilon)} \right] \\
&= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \frac{(k - k_0 + i\epsilon) \pm (k + k_0 - i\epsilon)}{k^2 - (k_0 - i\epsilon)^2} + \frac{[k - (k_0 + i\epsilon)] \pm [k + (k_0 + i\epsilon)]}{k^2 - (k_0 + i\epsilon)^2} \right\} \\
&= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \begin{array}{l} + \frac{2k}{k^2 - (k_0 - i\epsilon)^2} + \frac{2k}{k^2 - (k_0 + i\epsilon)^2} ; \quad + \\ - \frac{2(k_0 - i\epsilon)}{k^2 - (k_0 - i\epsilon)^2} - \frac{2(k_0 + i\epsilon)}{k^2 - (k_0 + i\epsilon)^2} ; \quad - \end{array} \right. \\
\mathcal{P} \frac{1}{k + k_0} \pm \mathcal{P} \frac{1}{k - k_0} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \begin{array}{l} + \frac{k}{k^2 - (k_0 - i\epsilon)^2} + \frac{k}{k^2 - (k_0 + i\epsilon)^2} ; \quad + \\ - \frac{k_0}{k^2 - (k_0 - i\epsilon)^2} - \frac{k_0}{k^2 - (k_0 + i\epsilon)^2} ; \quad - \end{array} \right.
\end{aligned}$$

8)

$$\delta(k^2 - k_0^2) = \frac{\delta(k - k_0)}{|2k_0|} + \frac{\delta(k - (-k_0))}{|-2k_0|}$$

Logo,

$$\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0) = 2|k_0|\delta(k^2 - k_0^2).$$

Se $k_0 < 0$ e $k > 0$,

$$\begin{aligned} \delta(k - k_0) - \delta(k + k_0) &= -\delta(k + k_0) = -\delta(k + k_0) - \delta(k - k_0) \\ &= -2|k_0|\delta(k^2 - k_0^2) \\ &= 2k_0\delta(k^2 - k_0^2). \end{aligned}$$

Se $k_0 > 0$ e $k > 0$,

$$\begin{aligned} \delta(k - k_0) - \delta(k + k_0) &= \delta(k - k_0) = \delta(k - k_0) + \delta(k + k_0) \\ &= 2|k_0|\delta(k^2 - k_0^2) \\ &= 2k_0\delta(k^2 - k_0^2). \end{aligned}$$

Logo, para $k > 0$,

$$\delta(k - k_0) - \delta(k + k_0) = 2k_0\delta(k^2 - k_0^2).$$

Apêndice B

Relações de Bessel

1) Da equação de Bessel, temos

$$\left(\partial_\rho^2 + \frac{1}{\rho} \partial_\rho + \frac{1}{\rho^2} \partial_\theta^2 + \partial_z^2 + k_0^2 \right) J_\nu(k_{\lambda\nu n} \rho) e^{i\nu\theta} e^{ik_z z} = 0$$

$$k_{\lambda\nu n}^2 J_\nu''(k_{\lambda\nu n} \rho) + \frac{k_{\lambda\nu n}}{\rho} J_\nu'(k_{\lambda\nu n} \rho) - \frac{\nu^2}{\rho^2} J_\nu(k_{\lambda\nu n} \rho) + (k_0^2 - k_z^2) J_\nu(k_{\lambda\nu n} \rho) = 0$$

$$k_{\lambda\nu n}^2 J_\nu''(k_{\lambda\nu n} \rho) + \frac{k_{\lambda\nu n}}{\rho} J_\nu'(k_{\lambda\nu n} \rho) + \left(k_{\lambda\nu n}^2 - \frac{\nu^2}{\rho^2} \right) J_\nu(k_{\lambda\nu n} \rho) = 0$$

$$J_\nu''(k_{\lambda\nu n} \rho) + \left(\frac{1}{k_{\lambda\nu n} \rho} \right) J_\nu'(k_{\lambda\nu n} \rho) + \left(1 - \frac{\nu^2}{k_{\lambda\nu n}^2 \rho^2} \right) J_\nu(k_{\lambda\nu n} \rho) = 0$$

$$J_\nu''(\gamma_{\lambda\nu n} x) + \frac{1}{\gamma_{\lambda\nu n} x} J_\nu'(\gamma_{\lambda\nu n} x) + \left[1 - \left(\frac{\nu}{\gamma_{\lambda\nu n} x} \right)^2 \right] J_\nu(\gamma_{\lambda\nu n} x) = 0$$

$$J_\nu''(y) + \frac{1}{y} J_\nu'(y) + \left(1 - \frac{\nu^2}{y^2} \right) J_\nu(y) = 0$$

2)

$$\begin{cases} 2J_\nu'(\gamma x) = J_{\nu-1}(\gamma x) - J_{\nu+1}(\gamma x) \\ \frac{2}{\gamma x} J_\nu(\gamma x) = J_{\nu-1}(\gamma x) + J_{\nu+1}(\gamma x) \end{cases} ; \nu \in \mathbb{R}$$
$$\begin{cases} J_{\nu-1}(\gamma x) = \frac{\nu}{\gamma x} J_\nu(\gamma x) + J_\nu'(\gamma x) \\ J_{\nu+1}(\gamma x) = \frac{\nu}{\gamma x} J_\nu(\gamma x) - J_\nu'(\gamma x) \end{cases}$$

where $J_\nu'(z) = \frac{d}{dz} J_\nu(z)$.

3)

$$\begin{aligned} J_{-m}(\gamma x) &= (-1)^m J_m(\gamma x) \Rightarrow \gamma_{1(-m)n} = \gamma_{1mn} = \gamma_{1|m|n} \quad ; \quad m \in \mathbb{Z} \\ J'_{-m}(\gamma x) &= (-1)^m J'_m(\gamma x) \Rightarrow \gamma_{2(-m)n} = \gamma_{2mn} = \gamma_{2|m|n} \end{aligned}$$

4)

$$\begin{aligned} 4J_\nu'^2(\gamma x) &= J_{\nu-1}^2(\gamma x) + J_{\nu+1}^2(\gamma x) - J_{\nu-1}^2(\gamma x)J_{\nu+1}^2(\gamma x) \\ 4\left(\frac{\nu}{\gamma x}\right)^2 J_\nu^2(\gamma x) &= J_{\nu-1}^2(\gamma x) + J_{\nu+1}^2(\gamma x) + J_{\nu-1}^2(\gamma x)J_{\nu+1}^2(\gamma x) \\ 2\left[J_\nu'^2(\gamma x) + \left(\frac{\nu}{\gamma x}\right)^2 J_\nu^2(\gamma x)\right] &= J_{\nu-1}^2(\gamma x) + J_{\nu+1}^2(\gamma x) \end{aligned}$$

5) A relação de ortogonalidade das funções Bessel é

$$\int_0^1 dx \, x J_m(\gamma_{\lambda mn} x) J_m(\gamma_{\lambda mn'} x) = \begin{cases} \frac{1}{2} J_{|m|+1}^2(\gamma_{1|m|n}) \delta_{nn'} & ; \quad J_m(\gamma_{1mn}) = 0 \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma_{2|m|n}^2}\right) J_{|m|}^2(\gamma_{2|m|n}) \delta_{nn'} & ; \quad J'_m(\gamma_{2mn}) = 0 \end{cases}$$

O mesmo vale para $\nu \in]-1, \infty]$.

6)

$$\mathcal{I}_1(\gamma) = \int_0^1 dx \, x J_m^2(\gamma x)$$

Mas

$$J_{\nu+1}(z) = \frac{\nu}{z} J_\nu(z) - J'_\nu(z) \Rightarrow J_{\nu+1}^2(z) = \frac{\nu^2}{z^2} J_\nu^2(z) + J_\nu'^2(z) - 2\frac{\nu}{z} J_\nu(z) J'_\nu(z).$$

Para $z = \gamma_{1\nu n}$,

$$J_{\nu+1}^2(\gamma_{1\nu n}) = J_\nu'^2(\gamma_{1\nu n}).$$

Portanto

$$\mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda mn}) = \begin{cases} \frac{1}{2} J'_{|m|}{}^2(\gamma_{1|m|n}) \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma_{2|m|n}^2}\right) J_{|m|}^2(\gamma_{2|m|n}) \end{cases} .$$

Uma vez que $J'_{|m|}(\gamma_{2|m|n}) = 0$ e $J_{|m|}(\gamma_{1|m|n}) = 0$, podemos escrever

$$\mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda mn}) = \frac{1}{2} \left[J_{|m|}^{\prime 2}(\gamma_{\lambda|m|n}) + \left(1 - \frac{m^2}{\gamma_{\lambda|m|n}^2}\right) J_{|m|}^2(\gamma_{\lambda|m|n}) \right] .$$

O mesmo vale para $\nu \in]-1, \infty]$.

7)

$$\begin{aligned} \int_a^b dx f'(\gamma x) f(\gamma x) &= \int_a^b dx \left(\frac{d}{d(\gamma x)} f(\gamma x) \right) f(\gamma x) = \frac{1}{\gamma} \int_{\gamma a}^{\gamma b} dy \left(\frac{d}{dy} f(y) \right) f(y) \\ &= \frac{1}{\gamma} f(y) f(y) \Big|_{\gamma a}^{\gamma b} - \frac{1}{\gamma} \int_{\gamma a}^{\gamma b} dy f(y) \left(\frac{d}{dy} f(y) \right) \Rightarrow \\ \int_a^b dx f'(\gamma x) f(\gamma x) &= \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma} f^2(x) \Big|_a^b \end{aligned}$$

Logo,

$$\int_a^b dx J'_\nu(\gamma_{\lambda\nu n} x) J_\nu(\gamma_{\lambda\nu n} x) = \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{\lambda\nu n}} J_\nu^2(\gamma_{\lambda\nu n} x) \Big|_a^b .$$

$$\int_0^1 dx J'_\nu(\gamma_{\lambda\nu n} x) J_\nu(\gamma_{\lambda\nu n} x) = \begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{10n}} & ; \lambda = 1, \nu = 0 \\ 0 & ; \lambda = 1, \nu \in \mathbb{R}^* \\ \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{20n}} [J_0^2(\gamma_{20n}) - 1] & ; \lambda = 2, \nu = 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{2\nu n}} J_\nu^2(\gamma_{2\nu n}) & ; \lambda = 2, \nu \in \mathbb{R}^* \end{cases}$$

8)

$$\int_a^b dx [J_{\nu-1}(\gamma x) - J_{\nu+1}(\gamma x)] J_\nu(\gamma x) = 2 \int_a^b dx J'_\nu(\gamma x) J_\nu(\gamma x) = \frac{1}{\gamma} J_\nu^2(\gamma x) \Big|_a^b$$

9)

$$\int_0^a dx J_\nu(x) J_{\nu+1}(x) = \sum_{p=0}^{\infty} J_{\nu+1+p}^2(a) \quad \text{Re } \nu > -1 \quad (\text{Gradshteyn 6.512.7})$$

10)

$$\int_0^1 dx J_\nu(\gamma x) J_{\nu+1}(\gamma x) = \frac{1}{\gamma} \int_0^\gamma dy J_\nu(y) J_{\nu+1}(y) = \frac{1}{\gamma} \sum_{p=0}^{\infty} J_{\nu+1+p}^2(\gamma) \quad ; \quad \text{Re}(\nu) > -1$$

11)

$$\begin{aligned} \int_0^a dx J_{\nu-1}(\gamma x) J_\nu(\gamma x) &= \int_0^a dx J_{\nu+1}(\gamma x) J_\nu(\gamma x) + 2 \int_0^a dx J'_\nu(\gamma x) J_\nu(\gamma x) \\ &= \frac{1}{\gamma} \int_0^{\gamma a} dy J_{\nu+1}(y) J_\nu(y) + \frac{2}{\gamma} \int_0^{\gamma a} dy J'_\nu(y) J_\nu(y) \\ &= \frac{1}{\gamma} \sum_{p=0}^{\infty} J_{\nu+1+p}^2(\gamma a) + \frac{1}{\gamma} J_\nu^2(y) \Big|_0^{\gamma a} \end{aligned}$$

12)

$$J_0^2(z) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_k^2(z) = 1 \quad (\text{Gradshteyn 8.536.3})$$

13)

$$J_0^2(z) + 2 \sum_{k=1}^m J_k^2(z) + 2 \sum_{k=m+1}^{\infty} J_k^2(z) = 1 \quad ; \quad m > 0.$$

$$J_0^2(z) + 2 \sum_{k=1}^m J_k^2(z) + 2 \sum_{p=0}^{\infty} J_{m+1+p}^2(z) = 1.$$

$$\sum_{p=1}^{\infty} J_{m+1+p}^2(z) = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} J_0^2(z) - \sum_{k=1}^m J_k^2(z) & ; \quad m > 0 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} J_0^2(z) & ; \quad m = 0 \end{cases}$$

14)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}_2(\gamma) &= \int_0^1 dx \left(\frac{\nu}{\gamma x} \right) J_\nu^2(\gamma x) = \int_0^1 dx [J_{\nu+1}(\gamma x) + J'_\nu(\gamma x)] J_\nu(\gamma x) \\
 &= \int_0^1 dx J_{\nu+1}(\gamma x) J_\nu(\gamma x) + \int_0^1 dx J'_\nu(\gamma x) J_\nu(\gamma x) \\
 &= \frac{1}{\gamma} \sum_{p=0}^{\infty} J_{\nu+1+p}^2(\gamma) + \frac{1}{2\gamma} J_\nu^2(\gamma x) \Big|_0^1 \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{2\gamma} \left[1 - J_0^2(\gamma) - 2 \sum_{k=1}^m J_k^2(\gamma) + J_m^2(\gamma) - J_m^2(0) \right] & ; m \in \mathbb{Z}^* \\ \frac{1}{2\gamma} [1 - J_0^2(\gamma) + J_0^2(\gamma) - J_0^2(0)] = 0 & ; m = 0 \end{cases} \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{2\gamma} \left[1 - J_0^2(\gamma) - J_m^2(\gamma) - 2 \sum_{k=1}^{m-1} J_k^2(\gamma) \right] & ; m \in \mathbb{Z}^* \\ 0 & ; m = 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

15)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}_3(\gamma) &= \int_0^1 dx x J_\nu'^2(\gamma x) = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy y J_\nu'^2(y) \\
 &= \frac{1}{\gamma^2} y J_\nu'(y) J_\nu(y) \Big|_0^\gamma - \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy J_\nu'(y) J_\nu(y) - \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy y J_\nu''(y) J_\nu(y) \\
 &= \frac{1}{\gamma^2} y J_\nu'(y) J_\nu(y) \Big|_0^\gamma - \frac{1}{2\gamma^2} J_\nu^2(y) \Big|_0^\gamma - \mathcal{I}_4(\gamma) \\
 &= \frac{1}{\gamma^2} y J_\nu'(y) J_\nu(y) \Big|_0^\gamma - \frac{1}{2\gamma^2} J_\nu^2(y) \Big|_0^\gamma + \frac{1}{2\gamma^2} J_\nu^2(y) \Big|_0^\gamma + \mathcal{I}_1(\gamma) - \frac{\nu}{\gamma} \mathcal{I}_2(\gamma) \\
 &= \frac{1}{\gamma} x J_\nu'(\gamma x) J_\nu(\gamma x) \Big|_0^1 + \mathcal{I}_1(\gamma) - \frac{\nu}{\gamma} \mathcal{I}_2(\gamma)
 \end{aligned}$$

Para $\gamma = \gamma_{\lambda\nu n}$, mesmo quando $\nu = 0$, visto que $J'_0(z) = -J_1(z)$, temos

$$\mathcal{I}_3(\gamma_{\lambda\nu n}) = \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda\nu n}) - \frac{\nu}{\gamma_{\lambda\nu n}} \mathcal{I}_2(\gamma_{\lambda\nu n}).$$

16)

$$\begin{aligned}
\mathcal{I}_4(\gamma) &= \int_0^1 dx x J_\nu''(\gamma x) J_\nu(\gamma x) = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy y J_\nu''(y) J_\nu(y) \\
&= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy y \left[-\frac{1}{y} J_\nu'(y) - \left(1 - \frac{\nu^2}{y^2}\right) J_\nu(y) \right] J_\nu(y) \\
&= -\frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy J_\nu'(y) J_\nu(y) - \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy y J_\nu^2 + \frac{\nu}{\gamma^2} \int_0^\gamma dy \frac{\nu}{y} J_\nu^2(y) \\
&= -\frac{1}{2\gamma^2} J_\nu^2(y) \Big|_0^\gamma - \mathcal{I}_1(\gamma) + \frac{\nu}{\gamma} \mathcal{I}_2(\gamma).
\end{aligned}$$

Apêndice C

Modos normais do campo eletromagnético no interior de um guia de ondas em cunha cilíndrica

C.1 Quantização e normalização do campo

Resolvemos heuriticamente a quantização dos campos TM e TE, no calibre de Coulomb, no interior de uma cunha especular.

$$\vec{A} = \vec{A}_1 + \vec{A}_2 = \sum_{\lambda} \sum_{mn} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{L}{2\pi} \right) dk_z \vec{A}_{\lambda mn k_z},$$

onde $L = 2\pi\delta(k_z - k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{i(k_z - k_z)z}$.

$$\begin{aligned} A_{1z} &= \sum_{mnk_z} \left[\frac{\mathcal{E}_{1mnk_z}}{i\omega_{1mnk_z}} \Psi_{1mnk_z} a_{1mnk_z} e^{-i\omega_{1mnk_z}t} + h.c. \right] \\ \vec{A}_{1t} &= \sum_{mnk_z} \left[\frac{\mathcal{E}_{1mnk_z}}{i\omega_{1mnk_z}} \left(\frac{ik_z}{k_{1mn}^2} \right) \nabla_t \Psi_{1mnk_z} a_{1mnk_z} e^{-i\omega_{1mnk_z}t} + h.c. \right] \\ A_{2z} &= 0 \\ \vec{A}_{2t} &= \sum_{mnk_z} \left[\frac{\mathcal{E}_{2mnk_z}}{i\omega_{2mnk_z}} \left(-i \frac{k_0^2}{k_{2mn}^2} \right) \hat{z} \times \nabla_t \Psi_{2mnk_z} a_{2mnk_z} e^{-i\omega_{2mnk_z}t} + h.c. \right], \end{aligned}$$

onde

$$\Psi_{1mnk_z} = J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z},$$

C.1 Quantização e normalização do campo

$$\Psi_{2mnk_z} = J_{qm}(k_{2mn}R) \cos(qm\phi) e^{ik_z z},$$

$$J_{qm}(k_{1mn}R) = 0 ; \quad k_{1mn} = \frac{\gamma_{1,qm,n}}{R},$$

$$J'_{qm}(k_{2mn}R) = 0 ; \quad k_{2mn} = \frac{\gamma_{2,qm,n}}{R},$$

$$m \in \mathbb{N}^* \text{ para } \lambda = 1; \quad m \in \mathbb{N} \text{ para } \lambda = 2; \quad n \in \mathbb{N}^*; \quad q \geq 1.$$

$$\omega_{\lambda mnk_z} = ck_0^{\lambda mnk_z} = c\sqrt{k_{\lambda mn}^2 + k_z^2}.$$

$\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}$ é uma constante de normalização com dimensão de campo elétrico.

$$[a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}] = 0 \quad ; \quad [a_{\lambda\xi}, a_{\lambda'\xi'}^\dagger] = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\xi\xi'} = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L}\right) \delta(k_z - k'_z)$$

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad ; \quad \langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda'\xi'}^\dagger |0\rangle = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \left(\frac{2\pi}{L}\right) \delta(k_z - k'_z)$$

Visto que $L = 2\pi\delta(k_z - k'_z)$,

$$\langle 0| a_{\lambda\xi} a_{\lambda\xi}^\dagger |0\rangle = 1.$$

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad , \quad \vec{B} = \vec{B}_1 + \vec{B}_2.$$

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad , \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}.$$

$$\vec{E}_{\lambda mnk_z} = -\frac{\partial \vec{A}_{\lambda mnk_z}}{\partial t} \quad , \quad \vec{B}_{\lambda mnk_z} = \nabla \times \vec{A}_{\lambda mnk_z}.$$

$$E_z^{1mnk_z} = \mathcal{E}_{1mnk_z} \Psi_{1mnk_z} a_{1mnk_z} e^{-i\omega_{1mnk_z}t} + h.c.$$

$$\vec{E}_t^{1mnk_z} = \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(\frac{ik_z}{k_{1mn}^2}\right) \nabla_t \Psi_{1mnk_z} a_{1mnk_z} e^{-i\omega_{1mnk_z}t} + h.c.$$

$$B_z^{1mnk_z} = 0$$

C.1 Quantização e normalização do campo

$$\begin{aligned}
\vec{B}_t^{1mnk_z} &= \frac{1}{c} \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(i \frac{k_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}^2} \right) \hat{z} \times \nabla_t \Psi_{1mnk_z} a_{1mnk_z} e^{-i\omega_{1mnk_z} t} + h.c. \\
E_z^{2mnk_z} &= 0 \\
\vec{E}_t^{2mnk_z} &= \mathcal{E}_{2mnk_z} \left(-i \frac{k_0^{2mnk_z}}{k_{2mn}^2} \right) \hat{z} \times \nabla_t \Psi_{2mnk_z} a_{2mnk_z} e^{-i\omega_{2mnk_z} t} + h.c. \\
B_z^{2mnk_z} &= \frac{1}{c} \mathcal{E}_{2mnk_z} \Psi_{2mnk_z} a_{2mnk_z} e^{-i\omega_{2mnk_z} t} + h.c. \\
\vec{B}_t^{2mnk_z} &= \frac{1}{c} \mathcal{E}_{2mnk_z} \left(\frac{ik_z}{k_{2mn}^2} \right) \nabla_t \Psi_{2mnk_z} a_{2mnk_z} e^{-i\omega_{2mnk_z} t} + h.c.,
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\nabla_t &= \hat{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \hat{\phi} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\
\hat{z} \times \nabla_t &= -\hat{\rho} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} + \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \rho}.
\end{aligned}$$

As constantes de normalização são podem ser determinadas pela relação

$$\langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3 r \vec{E}_{\lambda\xi} \cdot \vec{E}_{\lambda\xi} + \frac{1}{2\mu} \int d^3 r \vec{B}_{\lambda\xi} \cdot \vec{B}_{\lambda\xi} | 0 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda\xi}.$$

Para os modos TM ($\lambda = 1$),

$$\begin{aligned}
E_z^{1mnk_z} &= \mathcal{E}_{1mnk_z} J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z} a_{mnk_z} e^{-i\omega_{mnk_z} t} + \text{c.h.} \\
E_\rho^{1mnk_z} &= \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(\frac{ik_z}{k_{1mn}} \right) J'_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z} a_{mnk_z} e^{-i\omega_{mnk_z} t} + \text{c.h.} \\
E_\phi^{1mnk_z} &= \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(\frac{ik_z}{k_{1mn}^2} \right) \frac{qm}{\rho} J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{cos}(qm\phi) e^{ik_z z} a_{mnk_z} e^{-i\omega_{mnk_z} t} + \text{c.h.} \\
B_z^{1mnk_z} &= 0 \\
B_\rho^{1mnk_z} &= -\frac{1}{c} \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(\frac{ik_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}^2} \right) \frac{qm}{\rho} J_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{cos}(qm\phi) e^{ik_z z} a_{mnk_z} e^{-i\omega_{mnk_z} t} + \text{c.h.} \\
B_\phi^{1mnk_z} &= \frac{1}{c} \mathcal{E}_{1mnk_z} \left(\frac{ik_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}} \right) J'_{qm}(k_{1mn}\rho) \text{sen}(qm\phi) e^{ik_z z} a_{mnk_z} e^{-i\omega_{mnk_z} t} + \text{c.h.}
\end{aligned}$$

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

C.1 Quantização e normalização do campo

$$L = 2\pi\delta(k_z - k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{i(k_z - k_z)z}$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3r E_z^{1mnk_z} E_z^{1mnk_z} | 0 \rangle &= \langle 0 | a_{1\xi} a_{1\xi}^\dagger | 0 \rangle \frac{\epsilon}{2} \mathcal{E}_{1\xi} \mathcal{E}_{1\xi}^* \int d^3r J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \sin^2(qm\phi) \\ &= \frac{\epsilon}{2} \mathcal{E}_{1\xi} \mathcal{E}_{1\xi}^* \int_0^R d\rho \rho \int_0^{\pi/q} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dz J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \sin^2(qm\theta) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{\pi}{2q} \right) LR^2 \int_0^1 dx x J_{qm}^2(\gamma_{1,qm,n}x) ; \quad x = \frac{\rho}{R} \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3r E_\rho^{1\xi} E_\rho^{1\xi} | 0 \rangle &= \langle 0 | a_{1\xi} a_{1\xi}^\dagger | 0 \rangle \frac{\epsilon}{2} |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \int d^3r \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \sin^2(qm\phi) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{\pi}{2q} \right) LR^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \int_0^R d\rho \rho J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \int_0^1 dx x J_{qm}^2(\gamma_{1,qm,n}x) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \mathcal{I}_3(\gamma_{1,qm,n}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3r E_\phi^{1\xi} E_\phi^{1\xi} | 0 \rangle &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \int d^3r \frac{q^2 m^2}{(k_{1mn}\rho)^2} J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \cos^2(qm\phi) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{\pi}{2q} \right) L \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \int_0^R d\rho \rho \frac{q^2 m^2}{(k_{1mn}\rho)^2} J_m^2(k_{1mn}\rho) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \int_0^1 dx x \frac{q^2 m^2}{(\gamma_{1,qm,n}x)^2} J_{qm}^2(\gamma_{1,qm,n}x) \\ &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}} \mathcal{I}_2(\gamma_{1,qm,n}) \end{aligned}$$

$$\langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3r \vec{E}^{1\xi} \cdot \vec{E}^{1\xi} | 0 \rangle = |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left[\mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) + \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \mathcal{I}_3(\gamma_{1,qm,n}) + \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}} \mathcal{I}_2(\gamma_{1,qm,n}) \right]$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda mn}) &= \int_0^1 dx x J_{qm}^2(\gamma_{\lambda mn} x) \\
 \mathcal{I}_2(\gamma_{\lambda mn}) &= \int_0^1 dx \left(\frac{qm}{\gamma_{\lambda mn} x} \right) J_{qm}^2(\gamma_{\lambda mn} x) \\
 \mathcal{I}_3(\gamma_{\lambda mn}) &= \int_0^1 dx x J_{qm}'^2(\gamma_{\lambda mn} x) = \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda mn}) - \frac{qm}{\gamma_{\lambda mn}} \mathcal{I}_2(\gamma_{\lambda mn})
 \end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3 r \vec{E}^{1\xi} \cdot \vec{E}^{1\xi} | 0 \rangle &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left[\mathcal{I}_1 + \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \left(\mathcal{I}_1 - \frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}} \mathcal{I}_2 \right) + \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \left(\frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}} \right) \mathcal{I}_2 \right] \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left[1 + \left(\frac{k_z}{k_{1mn}} \right)^2 \right] \mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}).
 \end{aligned}$$

$$\langle 0 | \frac{1}{2\mu} \int d^3 r B_z^{1\xi} B_z^{1\xi} | 0 \rangle = 0$$

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \frac{1}{2\mu} \int d^3 r B_\rho^{1\xi} B_\rho^{1\xi} | 0 \rangle &= \langle 0 | a_{1\xi} a_{1\xi}^\dagger | 0 \rangle \frac{1}{2\mu c^2} |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \left(\frac{k_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}^2} \right)^2 \int d^3 r \left(\frac{qm}{\rho} \right) J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \cos^2(qm\phi) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{\pi}{2q} \right) L \left(\frac{k_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}} \right)^2 \int_0^R d\rho \rho \left(\frac{qm}{k_{1mn}\rho} \right) J_{qm}^2(k_{1mn}\rho) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(\frac{k_{1mn}^2 + k_z^2}{k_{1mn}^2} \right) \int_0^1 dx x \left(\frac{qm}{\gamma_{1,qm,n} x} \right) J_{qm}^2(\gamma_{1,qm,n} x) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2} \right) \left(\frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}} \right) \mathcal{I}_2(\gamma_{1,qm,n})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \frac{1}{2\mu} \int d^3 r B_\phi^{1\xi} B_\phi^{1\xi} | 0 \rangle &= \langle 0 | a_{1\xi} a_{1\xi}^\dagger | 0 \rangle \frac{1}{2\mu c^2} |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \left(\frac{k_0^{1mnk_z}}{k_{1mn}^2} \right)^2 \int d^3 r J_{qm}'^2(k_{1mn}\rho) \sin^2(qm\phi) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{\pi}{2q} \right) L \left(\frac{k_{1mn}^2 + k_z^2}{k_{1mn}^2} \right) \int_0^R d\rho \rho J_{qm}'^2(k_{1mn}\rho) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon}{4q} (\pi R^2 L) \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2} \right) \int_0^1 dx x J_{qm}'^2(\gamma_{1,qm,n} x) \\
 &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2} \right) \mathcal{I}_3(\gamma_{1,qm,n})
 \end{aligned}$$

C.1 Quantização e normalização do campo

$$\begin{aligned}
&= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2}\right) \left[\mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) - \left(\frac{qm}{\gamma_{1,qm,n}}\right) \mathcal{I}_2(\gamma_{1,qm,n}) \right] \\
\langle 0 | \frac{1}{2\mu} \int d^3r \vec{B}^{1\xi} \cdot \vec{B}^{1\xi} | 0 \rangle &= |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \frac{\epsilon V}{2} \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2}\right) \mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) \\
\langle 0 | \frac{\epsilon}{2} \int d^3r \vec{E}^{1\xi} \cdot \vec{E}^{1\xi} + \frac{1}{2\mu} \int d^3r \vec{B}^{1\xi} \cdot \vec{B}^{1\xi} | 0 \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda\xi} \\
2 |\mathcal{E}_{1\xi}|^2 \epsilon \frac{V}{2} \left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2}\right) \mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) &= \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda\xi} \\
|\mathcal{E}_{1mnk_z}|^2 &= \frac{\hbar \omega_{1mnk_z}}{\epsilon V} \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{k_{1mn}^2}\right) 2 \mathcal{I}_1(\gamma_{1,qm,n}) \right]^{-1}
\end{aligned}$$

A fase de normalização permanece arbitrária,

$$\mathcal{E}_{1\xi} = |\mathcal{E}_{1\xi}| e^{i\varphi}.$$

Para os modos TE ($\lambda = 2$), a constante de normalização é similar

$$|\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 = \frac{\hbar \omega_{2mnk_z}}{\epsilon V} \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2}\right) 2 \mathcal{I}_1(\gamma_{2,qm,n}) \right]^{-1}.$$

Para os modos TE $m = 0$, em especial, a constante de normalização é

$$|\mathcal{E}_{2mnk_z}|^2 = \frac{\hbar \omega_{2mnk_z}}{2\epsilon V} \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{k_{2mn}^2}\right) 2 \mathcal{I}_1(\gamma_{2,qm,n}) \right]^{-1}.$$

Portanto, mantendo a exceção para o modo TE $m = 0$ em mente, podemos escrever

$$\begin{aligned}
|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 &= \frac{\hbar \omega_{\lambda mnk_z}}{\epsilon V} \left[\left(1 + \frac{k_z^2}{k_{\lambda mn}^2}\right) 2 \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda,qm,n}) \right]^{-1}. \\
|\mathcal{E}_{\lambda mnk_z}|^2 &= \frac{\hbar \omega_{\lambda mnk_z}}{\epsilon V} \left(\frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mnk_z}^2} \right) [2 \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda,qm,n})]^{-1}. \\
&= \frac{\hbar c}{\epsilon V} \left(\frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mnk_z}} \right) [2 \mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda,qm,n})]^{-1}. \tag{C.1}
\end{aligned}$$

Mas,

C.1 Quantização e normalização do campo

$$\mathcal{I}_1(\gamma_{\lambda, qm, n}) = \frac{1}{2} \left[J_\nu^2(\gamma_{\lambda, qm, n}) + \left(1 - \frac{\nu^2}{\gamma_{\lambda, qm, n}^2} \right) J_\nu^2(\gamma_{\lambda, qm, n}) \right].$$

É conveniente definirmos

$$X_\nu(x) := \left[J_\nu^2(x) + \left(1 - \frac{\nu^2}{x^2} \right) J_\nu^2(x) \right]^{-1}.$$

Logo, a normalização do campo elétrico quantizado, a menos de uma fase, é

$$|\mathcal{E}_{\lambda mn k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{\lambda mn}^2}{k_{\lambda mn k_z}} X_{qm}(\gamma_{\lambda, qm, n}), \quad \text{para } m > 0,$$

$$|\mathcal{E}_{2,0,n,k_z}|^2 = \left(\frac{\hbar c}{2\epsilon_0 V} \right) \frac{k_{2,0,n}^2}{k_{2,0,n,k_z}} X_0(\gamma_{2,0,n}), \quad \text{para } m = 0,$$

com o volume do guia de ondas dado por

$$V := \frac{\phi_0}{2\pi} (\pi R^2 L) = \frac{\pi R^2 L}{2q}$$

Bibliografia

- [1] A. Einstein, Phys. Z. **18**, 121 (1917).
- [2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. **114**, 243 (1927).
- [3] F. London, Z.Physik **60**, 245 (1930).
- [4] R. Eisenschitz and F. London, Z. Physik, **60**, 491 (1930).
- [5] J. E. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc. (London) **43**, 461 (1931).
- [6] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday. Soc. **28**, 334 (1932).
- [7] E. M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [8] E. J. W Verwey, J. T. G. Overbeek, K. van Nes, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 631 (1947).
- [9] H. B. G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
- [10] H. B. G. Casimir, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **51**, 793 (1948)
- [11] H. B. G. Casimir, J. Chim. Phys. **46**, 407 (1949)
- [12] G. Feher, J. P. Gordon, E. Buehler, E. A. Gere, C. D. Thurmond, Phys. Rev. **109**, 221 (1958).
- [13] R. Kubo, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- [14] K. H. Drexhage, H. Kuhn and F. D. Schafer, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. **72**, 329 (1968).
- [15] D. Raskin, P. Kusch, Phys. Rev. **179**, 712 (1969).
- [16] G. Barton, Proc. Roy. Soc. Lond. A **320**, 251 (1970).
- [17] P. Stehle, Phys. Rev. A **2**, 95 (1970).
- [18] P. W. Milonni, P. W. Knight, Opt. Commun. **9**, 119 (1973).
- [19] M. R. Philpott, Chem. Phys. Lett. **19**, 435 (1973).
- [20] J. N. Isrealachvili, Q. Rev. Biophys. **6**, 341 (1974).

- [21] S. Nir, *Prog. Surf. Sci.* **8**, 1 (1976).
- [22] D. Deutsch, P. Candelas, *Phys. Rev. D* **20**, 3063 (1979).
- [23] J. Dalibard, J. DuPont-Roc, C. Cohen-Tannoudji, *J. Physique (Paris)* **43**, 1617 (1982).
- [24] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1903 (1983).
- [25] J. Dalibard, J. DuPont-Roc, C. Cohen-Tannoudji, *J. Physique (Paris)* **45**, 637 (1984).
- [26] G. Barton, *Proc. R. Soc. Lond. A* **410**, 141 (1987).
- [27] W. Jhe, A. Anderson, E. A. Hinds, D. Meschede, L. Moi, S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 666 (1987).
- [28] D. J. Heinzen, J. J. Childs, J. F. Thomas, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1320 (1987).
- [29] F. DeMartini, G. Innocenti, G. R. Jacobovitz, P. Mataloni, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2955 (1987).
- [30] P. C. W. Davies, V. Sahni, *Class. Quantum Grav.* **5**, 1 (1988).
- [31] D. Meschede, W. Jhe, E. A. Hinds, *Phys. Rev. A* **41**, 1587 (1990).
- [32] E. A. Hinds, *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* **28**, 237 (1991).
- [33] C. I. Sukenik, M. G. Boshier, D. Cho, V. Sandoghdar, E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 560 (1993).
- [34] B. V. Derjaguin, *Prog. Surf. Sci.* **45**, 223 (1994).
- [35] J. R. Henderson, *Heterogen. Chem. Rev.* **2**, 233 (1995).
- [36] A. Landragin, J.-Y. Courtois, G. Labeyrie, N. Vansteenkiste, C. I. Westbrook, A. Aspect, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1464 (1996).
- [37] I. Brevik, M. Lygren, *Ann. Phys. (N.Y.)* **251**, 157 (1996).
- [38] I. Brevik, M. Lygren, V.N. Marachevsky, *Ann. Phys. (N.Y.)* **267**, 134 (1998).
- [39] T. Poppe, J. Blum, T. Henning, *Adv. Space Res.* **23**, 1197 (1999).
- [40] I. Brevik, K. Pettersen, *Ann. Phys. (N.Y.)* **291**, 267 (2001).
- [41] D. Bonn, *Curr. Opin. Colloid In.* **6**, 22 (2001).
- [42] D. Bonn, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1085 (2001).
- [43] R. Schmid, *Monatsh. Chem.* **132**, 1295 (2001).
- [44] F. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **86** 987 (2001).

- [45] M. R. Douglas, N. A. Nekrasov, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 977 (2001).
- [46] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Isrealachvili, R. J. Full, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 12252 (2005).
- [47] F. Chen, U. Mohideen, G. L. Klimchitskya, V. M. Mostepanenko, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 101801-1 (2002).
- [48] F. Chen, U. Mohideen, G. L. Klimchitskya, V. M. Mostepanenko, *Phys. Rev. A* **66**, 032113 (2002).
- [49] T. Emig, A. Hanke, R. Golestanian, M. Kardar, *Phys. Rev. A* **67**, 022114 (2003).
- [50] P. C. W. Davies, *Biosystems* **78**, 69 (2004).
- [51] A. B. Kesel, A. Martin, T. Seidl, *Smart Mater. Struct.* **13**, 512 (2004).
- [52] A. A. Saharian, *Int. J. Mod. Phys. A* **19**, 4301 (2004).
- [53] U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rep.* **411**, 291 (2005).
- [54] D. Kleppner, *Phys. Today* **58** (2), 30 (2005).
- [55] M. Antezza, L. P. Pitaevskii, S. Stringari, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 113202 (2005).
- [56] D. M. Harber, J. M. Obrecht, J. M. McGuirk, E. A. Cornell *Phys. Rev. A* **72**, 033610 (2005).
- [57] M. Antezza, *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**, 6117 (2006).
- [58] R. B. Rodrigues, P. A. Maia Neto, A. Lambrecht, S. Reynaud, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 100402 (2006).
- [59] C. Farina, *Br. J. Phys.* **36**, 1137 (2006).
- [60] A. A. Saharian, arXiv:0611310v2 [hep-th] (2006).
- [61] A. A. Saharian, *Eur. Phys. J. C* **52**, 721 (2007).
- [62] A. A. Saharian, arXiv:0708.1187v1 [hep-th] (2007).
- [63] J. M. Obrecht, R. J. Wild, M. Antezza, L. P. Pitaevski, S. Stringari, E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 063201 (2007).
- [64] T. N. C. Mendes, C. Farina, *J. Phys. A* **40**, 7343 (2007).
- [65] T. N. C. Mendes, C. Farina, arXiv:quant-ph/0604034 (2008).
- [66] T. N. C. Mendes, F. S. S. Rosa, A. Tenorio, C. Farina, *J. Phys. A* **41**, 164029 (2008).
- [67] F. S. S. Rosa, T. N. C. Mendes, A. Tenorio, C. Farina, *Phys. Rev. A* **78**, 012105 (2008).

- [68] J. N. Munday, F. Capasso, A. Parsegian, *Nature* **45**, 170 (2009).
- [69] T. N. C. Mendes, F. S. S. Rosa, A. Tenorio, C. Farina, *Interaction between an oscillator and a wedge* (artigo em fase final de redação).
- [70] P. Roman, *Introduction to Quantum Field Theory* (John Wiley & Sons, 1969).
- [71] E. Z. Whittaker, G. N. Watson, *A Course of Modern Analysis* (Cambridge University Press).
- [72] R. V. Churchill, *Variáveis Complexas e suas Aplicações* (McGraw-Hill, 1975).
- [73] R. Ruffini (Ed.), *Proceedings of the First Marcel Grossman Meeting on General Relativity*, Trieste, Italy, 7-12 Jul, 1975, (North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1977) - A. A. Starobinsky, *Quantum effects in cosmology and black-and-white hole physics*, p. 499.
- [74] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics* vol. II (Wiley-Interscience, 1977).
- [75] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, 1985).
- [76] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Photon and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics* (Wiley-Interscience, 1989), III-C-3 e Complement C_{III}.
- [77] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications* (Wiley, New York, 1992).
- [78] P. W. Milonni, *The Quantum Vacuum* (Academic Press, 1994).
- [79] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York, 1994).
- [80] L. W. Bruch, M. W. Cole, E. Zaremba, *Physical adsorption: forces and phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1997).
- [81] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd edition (John Wiley & Son, 1999).
- [82] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids* (Dover, 1999).
- [83] B. Duplantier e V. Rivasseau (Ed.), *Poincaré Seminar 2002: Vacuum Energy-renormalization* (Springer Verlag, Basel, 2003) - A. Aspect, J. Dalibard, *Measurement of the Atom-Wall Interaction: from London to Casimir-Polder*, p. 93-108.
- [84] T. N. C. Mendes, *Tese de Doutorado: Forças dispersivas entre átomos e paredes a partir da equação mestra* (IF-UFRJ, 2006).