



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FÍSICA

Introdução às forças dispersivas em colóides

Anna Baptista Moraes Almeida Marim

Tese de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Orientador: Felipe Siqueira de Souza da Rosa

Coorientador: Paulo Américo Maia Neto

Rio de Janeiro

Maio de 2016

Resumo

Introdução às forças dispersivas em colóides

Anna Baptista Moraes Almeida Marim

Orientador: Felipe Siqueira de Souza da Rosa

Coorientador: Paulo Américo Maia Neto

Esse trabalho tem como objetivo calcular a força dispersiva entre materiais dielétricos imersos em uma solução eletrolítica, que consiste de um fluido com íons. Contamos com a oportunidade de comparar os nossos resultados teóricos com futuros experimentos que podem ser realizados por colaboradores do laboratório de pinças óticas (LPO-COPEA), na UFRJ, usando meios coloidais ionizados para realização das medidas. Para essa dissertação, consideramos dois meios dielétricos semi-infinitos, separados por um eletrólito, o que é um bom ponto de partida para compreensão e realização dos cálculos medidos. Podemos dizer que os íons presentes no eletrólito se movem devido as flutuações quânticas do vácuo e as flutuações térmicas, sendo assim, eles bloqueiam ou atenuam os efeitos da força dispersiva que é ocasionada justamente por essas flutuações eletromagnéticas mesmo em materiais neutros. Ainda é desconhecida a forma como ocorrem todos os fenômenos dentro do material e o nosso propósito aqui é buscar o melhor modelo para descrevê-los e encontrar a força de dispersão resultante.

Palavras-chave: 1. Coloides 2. Força de Van der Waals 3. Comprimento de Debye 4. Modelo Hidrodinâmico para íons 5. Não Localidade 6. Energia livre 7. Forças dispersivas

Abstract

Introduction to dispersive forces in colloids

Anna Baptista Moraes Almeida Marim

Orientador: Felipe Siqueira de Souza da Rosa

Coorientador: Paulo Américo Maia Neto

Abstract da Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

This work aims to calculate the dispersive force between dielectric materials immersed in an electrolyte solution, which consists of a fluid with ions. We have the opportunity to compare our theoretical results with future experiments that can be performed by our laboratory of optical tweezers collaborators (LPO-COPEA) at UFRJ, using ionized colloid for realization of the measurement. For this dissertation, we consider two semi-infinite dielectric media, separated by an electrolyte, which is a good starting point for understanding and realization of the measured calculations. We can say the ions present in the electrolyte moves because of the vacuum quantum fluctuations and thermal fluctuations, therefore, they block or attenuate the effects of the dispersive force that is precisely caused by these electromagnetic fluctuations, even in neutral materials. It is still unknown the way how occur all phenomena within the material and our purpose here is to find the best model to describe them and find the resulting dispersion force.

Keywords: 1. Colloids 2. Van der Waals Force 3. Debye length 4. Hydrodynamic model for ions 5. Non-locality 6. Free Energy

Sumário

Sumário	iv
Lista de Figuras	vi
1 Introdução	1
1.1 Forças dispersivas	1
1.2 A fórmula de Lifshitz	5
1.3 Forças dispersivas em colóides	8
2 Conceitos básicos: energia livre e modelo hidrodinâmico	11
2.1 Energia de ponto zero	11
2.2 Energia livre de Helmholtz	12
2.3 Não localidade	17
2.4 Modelo Hidrodinâmico	21
3 Modos longitudinais e a interação dispersiva	26
3.1 Modos normais: estrutura geral	26
3.2 Modos normais via condições de contorno	31
3.2.1 Duas regiões semi-infinitas de eletrólito separadas por uma placa dielétrica	32
3.2.2 Dois meios dielétricos semi-infinitos separados por um eletrólito . . .	37

3.2.3	Dois meios dielétricos semi-infinitos idênticos separados por um eletrólito (Caso com simetria)	42
4	Conclusão e trabalhos futuros	46

Lista de Figuras

2.1	Dois meios dielétricos separados por uma distância ℓ	13
2.2	Curva C no Plano complexo.	16
3.1	Meio dielétrico entre eletrólitos com interfaces planas.	31
3.2	Eletrólito de interfaces planas entre dois meios dielétricos.	32
3.3	Eletrólito de interfaces planas entre dois meios dielétricos com simetria. . .	42
3.4	Comparação entre a energia livre incluindo o termo do tipo II com a energia sem esse termo.	45

Capítulo 1

Introdução

1.1 Forças dispersivas

De acordo com o eletromagnetismo clássico, dois objetos neutros e sem momento de multipolo não interagem entre si. Do ponto de vista da mecânica quântica, no entanto, mesmo que um objeto na média não possua nenhum momento de multipolo, há flutuação deles em torno da média nula. Isto se deve ao fato de que todo objeto é composto de partículas elementares carregadas as quais pelo princípio de incerteza de Heisenberg não podem possuir posições bem definidas. A flutuação nas posições relativas entre os prótons e elétrons que constituem a matéria origina momentos de dipolo e multipolos superiores que flutuam. Ingenuamente, se poderia imaginar que tais flutuações não dariam origem a força alguma por isotropia. No entanto, ao aproximarmos dois átomos as flutuações de dipolo em cada um estão correlacionadas em virtude da interação coulombiana entre as cargas compondo cada átomo. A esta força oriunda das flutuações quânticas da matéria se dá o nome de forças dispersivas. O primeiro resultado quantitativo a capturar corretamente tais correlações se deve à London em 1930[1] e exporemos aqui como primeira introdução ao contexto desta dissertação.

O resultado de London supõe que os átomos estão a uma distância muito pequena de

modo a podermos considerar a interação entre eles eletrostática. Mais adiante explicitaremos o que queremos dizer por curtas distâncias. Para entendermos a solução de London lembremos que classicamente a interação eletrostática entre dois dipolos puntiformes \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}_2 possui energia de interação dada por[2]

$$U = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{\mathbf{R}})}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (1.1)$$

na qual $\mathbf{R} = R\hat{\mathbf{R}}$ é o vetor posição de um dipolo com relação ao outro. Do ponto de vista da mecânica quântica a expressão acima deve ser substituída pelo hamiltoniano de interação

$$H_{int} = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{\mathbf{R}})}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (1.2)$$

na qual agora \mathbf{d}_1 e \mathbf{d}_2 são operadores quânticos. A hipótese de que os átomos não possuem momento de dipolo de permanente se traduz no fato de que os valores esperados dos operadores de momento de dipolo são nulos no estado fundamental do átomo. A energia de interação entre os átomos é então obtida por London ao calcular em teoria de perturbação a primeira correção não nula do hamiltoniano (1.2). Ao fazê-lo, obtemos[3]

$$E_{Lon} = -\frac{1}{24\pi^2\epsilon_0^2 R^6} \sum_{r,s} \frac{|\mathbf{d}_1^{0r}|^2 |\mathbf{d}_2^{0s}|^2}{(E_1^{0r} + E_2^{0s})}, \quad (1.3)$$

na qual $|\mathbf{d}_i^{0r}|$ denota o elemento de matriz do operador de dipolo do átomo i entre o estado fundamental e o estado $|r\rangle$ e E_i^{0r} é a diferença entre as energias não-perturbadas do estado excitado $|r\rangle$ e do estado fundamental do átomo i . Note que a interação é atrativa e cai rapidamente com a distância.

Conforme salientado acima a derivação de London vale apenas quando as distâncias forem curtas o suficiente para que a interação possa ser considerada instantânea. Experimentos em suspensões coloidais realizadas nos laboratórios da Phillips na década de 40 por Verwey e por Overbeek mostraram que os resultados de London não eram capazes de explicar os resultados por eles obtidos[4] Para que o acordo teoria-experimento fosse atingido era necessário que a interação dispersiva caísse mais rapidamente do que o proposto por London. Os autores do experimento conjecturaram que a discrepância se devia

a efeitos de retardamento na interação os quais fariam com que a parte da correlação entre os dipolos fosse perdida atenuando a força entre eles. Estimemos as distâncias a partir das quais é necessário levar em conta o retardamento. Por simplicidade, consideraremos um átomo de dois níveis apenas, de modo que a frequência de transição seja dada por ω_0 . Neste caso, o dipolo flutua com frequência ω_0 , de modo que para podermos considerar a interação instantânea o fóton deve viajar de um átomo a outro em um tempo muito inferior a $1/\omega_0$. Como o tempo de viagem do fóton é dado por R/c , concluímos que a condição para podermos desprezar o retardamento é que $R \ll c/\omega_0$. Logo, o resultado de London vale apenas quando a distância que separa os átomos seja muito menor do que os comprimentos de onda de transição atômico. Quando este não for o caso se deve levar em conta o retardamento da interação. O primeiro cálculo a fazê-lo para a interação dispersiva entre dois átomos se deve a Casimir em 1948[5]. O cálculo é bastante mais complicado do que o de London. Isto se deve ao fato de que ao deixarmos o regime eletrostático a energia do sistema não pode ser escrita de uma forma simples como fizemos em (1.1). Na situação dinâmica há energia sendo transportada pelo campo eletromagnético o que requer que este seja também quantizado. Desta forma, o cálculo de Casimir se insere no contexto da eletrodinâmica quântica. Foge aos propósitos desta dissertação pormenorizar esta discussão, para mais detalhes sobre a necessidade de se quantizar o campo consultar[6] e para uma exposição detalhada sobre os resultados de Casimir remetemos o leitor à referência[7]. Comentaremos aqui apenas que Casimir obteve o resultado esperado por Verwey e Overbeek de que o retardamento faz a interação cair mais rapidamente com a distância do que no caso instantâneo. Em particular, para distâncias muito maiores do que os comprimentos de onda de transição atômico a energia de interação cai com $1/R^7$.

Nos parágrafos anteriores, apresentamos de maneira bem breve os aspectos conceituais responsáveis pelas forças dispersivas. No restante desta seção desejamos apresentar o estado da arte atual da pesquisa em forças dispersivas e situações físicas nas quais é imprescindível levar em conta este fenômeno. Primeiramente, devido ao fato desta interação

cair muito rapidamente com a distância e ter origem nas flutuações quânticas de dipolo dos átomos que compõem a matéria o leitor pode questionar se jamais tais interações são mensuráveis ou se têm algum efeito macroscópico no mundo em que vivemos. A resposta a ambas é afirmativa, conforme argumentaremos a seguir. A própria condensação de gases nobres é um reflexo macroscópico das forças dispersivas, já que esta é a única interação entre os átomos ali presente. Um outro exemplo, mais inusitado, é o caso das lagartixas. Experimentos recentes mostraram que a força dispersiva que prende a pata das lagartixas à parede[8],[9]. Além disso, foi sugerido que as forças dispersivas podem desempenhar um papel importante nos estágios iniciais de tormentas, ao ajudar na formação de uma camada fina de água no gelo que auxilia na geração das diferenças de potenciais presentes em uma tempestade, e também na formação de alguns tipos de asteróides (consultar [10] e referências ali contidas).

Além dos exemplos descritos no parágrafo anterior, a crescente miniaturização da tecnologia atual e das possibilidades de experimentos em escalas cada vez mais diminutas trouxe a pesquisa em forças dispersivas para comunidades das mais diversas. No restante desta seção citaremos alguns exemplos para fornecer ao leitor um breve panorama do estado da arte em forças dispersivas. Grupos de matéria condensada interessados em filmes finos, em particular no escoamento de fluidos na interface sólido-líquido necessitam de uma análise cuidadosa das forças dispersivas, em especial em processos de adesão [11],[12]. Há grupos que procuram manipular átomos individuais de forma a sintetizar interfaces híbridas metal-compostos orgânicos[13] e até mesmo controlar a transferência de carga e de spin entre uma superfície e um átomo adsorvido[14]. Estes trabalhos também necessitam de um conhecimento detalhado das interações dispersivas presentes entre o átomo e a superfície. Além disso, uma das características das forças dispersivas é o fato de elas não serem aditivas. Isto significa que a força dispersiva que atua em uma molécula não é dada pela soma das forças que cada outra molécula exerceria nela caso as demais não estivessem presentes. Esta correção pode ser significativa mesmo no caso em que as

separações envolvidas no problema sejam muito maiores do que o tamanho das nuvens eletrônicas das moléculas[15],[16]. Na escala de distância envolvida nos experimentos citados neste parágrafo é absolutamente imprescindível levá-las em conta[17]. Inclusive, neste regime de separações há mais de uma fonte física distinta para a não aditividade[18]. Uma delas, a que está presente mesmo quando as distâncias são muito maiores do que o tamanho das moléculas, é um efeito de origem eletrostática que advém das flutuações dos dipolos de uma molécula influir nas flutuações de dipolo das demais moléculas. As demais fontes presentes de não aditividade advêm dos orbitais moleculares serem deformados pela presença de outros corpos. Este efeito é relevante apenas quando a aproximação de dipolo não funciona (distâncias da ordem dos tamanhos moleculares) e é um efeito bastante conhecido na comunidade de química. Embora em geral este efeito seja tratado apenas semi-empiricamente[19], há muita pesquisa atualmente para o desenvolvimento de ferramentas analíticas neste contexto[20],[21].

Após esta breve seção em que visamos expor a atualidade do tema de forças dispersivas passaremos na próxima seção a apresentação da fórmula de Lifshitz que constitui o arcabouço teórico a ser empregado no restante desta dissertação.

1.2 A fórmula de Lifshitz

Na seção anterior apresentamos exemplos nos quais forças dispersivas desempenham um papel relevante. Mostramos o cálculo da força dispersiva na interação entre dois átomos no regime de curtas distâncias, a chamada fórmula de London. Nesta dissertação estaremos particularmente interessados em cálculos de forças dispersivas para corpos macroscópicos. Os efeitos não-aditivos mencionados na seção anterior mostram que não basta superpor a força de London para cada par. Embora a origem física das forças dispersivas entre corpos macroscópicos possa continuar sendo pensada como flutuação de cargas e correntes em cada material, esta não é em geral a forma mais conveniente de calculá-la. O primeiro resultado conhecido na literatura para corpos macroscópicos é o consagrado efeito Casimir,

segundo o qual duas placas perfeitamente condutoras paralelas entre si e colocadas no vácuo se atraem[22]. Para obter a força entre as placas, Casimir estudou como a energia de ponto zero do campo eletromagnético é afetada pela presença das placas. Foge aos propósitos desta dissertação pormenorizar esta discussão, remetemos o leitor interessado ao livro texto do Milonni[23]. Apenas a título de ilustração reproduzimos a seguir o resultado encontrado por Casimir. Como o cálculo é feito para placas infinitas, o resultado com significado físico é a pressão de Casimir, definida como a força de atração por unidade de área da placa. Denotando por a a distância entre as placas, Casimir obteve

$$P_{Cas} = \frac{F_{Cas}}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{240a^4}. \quad (1.4)$$

A abordagem de Casimir é indubitavelmente muito bonita e elegante, mas um pouco limitada no sentido de que ela só se refere a um caso muito idealizado (a interação entre placas perfeitamente condutoras). Num experimento típico temos - na melhor das hipóteses - placas rugosas e de condutividade finita, fazendo com que o o cálculo da variação da energia de ponto zero não possa ser feito tão diretamente quanto Casimir o fez¹. Então, alguns anos após a publicação do trabalho seminal de Casimir, o físico russo E. M. Lifshitz desenvolve uma abordagem mais geral para o cálculo da força entre duas interfaces.

Em vez de tentar obter energias, Lifshitz calcula diretamente a força entre dois semi-espacos (separados por uma fatia de vácuo) a partir do fluxo do tensor de estresses de Maxwell[2]. Na interpretação de Lifshitz, tal força advem das flutuações de corrente nos semi-espacos, que, através de flutuações do campo eletromagnético, interagem entre si. Sabe-se ainda que os semi-espacos são caracterizados por suas permissividades $\epsilon_i(\omega)$, e todo o sistema está em equilíbrio térmico a uma temperatura T . Para encontrar a força, o ponto de partida de Lifshitz foram as equações satisfeitas pelo campo eletromagnético,

¹Lembrando que tal cálculo pode ser feito, indiretamente, recorrendo-se ao teorema do argumento, como mostramos nessa tese

as equações de Maxwell, dadas por

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right).\end{aligned}\tag{1.5}$$

Tais equações permitem relacionar as flutuações do campo de matéria, dadas por $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{J}^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle$ com as flutuações do campo eletromagnético[24] a partir do conhecimento das funções de Green do problema. Isto nos possibilita encontrar o tensor de estresses do problema, o que por sua vez pavimenta o caminho para o cálculo da força[25]. Os cálculos envolvidos são muito extensos de modo que não os reproduziremos nesta introdução. No caso em que temos dois meios semi-infinitos separados por uma distância a , a fórmula de Lifshitz é dada por[25]

$$\frac{F(T, a)}{A} = \frac{k_B T}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \sum_{p=TE}^{TM} \int_0^{\infty} dk k k_3 \frac{R_{1,p} R_{2,p} e^{-2k_3 a}}{1 - R_{1,p} R_{2,p} e^{-2k_3 a}},\tag{1.6}$$

na qual $R_{i,p}$ designa o coeficiente de reflexão na placa i ($i = 1, 2$) para ondas de polarização p (TE, TM) e

$$k_3 = \sqrt{\frac{\zeta_n^2}{c^2} + q^2},\tag{1.7}$$

na qual $\omega_n = i\zeta_n$ são as frequências imaginárias de Matsubara dadas por

$$\omega_n = i \frac{2\pi k T}{\hbar} n.\tag{1.8}$$

A linha no somatório presente na equação (1.6) denota que o termo $n = 0$ deve entrar com peso $1/2$. Notemos que a dependência dessa força com a distância é não-trivial, mas felizmente existem algumas situações onde as coisas se simplificam um pouco. O chamado

limite *não-retardado*, no qual os semi-espacos estão tão próximos que as flutuações de corrente interagem praticamente instantaneamente, é de particular interesse para essa dissertação. Nesse caso, pode se mostrar que (1.6) simplifica-se para

$$\frac{F_{NR}(T, a)}{A} = -\frac{H}{a^3} \quad (1.9)$$

onde H é a chamada constante de Hamaker, que caracteriza os semi-espacos em questão. Um outro regime interessante é o chamado limite térmico, ou seja, quando $d > \lambda_T = \hbar c / (k_B T)$. Neste caso, as flutuações térmicas dominam as flutuações quânticas, e pode se mostrar que

$$\frac{F_T(T, a)}{A} \approx -\frac{k_B T}{a^3}, \quad (1.10)$$

ou seja, temos a mesma lei de potência que no limite não-retardado. Devemos salientar, no entanto, que (1.10) é um resultado clássico, independente de \hbar (já a constante de Hamaker em (1.9) envolve \hbar). Por fim, no limite $T \rightarrow 0$, a soma nas frequências de Matsubara se transforma numa integração, e ficamos com

$$\frac{F(0, a)}{A} = -\frac{\hbar}{2\pi^2} \int_0^\infty d\xi \sum_{p=TE}^{TM} \int_0^\infty dk k k_3 \frac{R_{1,p} R_{2,p} e^{-2k_3 a}}{1 - R_{1,p} R_{2,p} e^{-2k_3 a}} \quad (1.11)$$

Não é difícil mostrar que, no limite e $R_{i,p} \rightarrow 1$ para todas as frequências e vetores de onda, a expressão anterior se reduz ao resultado de Casimir.

1.3 Forças dispersivas em colóides

É difícil superestimar a importância do resultado (1.6) - a chamada fórmula de Lifshitz - para a física das forças dispersivas, principalmente para além do regime não-retardado. No entanto, se em vez de vácuo, tivermos um meio (digamos, um fluido) entre os dois semi-espacos, a fórmula de Lifshitz não é mais diretamente aplicável. Tanto quanto saibamos, o primeiro resultado para tal sistema veio em 1961[26] e, apesar do formalismo vastamente mais complicado que o usado por Lifshitz, a expressão final para a pressão entre dois

semi-espacos separados por um fluido dielétrico é dada por (1.6) com a troca

$$k_3 = \sqrt{k^2 + \xi^2/c^2} \longleftrightarrow k_3^m = \sqrt{k^2 + \epsilon_3(i\xi)\xi^2/c^2},$$

onde $\epsilon_3(i\xi)$ é a permissividade do fluido. Nesse momento devemos observar que, apesar da similaridade formal entre (1.6) e o resultado encontrado por Dzyaloshinskii et al, as forças dispersivas entre duas interfaces planas podem ser bem diferentes se houver (ou não) um fluido entre elas. Em particular, a força entre um metal e um dielétrico pode ser repulsiva se estes estiverem separados por um fluido apropriado, mas será sempre atrativa se houver vácuo entre eles.

Esse trabalho teve como objetivo calcular a força Casimir entre materiais dielétricos imersos em uma solução eletrolítica, que consiste de um fluido com íons. Contamos com a oportunidade de comparar os nossos resultados teóricos com futuros experimentos que podem ser realizados por colaboradores do laboratório de pinças óticas (LPO-COPEA), na UFRJ, usando meios coloidais ionizados para realização das medidas, o que é uma excelente oportunidade de trabalho pois possibilita um avanço na análise de dados e no entendimento do fenômeno. Nesse experimento os coloides são constituídos de partículas esféricas, porém, para essa dissertação, consideramos dois meios dielétricos semi-infinitos, separado pelo eletrólito de largura l , o que é um bom ponto de partida para compreensão e realização dos cálculos que temos como meta final. Podemos dizer que os íons presentes no eletrólito se movem devido as flutuações quânticas do vácuo e as flutuações térmicas, sendo assim, eles bloqueiam ou atenuam os efeitos da força Casimir que é ocasionada justamente por essas flutuações eletromagnéticas mesmo em materiais neutros. Ainda é desconhecida a forma como ocorrem todas influências dentro do material e o nosso propósito aqui é buscar o melhor modelo para descrever esses fenômenos. O cálculo que realizamos leva em conta o fato de a mobilidade dos íons tornarem a relação de dispersão não local espacialmente, isto é, o deslocamento elétrico \mathbf{D} em um determinado ponto \mathbf{r} depende do campo elétrico numa região em torno de \mathbf{r} . Além, é claro, de considerar a

não localidade temporal já que o deslocamento elétrico no tempo t depende de campos em tempos anteriores a t . Dessa forma, a permissividade do material irá depender não só da frequência ω , mas também do número de onda k . Além disso, obteremos uma relação de dispersão que permite calcularmos a força dispersiva através da energia livre de Helmholtz.

Existem alguns resultados na literatura nos quais os autores consideram meios dielétricos com íons, porém, os íons se encontram em diferentes regiões que não a do objetivo do grupo.

Capítulo 2

Conceitos básicos: energia livre e modelo hidrodinâmico

2.1 Energia de ponto zero

A ideia da energia quantizada foi introduzida por Max Planck com o intuito de encontrar uma fórmula para descrever a relação entre a frequência e a energia radiante emitida por um corpo negro. Mais tarde, no ano de 1905, Albert Einstein desenvolveu o modelo teórico para o efeito fotoelétrico a partir da hipótese de que a radiação eletromagnética é constituída de pacotes de energia (quanta), posteriormente denominados fótons. Em 1927, Dirac formulou uma teoria quântica para o eletromagnetismo associando modos normais de oscilação a osciladores harmônicos quânticos com o número de fótons correspondendo ao nível de excitação do oscilador. Dessa forma, podemos descrever o campo eletromagnético como um conjunto infinito de osciladores quânticos.

Assim, os níveis de energia do campo eletromagnético são dados pela equação

$$E = \sum_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j. \quad (2.1)$$

Onde ω_j e n_j representam a frequência e o número de fótons do modo normal j .

O nível mais baixo de energia é obtido tomando $n_j = 0$, para todo j . Ele corresponde ao estado quântico de total ausência de fótons. Este estado é o vácuo quântico, cuja energia é diferente de zero:

$$E_{pz} = \sum_j \frac{1}{2} \hbar \omega_j. \quad (2.2)$$

2.2 Energia livre de Helmholtz

Em processos isotérmicos com variação de volume, a energia livre de Helmholtz (\mathcal{F}) representa o trabalho total que pode ser realizado pelo sistema sobre sua vizinhança. Podemos constatar pela primeira lei da termodinâmica que nem toda energia interna de um sistema é capaz de realizar trabalho, já que uma parte da energia é gasta por meio de troca de calor. Assim, para calcularmos a interação de Casimir a uma temperatura de equilíbrio fixa (T), iremos considerar a energia livre de Helmholtz.

De forma semelhante ao que ocorre para a energia interna e todos os demais potenciais termodinâmicos, são de relevância prática e teórica as variações da energia. No nosso sistema estamos interessados na variação da energia entre as seguintes configurações: superfícies infinitamente separadas para a qual não há interação e superfícies separadas por um meio de espessura ℓ . Os índices "e", "m" e "d" são utilizados para descrever materiais ao lado esquerdo, na região entre as interfaces, e no lado direito, respectivamente. Podemos visualizar essa configuração na figura 2.1.

Vamos considerar a energia livre de cada modo normal do campo como sendo $f(\omega_j)$, logo, a energia livre total é a soma

$$\mathcal{F}(\ell) = \sum_j f(\omega_j). \quad (2.3)$$

Podemos determinar esses modos normais pela solução direta das equações de Maxwell. As frequências $\omega_j(\ell)$ dependem das propriedades dielétricas de cada material "e", "d" e

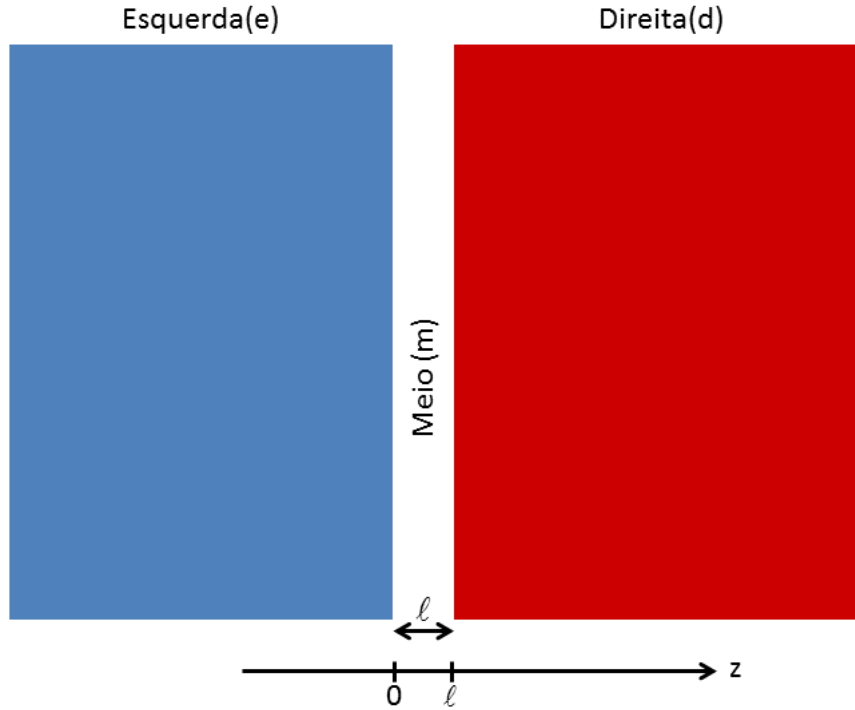


Figura 2.1: Dois meios dielétricos, semi-infinitos, um em azul e outro em vermelho, separados por uma distância ℓ . O espaço entre as interfaces é constituído por um meio material. Os índices "e", "m" e "d" são utilizados para descrever materiais no lado esquerdo, no meio e no lado direito respectivamente.

"m", assim como do espaçamento ℓ . \mathcal{F} depende da separação porque ω_j é uma função da separação ℓ , $\omega_j = \omega_j(\ell)$.

O primeiro passo para a derivação da energia livre de Helmholtz é encontrar a forma para $f(\omega_j)$. Em seguida é preciso solucionar as equações de Maxwell para encontrar as frequências dos modos normais $\omega_j(\ell)$. Como última etapa a soma sobre as energias $f(\omega_j)$ leva à forma geral da interação de van Der Waals.

A energia livre $f(\omega_j)$ pode ser calculada a partir da função de partição $Z(\omega_j)$:

$$f(\omega_j) = -k_B T \ln[Z(\omega_j)]. \quad (2.4)$$

Onde k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura de equilíbrio e

$$Z(\omega_j) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-\hbar\omega_j(n+\frac{1}{2})}{k_B T}}. \quad (2.5)$$

Sendo assim, obtemos

$$f(\omega_j) = -k_B T \ln \left(e^{\frac{-\hbar\omega_j}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-\hbar\omega_j n}{k_B T}} \right) = -k_B T \ln \left[\frac{e^{\frac{-\hbar\omega_j}{2k_B T}}}{\left(1 - e^{\frac{-\hbar\omega_j}{k_B T}}\right)} \right] \quad (2.6)$$

e finalmente

$$f(\omega_j) = k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Como está claro das expressões 2.2 e 2.7, para determinarmos a energia de ponto zero ou a energia livre de um sistema precisamos determinar as frequências dos modos normais ω_j . No caso de duas placas perfeitamente condutoras separadas pelo vácuo essa tarefa é relativamente simples [23]. Por outro lado, para sistemas com menos simetria ela pode ser extremamente complexa. Felizmente, existe uma maneira que permite o cálculo da energia livre de Casimir sem a determinação explícita das auto-frequências, que faz uso do chamado princípio do argumento generalizado, sobre o qual faremos uma pequena digressão.

Princípio do Argumento Generalizado

Seja um contorno fechado no plano complexo \mathcal{C} , e duas funções $\mathcal{D}(z)$ e $f(z)$: a primeira meromórfica¹ e a segunda analítica em todo o interior de \mathcal{C} . Ambas são analíticas sobre \mathcal{C} . Sob essas condições vale a relação [27]

$$\sum_n f(z_n) - \sum_p f(z_p) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\mathcal{C}} \frac{\mathcal{D}'(z)}{\mathcal{D}(z)} f(z) dz \quad (2.8)$$

¹ Uma função é dita meromórfica num certo domínio quando é analítica exceto por possíveis pólos nesse domínio.

onde z_n (z_p) são os zeros (pólos) da função $\mathcal{D}(z)$ no interior de \mathcal{C} . Para ficar um pouco mais claro como usaremos o resultado 2.8, suponhamos, momentaneamente, que a função $\mathcal{D}(z)$ não possua pólos no interior de \mathcal{C} . No caso de interesse, temos,²

$$f(z) = f(\omega) = \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Escolhendo $\mathcal{D}(z)=\mathcal{D}(\omega)$ como uma função que tenha seus zeros justamente nos modos normais do sistema, ficamos com

$$\sum_{\omega_j} f(\omega_j) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\mathcal{C}} \frac{\mathcal{D}'(\omega)}{\mathcal{D}(\omega)} f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\mathcal{C}} \left[\frac{d}{d\omega} \ln \mathcal{D}(\omega) \right] f(\omega) d\omega. \quad (2.10)$$

Gostaríamos agora de fazer uma integração por partes, mas antes devemos fazer algumas ponderações. O caminho \mathcal{C} deve englobar todos os zeros positivos de $\mathcal{D}(\omega)$, pois as frequências ω_j são todas positivas. Para um sistema no qual os corpos se tornam transparentes em altas frequências, pode-se mostrar que

$$\mathcal{D}(\omega) \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad \omega \rightarrow \infty \quad (2.11)$$

de modo que ao escolhermos nosso contorno como sendo um semi-círculo de raio tendendo ao infinito no semi-plano $\Re\omega > 0$ mais o eixo imaginário (ver figura 2.2), podemos garantir não apenas que (i) todos os zeros são envolvidos mas também (ii) uma boa simplificação do cálculo, pois a contribuição do semi-círculo vai a zero e ficamos apenas com uma

²Notemos que a escolha determinada por (2.9) requer uma certa atenção, uma vez que a nossa função $f(\omega)$ possui diversos pontos de ramificação no plano complexo. Estamos sempre supondo que o contorno \mathcal{C} não engloba nenhum desses pontos, ou seja, que está sempre na mesma folha de Riemann.

integral sobre o eixo imagiário. Agora então podemos fazer

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_\ell(k_{\parallel}) = \sum_{\omega_j} f(\omega_j) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_C \left[\frac{d}{d\omega} \ln \mathcal{D}(\omega) \right] f(\omega) d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{i\infty}^{-i\infty} \left[\frac{d}{d\omega} \ln \mathcal{D}(\omega) \right] f(\omega) d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{i\infty}^{-i\infty} \left[\frac{d}{d\omega} [f \ln \mathcal{D}(\omega)] - \ln \mathcal{D}(\omega) \frac{df}{d\omega} \right] d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \left[f \ln \mathcal{D}(\omega) \Big|_{i\infty}^{-i\infty} - \int_{i\infty}^{-i\infty} \ln \mathcal{D}(\omega) \frac{df}{d\omega} d\omega \right] \\
 &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{i\infty}^{-i\infty} \ln \mathcal{D}(\omega) \frac{df}{d\omega} d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \frac{\hbar}{2} \int_{-i\infty}^{i\infty} \ln \mathcal{D}(\omega) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) d\omega \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

onde, da quarta para a quinta linha usamos 2.11, e da quinta para a sexta linha usamos 2.9.

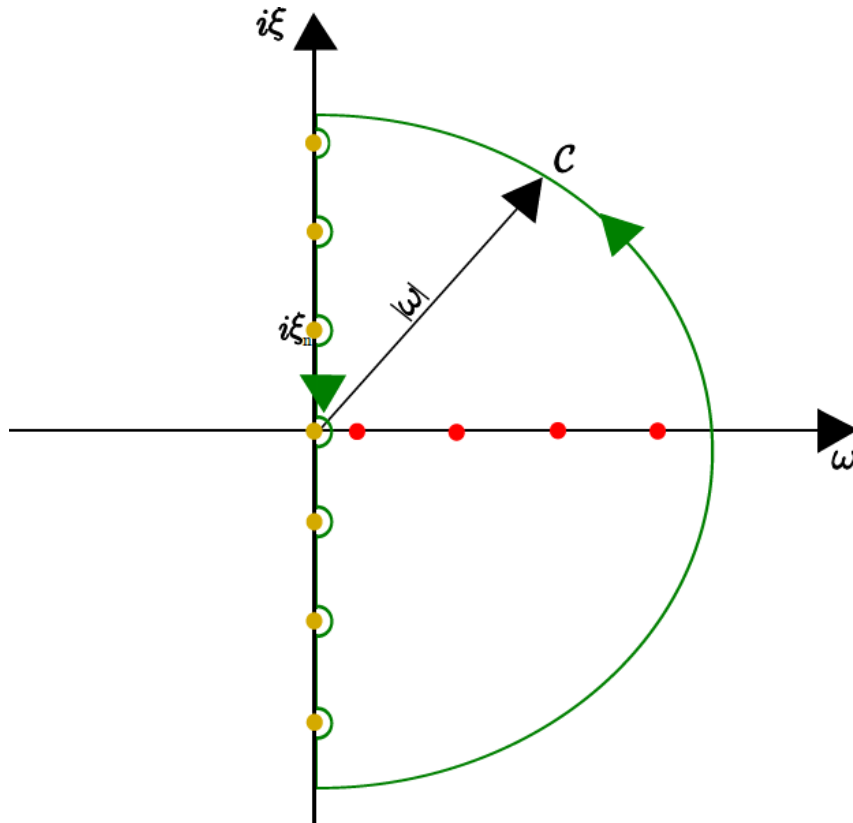


Figura 2.2: Curva C no Plano complexo.

O resultado 2.12 é, tal como está, simbólico, pois a função $\coth(z)$ possui pólos no eixo

$Im z$, mais especificamente em $z = in\pi$, onde $n \in \mathbb{Z}$. Devemos então, conforme mostra a figura 2.2, evitar esses pólos com pequenos semi-círculos à direita, e a expressão 2.12 então fica

$$\mathcal{F}_\ell(k_\parallel) = \frac{\hbar}{4\pi i} \left\{ \mathcal{P} \int_{-i\infty}^{i\infty} \ln \mathcal{D}(\omega) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) d\omega + i\pi \sum_{\omega_n} \text{Res} \left[\ln \mathcal{D}(\omega) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \right] \right\} \quad (2.13)$$

onde $\omega_n = i\xi_n = 2\pi i k T n / \hbar$. Essas frequências são chamadas frequências de Matsubara. A separação é extremamente importante, pois pode-se mostrar que o integrando em 2.12 é ímpar para sistemas não-dissipativos, ou seja, a parte principal da integral dá zero e sobra apenas a contribuição dos pólos! Sabendo que estes são simples, podemos facilmente calcular os semi-resíduos e obter [28]

$$\mathcal{F}_\ell(k_\parallel) = K_B T \sum'_{\xi_n} \ln[\mathcal{D}(i\xi_n)], \quad (2.14)$$

em que a linha no somatório significa que o termo $n = 0$ deve ser multiplicado por $\frac{1}{2}$.

Como dito anteriormente, estamos interessados na variação da energia livre, dessa forma, temos que a energia livre total pode se definida como

$$\mathcal{F}_{emd}(\ell) = \frac{1}{(2\pi)^2} \text{Re} \left\{ \int_0^\infty 2\pi k_\parallel [\mathcal{F}_\ell(k_\parallel) - \mathcal{F}_\infty(k_\parallel)] dk_\parallel \right\} \quad (2.15)$$

O resultado da equação 2.14 será usado nessa dissertação para obter a energia livre de interação de Casimir na presença de uma solução eletrolítica. Para obter a função $\mathcal{D}(\omega)$ é necessário analisar em detalhe o modelo hidrodinâmico que leva em conta a presença de íons em solução. A mobilidade dos íons dá origem a uma resposta eletromagnética não local do meio. A não localidade e o modelo hidrodinâmico serão discutidos nas próximas seções desse capítulo.

2.3 Não localidade

É bem conhecido o fato de que um campo elétrico dentro de um dielétrico provoca um deslocamento das cargas que estão ligadas aos átomos gerando assim um momento

de dipolo elétrico. Chamamos de polarização dielétrica \mathbf{P} o momento de dipolo por unidade de volume desse material. É possível mostrar que tal polarização é acompanhada pelo surgimento de uma densidade de carga ρ_p , denominada carga de polarização, cuja expressão é dada por [29]

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_p \quad (2.16)$$

A determinação da expressão de \mathbf{P} para um dado campo incidente, a chamada relação constitutiva do material, pode ser um problema bem difícil, na medida em que depende de diversas características do meio e de sua estrutura microscópica. No entanto, para campos elétricos não muito intensos podemos aproximar a resposta do material como linear e obtemos

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.17)$$

na qual χ é a susceptibilidade elétrica e ε_0 é a permissividade do vácuo. Pelas equações de Maxwell sabemos que

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}. \quad (2.18)$$

É comum separar a densidade de cargas em uma parte livre, denotada por ρ_l , e por uma parte devida à polarização conforme apresentada acima. Usando a equação 2.16 podemos deixar a equação 2.18 na forma

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_l - \nabla \cdot \mathbf{P}}{\varepsilon_0}. \quad (2.19)$$

É comum definirmos o campo de deslocamento como

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.20)$$

de modo que a equação 2.19 fica

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l. \quad (2.21)$$

Para materiais lineares, devido à relação 2.17, obtemos

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.22)$$

na qual,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) \quad (2.23)$$

é a permissividade dielétrica. Esta discussão está presente em diversos livros de física básica. No entanto, para as discussões que faremos nesta dissertação é fundamental perceber que ε não é em geral uma constante característica de cada material mas sim uma função que assume valores diferentes para cada frequência e para cada componente de Fourier \mathbf{k} do campo incidente. Nesta seção introdutória veremos os efeitos desta dependência na resposta que um material oferece ao campo elétrico incidente. Isto é particularmente relevante já que as forças dispersivas, tema central desta dissertação, é uma interação de banda larga na qual muitas frequências participam, conforme discutiremos oportunamente.

Primeiramente, é bem razoável que ε presente na equação 2.22 seja dependente da frequência. De fato, sabemos que o quanto um dado material reflete depende da frequência da luz incidente nele. Outro exemplo são os materiais transparentes em certas frequências (como a lente de nossos óculos para luz visível) porém opacos para outras frequências (como o são as lentes de nossos óculos para radiação infravermelha). Para descrevermos este tipo de experiência podemos continuar escrevendo a equação 2.22 para campos pouco intensos, porém a constante de proporcionalidade deve agora ser função da frequência. Desta forma,

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.24)$$

Note que na equação acima supusemos que a resposta oferecida pelo material em um ponto \mathbf{r} do espaço depende apenas do campo neste ponto do espaço — adiante removeremos esta hipótese. Para entendermos o que a dependência de ε com a frequência acarreta

fisicamente, tomemos a transformada de Fourier inversa de cada lado da Equação 2.24:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') dt'. \quad (2.25)$$

Vemos que a dependência da permissividade elétrica com a frequência faz com que a resposta do material deixe de ser instantânea. Por argumentos de causalidade vemos que

$$\varepsilon(t - t') = 0 \quad \text{para} \quad t < t'. \quad (2.26)$$

Há ainda outras restrições sobre a permissividade ao impormos causalidade. Foge ao escopo desta dissertação pormenorizar esta discussão, remetemos o leitor interessado à [30].

Em alguns casos, devemos levar em conta que $\mathbf{D}(t, \mathbf{r})$ também depende de $\mathbf{E}(t', \mathbf{r}')$ com \mathbf{r}' variando numa região ao redor de \mathbf{r} . Isto de fato ocorrerá nesta dissertação devido à presença de íons em solução, conforme descreveremos adiante. Neste caso, a equação 2.25 se torna

$$\mathbf{D}(t, \mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{V'} \varepsilon(t - t', \mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{E}(t', \mathbf{r}') d^3r' dt'. \quad (2.27)$$

De maneira análoga à discutida anteriormente isto significa que a resposta que o material oferece ao campo elétrico depende não apenas da frequência da onda incidente mas também do vetor de onda \mathbf{k} da onda incidente. Desta forma, em vez da equação (2.24) temos

$$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}). \quad (2.28)$$

A dependência de ε com ω e \mathbf{k} é chamada de relação de dispersão. O ponto que desejamos ressaltar nesta seção foi que a presença de dispersão na permissividade faz com que a resposta do material a um campo incidente seja não-local. Dispersão com a frequência implica não-localidade temporal, em que o vetor \mathbf{D} em um dado instante

t depende do campo incidente em instantes anteriores de tempo. Já dispersão com \mathbf{k} implica uma não-localidade espacial, conforme presente na equação 2.28. Para analisar essa dependência é necessário desenvolver um modelo que descreva essa dispersão. No nosso caso de interesse, a não localidade resulta da mobilidade dos íons em solução, que é descrita pelo modelo hidrodinâmico discutido na próxima seção.

2.4 Modelo Hidrodinâmico

No capítulo seguinte, iremos desenvolver um modelo hidrodinâmico para o efeito eletrostático dos íons em solução. Nas subseções seguintes, este modelo nos permitirá obter uma relação de dispersão para os modos permitidos levando em conta a mobilidade dos íons e a não-localidade associada. Supomos que os íons são monovalentes e do mesmo tipo, e que sua concentração é grande o bastante para que sejam tratados como um fluido carregado, na aproximação de um meio contínuo, com uma densidade de equilíbrio n_0 . Consideremos três forças dominantes atuando nos íons:

- Força de Lorentz exercida pelo campo eletromagnético: $\mathbf{F}_l = e [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}/c]$, onde e é a carga fundamental do elétron e \mathbf{v} é velocidade do íon. Para fixar uma notação, supomos íons monovalentes positivos aqui, mas nossos resultados também valem para carga negativa.
- Força exercida pelo fluido, proporcional ao gradiente de pressão: $\mathbf{F}_p = -\nabla p/n$, onde n é a densidade volumar de íons (número de íons por volume) e p é a pressão.
- Força de arrasto viscoso: $\mathbf{F}_a = -\nu m \mathbf{v}$, onde ν é o coeficiente de arrasto viscoso e m a massa do íon.

Para encontrar a equação de movimento, consideramos a derivada convectiva do campo de velocidade $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, tomando a derivada total em relação ao tempo

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}. \quad (2.29)$$

Desta forma, a equação de movimento pode ser escrita como

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nu \mathbf{v} = \frac{e}{m} [\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B}/c)] - \frac{\nabla p}{nm}. \quad (2.30)$$

À temperatura constante, a pressão do fluido é função somente de n . Assim, podemos escrever, para o último termo da 2.30,

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right) \nabla n. \quad (2.31)$$

Estamos interessados em pequenas perturbações em torno do equilíbrio. Assim, vamos linearizar a equação 2.30, escrevendo

$$n = n_0 + n_1, \quad (2.32)$$

$$p = p_0 + p_1, \quad (2.33)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1. \quad (2.35)$$

onde as grandezas com índice zero correspondem a situação de equilíbrio, enquanto as de índice unitário representam as pequenas flutuações em torno do equilíbrio.

Partindo da eq. 2.30 e usando a 2.31, obtemos para a ordem zero e a ordem um, respectivamente,

$$n_0 e \mathbf{E}_0 - \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 \nabla n_0 = 0, \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nu \mathbf{v} = \frac{e}{m} \mathbf{E}_1 - \frac{1}{n_0 m} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 \nabla n_1 + \frac{\nabla n_0}{n_0 m} \left[\frac{1}{n_0} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2} \right)_0 \right] n_1. \quad (2.37)$$

Na eq. 2.37, tomamos $\mathbf{B}_0 = 0$, já que o fluido em equilíbrio ($\mathbf{v} = \mathbf{0}$) não gera campo magnético. Vamos supor que a densidade de equilíbrio é uniforme, $\nabla n_0 = 0$, o que implica, pela equação 2.36, que $\mathbf{E}_0 = 0$. Supondo que a densidade iônica é suficientemente baixa, iremos aproximar $(\partial p / \partial n)_0$ por $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura da solução.

Para re-escrever a equação de movimento em termos da densidade de carga $\rho = ne$ e da densidade de corrente elétrica $\mathbf{J} = nev$, multiplicamos a equação 2.37 por ne . Além

desta multiplicação, é conveniente passarmos para o espaço de frequências, tomando a transformada de Fourier da equação 2.37:

$$(-i\omega + \nu)\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) + \omega_p^2 \lambda_D^2 \nabla \rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega_p^2 \varepsilon(\omega)}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.38)$$

Nesta equação acima, introduzimos dois parâmetros importantes do modelo hidrodinâmico: a frequência de plasma

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_0 e^2}{m\varepsilon}} \quad (2.39)$$

e o comprimento de blindagem de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T \varepsilon}{4\pi n_0 e^2}}.$$

A constante dielétrica $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ representa o efeito da polarização das moléculas (neutras) do fluido. A contribuição (não-local) dos íons em solução será discutida ao longo desta seção. Note que omitimos o índice unitário na equação 2.38 uma vez que as grandezas \mathbf{E} , \mathbf{J} e ρ se anulam na condição de equilíbrio,

Usando as equações de Poisson

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\rho(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\omega)}, \quad (2.40)$$

e a equação da continuidade no espaço das frequências

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \rho(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.41)$$

podemos eliminar \mathbf{J} e \mathbf{E} tomando a divergência de ambos os lados da equação 2.38:

$$(\omega^2 + i\nu - \omega_p^2) \rho(\mathbf{r}, \omega) + \omega_p^2 \lambda_D^2 \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (2.42)$$

Assim, o modelo hidrodinâmico nos proporciona a equação diferencial 2.42 para a densidade de cargas ρ da solução eletrolítica, que será analisada em detalhe no próximo capítulo, onde derivaremos a dependência espacial dos modos de superfície para uma interface plana.

Na parte final desta seção, vamos obter expressões explícitas para a contribuição iônica à resposta eletromagnética do meio. Como já antecipamos na seção anterior, esta resposta é não-local no espaço (dispersão espacial), devido à mobilidade dos íons. Assim, é necessário tomar a transformada de Fourier espacial para trabalhar no espaço recíproco. A equação da continuidade se escreve

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \omega \rho(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.43)$$

Usando a equação 2.43 acima, podemos eliminar a densidade de carga ρ da equação 2.38:

$$(-i\omega + \nu) \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) - \omega_p^2 \lambda_D^2 \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega} \right) \mathbf{k} = \left(\frac{\varepsilon(\omega) \omega_p^2}{4\pi} \right) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.44)$$

É conveniente decompor a densidade de corrente e o campo elétrico em suas componentes longitudinais \mathbf{J}_ℓ e \mathbf{E}_ℓ , paralelas ao vetor \mathbf{k} , e transversas \mathbf{J}_t e \mathbf{E}_t , perpendiculares a \mathbf{k} . A partir da equação 2.44, obtemos

$$\frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{J}_\ell(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-\varepsilon \omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu) - \omega_p^2 \lambda_D^2 k^2} \mathbf{E}_\ell(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.45)$$

$$\frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{J}_t(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-\varepsilon \omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \mathbf{E}_t(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.46)$$

Como é usual [31], podemos incorporar a densidade de corrente \mathbf{J} na definição do deslocamento elétrico \mathbf{D} :

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) \equiv \left[\varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (2.47)$$

Assim, o deslocamento elétrico \mathbf{D} definido acima inclui não apenas a contribuição da polarização do meio, proporcional a $\varepsilon - 1$, mas também a contribuição da corrente iônica. Podemos decompor a 2.47 em componentes longitudinal e transversa e definir as constantes dielétricas efetivas $\hat{\varepsilon}_\ell(\mathbf{k}, \omega)$ e $\hat{\varepsilon}_t(\mathbf{k}, \omega)$ correspondentes:

$$\mathbf{D}_\ell(\mathbf{k}, \omega) = \hat{\varepsilon}_\ell(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}_\ell(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.48)$$

$$\mathbf{D}_t(\mathbf{k}, \omega) = \hat{\varepsilon}_t(\omega) \mathbf{E}_t(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.49)$$

Combinando a 2.46 com a 2.47, obtemos a constante dielétrica transversa:

$$\hat{\epsilon}_t(\omega) = \epsilon \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \right]. \quad (2.50)$$

Analogamente, combinando a 2.45 com a 2.47, obtemos a constante dielétrica longitudinal

$$\hat{\epsilon}_\ell(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu) - \omega_p^2 \lambda_D^2 k^2} \right], \quad (2.51)$$

que depende explicitamente da variável de Fourier espacial \mathbf{k} , o que caracteriza o efeito de dispersão espacial discutido na seção anterior. De acordo com a equação 2.51 acima, esta dependência envolve o comprimento de Debye λ_D , que representa a escala de comprimento característica da não-localidade espacial associada à presença de íons em solução. Devido à isotropia espacial, $\hat{\epsilon}_\ell$ depende apenas do módulo do vetor \mathbf{k} .

No próximo capítulo, vamos restringir a nossa atenção ao caso não retardado, que corresponde a tomar o limite $c \rightarrow \infty$. Neste limite as equações de Maxwell para o campo elétrico se escrevem, no espaço recíproco,

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\rho(\mathbf{k}, \omega)}{\epsilon(\omega)}, \quad (2.52)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad (2.53)$$

$$(2.54)$$

Assim, o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ é puramente longitudinal neste limite, estando portando sujeito à não-localidade descrita pela equação 2.51. Para este tipo de situação física, o potencial elétrico Φ fornece uma representação mais enxuta, permitindo encontrar os modos longitudinais ω_j de forma mais simples, conforme será detalhado no próximo capítulo.

Capítulo 3

Modos longitudinais e a interação dispersiva

3.1 Modos normais: estrutura geral

Como descrito na figura 2.1, nosso sistema é constituído de três meios dielétricos que podem ou não conter íons. Os materiais nas extremidades são semi-infinitos e o material que está entre as interfaces tem largura ℓ . Desta forma, denotamos o potencial eletrostático na região $z < 0$ (dentro do dielétrico da esquerda) por $\Phi_e(z)$, na região $0 < z < \ell$ por Φ_m e na região $z > d$ por Φ_d .

Para encontrarmos os modos normais do campo eletromagnético sobreviventes para uma dada configuração (os íons podem estar em qualquer um dos três meios, ou até em mais de um deles) devemos resolver as equações para o potencial. Se o meio não contém íons, ele satisfaz a equação de Laplace

$$\nabla^2\Phi = 0; \tag{3.1}$$

caso contrário, utilizamos a equação de Poisson (2.42), que repetimos aqui por conveniência

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}; \tag{3.2}$$

com a densidade de carga ρ obtida através do modelo hidrodinâmico.

Além disso, devemos impor as condições de contorno apropriadas ao problema. Primeiramente, segue diretamente das equações de Maxwell que o potencial deve ser contínuo nas interfaces. Desta forma,

$$\Phi_e \Big|_{z=0} = \Phi_m \Big|_{z=0} \quad ; \quad \Phi_m \Big|_{z=\ell} = \Phi_d \Big|_{z=\ell} . \quad (3.3)$$

Além disso, nós suporemos nesta dissertação que os íons não podem se acumular nas interfaces. Desta forma, concluimos [2] que a componente normal do vetor deslocamento \mathbf{D} deve ser contínua donde

$$\begin{aligned} \varepsilon_e \frac{\partial \Phi_e}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_m}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_m}{\partial z} \Big|_{z=\ell} &= \varepsilon_d \frac{\partial \Phi_d}{\partial z} \Big|_{z=\ell} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Por fim, supomos que os íons não possam penetrar nos dielétricos, donde

$$J_z \Big|_{z=0} = J_z \Big|_{z=\ell} = 0 . \quad (3.5)$$

De posse destas condições de contorno e do modelo hidrodinâmico desenvolvido no capítulo anterior, podemos obter o potencial eletrostático em nosso problema. No total temos um conjunto de 6 equações para o potencial para esses três meios, duas para cada meio, considerando a possibilidade dele conter ou não íons. Em nosso problema, com interfaces planas, retemos a simetria por translação espacial ao longo de x, y bem como a simetria por translação temporal. Desta forma, buscamos modos normais com a dependência

$$\Phi = \Phi(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.6)$$

$$\rho = \rho(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.7)$$

nas quais \mathbf{k}_{\parallel} é um vetor paralelo ao plano \mathcal{XY} .

Para determinarmos as funções $\Phi(z)$ quando existem íons no material, devemos encontrar $\rho(z)$ usando as relações demonstradas no capítulo anterior. Substituindo a equação 3.7 na equação 2.42 obtemos

$$(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2 - \omega_p^2\lambda_D^2k_{\parallel}^2)\rho(z) + \omega_p^2\lambda_D^2\frac{\partial^2\rho(z)}{\partial z^2} = 0, \quad (3.8)$$

na qual utilizamos a equação

$$\nabla^2\rho = -k_x^2\rho(z)e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - k_y^2\rho(z)e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \frac{\partial^2\rho(z)}{\partial z^2}e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (3.9)$$

que pode ser imediatamente verificada a partir de 3.7. A solução geral da equação 3.8 é dada por

$$\rho(z) = (Ae^{sz} + Be^{-sz}), \quad (3.10)$$

onde

$$s^2 = k_{\parallel}^2 - \frac{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)}{\omega_p^2\lambda_D^2}. \quad (3.11)$$

Podemos obter o potencial diretamente a partir de ρ ao empregarmos a equação de Poisson

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}. \quad (3.12)$$

Substituindo as equações (3.6)-(3.7) na equação anterior (utilizando a expressão 3.9 e seu análogo para Φ) obtemos

$$\frac{\partial^2\Phi(z)}{\partial z^2} - k_{\parallel}^2\Phi(z) = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon}. \quad (3.13)$$

É conveniente separar a solução acima em uma solução homogênea e uma particular,

$$\Phi = \Phi_H + \Phi_P, \quad (3.14)$$

na qual Φ_H constitui a solução geral da equação

$$\frac{\partial^2\Phi_H(z)}{\partial z^2} - k_{\parallel}^2\Phi_H(z) = 0, \quad (3.15)$$

enquanto Φ_P é uma solução particular da equação 3.13. A solução homogênea pode ser imediatamente obtida a partir da equação 3.23 e é dada por

$$\Phi_H = Ce^{k_{\parallel}z} + De^{-k_{\parallel}z}. \quad (3.16)$$

Para encontrarmos a solução particular convém escrever a equação (3.8) na forma

$$\frac{\partial^2 \rho(z)}{\partial z^2} - k_{\parallel}^2 \rho(z) = -\frac{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)}{\omega_p^2 \lambda_D^2} \rho(z), \quad (3.17)$$

Comparando entre si as equações 3.17 e 3.13 vemos que uma solução particular é dada por

$$\Phi_P(z) = \frac{\omega_p^2 \lambda_D^2}{\varepsilon(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)} \rho(z) \quad (3.18)$$

Combinando as equações anteriores e empregando a equação (3.10) obtemos

$$\Phi(z) = \frac{\omega_p^2 \lambda_D^2}{\varepsilon_0(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)} (Ae^{sz} + Be^{-sz}) + (Ce^{k_{\parallel}z} + De^{-k_{\parallel}z}) \quad (3.19)$$

Para ter significado físico, o potencial não pode divergir em $z \rightarrow -\infty$ e $z \rightarrow +\infty$, dessa forma, dependendo do lado em que se encontra o material sem íons, alguns coeficientes devem ser nulos. Então, iremos aplicar a equação 3.19 em cada meio. Tomando $\text{Re}(s) > 0$, temos que no meio à esquerda, o potencial é a solução da equação de Poisson que decai exponencialmente para $z \rightarrow -\infty$ ($B_e = D_e = 0$)

$$\Phi_e(z) = \frac{\omega_{pe}^2 \lambda_{De}^2}{\varepsilon_e(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pe}^2)} A_e e^{s_e z} + C_e e^{k_{\parallel}z}. \quad (3.20)$$

No meio entre as placas temos (são mantidos os quatro coeficientes):

$$\Phi_m(z) = \frac{\omega_{pm}^2 \lambda_{Dm}^2}{\varepsilon_m(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)} (A_m e^{s_m z} + B_m e^{-k_{\parallel}z}) + (C_m e^{k_{\parallel}z} + D_m e^{-k_{\parallel}z}); \quad (3.21)$$

e no meio à direita, o potencial é a solução da equação de Poisson que decai exponencialmente para $z \rightarrow \infty$ ($A_d = C_d = 0$):

$$\Phi_d(z) = \frac{\omega_{pd}^2 \lambda_{Dd}^2}{\varepsilon_d(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pd}^2)} B_d e^{-s_d z} + D_d e^{-k_{\parallel}z}. \quad (3.22)$$

Para os meios dielétricos onde não existem íons, o potencial $\phi(z)$ é obtido a partir da equação de Laplace

$$\frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} - k_{\parallel}^2 \Phi(z) = 0, \quad (3.23)$$

cuja a solução é

$$\Phi(z) = C e^{k_{\parallel} z} + D e^{-k_{\parallel} z}. \quad (3.24)$$

Assim como no caso anterior o potencial não pode divergir em $z \rightarrow -\infty$ e $z \rightarrow +\infty$. Obtemos, então, no meio esquerdo ($D_e = 0$):

$$\Phi_e(z) = C_e e^{k_{\parallel} z}. \quad (3.25)$$

No meio entre os planos semi-infinitos, temos

$$\Phi_m(z) = C_m e^{k_{\parallel} z} + D_m e^{-k_{\parallel} z}. \quad (3.26)$$

No meio à direita, a expressão é

$$\Phi_d(z) = D_d e^{-k_{\parallel} z}. \quad (3.27)$$

Na próxima etapa, encontramos a densidade de corrente J_z para aplicarmos a condição de contorno 3.5. Para isso, usamos a equação 2.38 para obter

$$(-i\omega + \nu) J_z + \omega_p^2 \lambda_D^2 \frac{\partial \rho(z)}{\partial z} = (\omega_p^2 \varepsilon_0) E_z. \quad (3.28)$$

Podemos obter o campo elétrico pela equação

$$E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}. \quad (3.29)$$

De posse das equações 3.29 e 3.19, obtemos o campo elétrico de forma generalizada (por isso não tem subíndice):

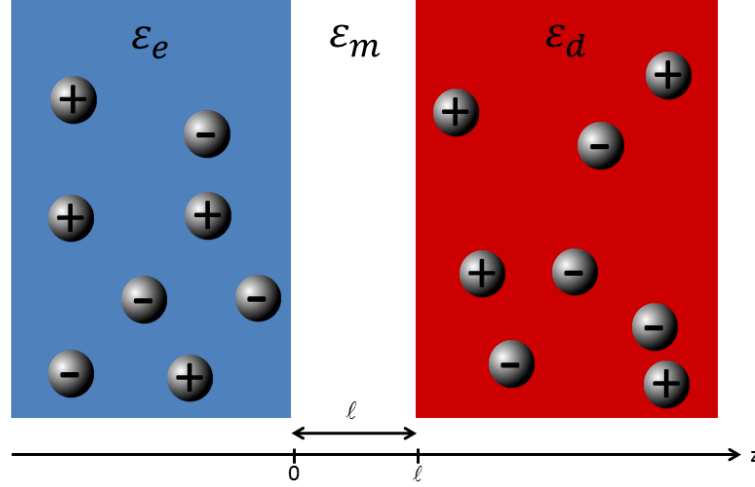


Figura 3.1: Meio dielétrico entre eletrólitos com interfaces planas. Orientamos os eixos de forma a termos as interfaces do eletrólito em $z = 0$ e $z = \ell$.

$$E_z = - \left[\frac{\omega_p^2 \lambda_D^2}{\varepsilon_0 (\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)} s (Ae^{sz} - Be^{-sz}) + k_{\parallel} (Ce^{k_{\parallel}z} - De^{-k_{\parallel}z}) \right] \quad (3.30)$$

Combinando este resultado com a equação 3.28, encontramos a densidade de corrente também generalizada:

$$J_z = \left(\frac{i}{\omega + i\nu} \right) \left\{ \left(\frac{-\omega_p^2 \lambda_D^2 (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)} \right) s (Ae^{sz} - B^{-sz}) - \omega_p^2 \varepsilon_0 k_{\parallel}^2 (Ce^{k_{\parallel}z} - De^{-k_{\parallel}z}) \right\} \quad (3.31)$$

Agora que temos posse de todas as equações necessárias para aplicarmos as condições de contorno, iremos escolher quais serão as configurações que iremos usar.

3.2 Modos normais via condições de contorno

Nessa etapa, analisamos separadamente duas configurações distintas.

1º caso: Essa configuração é o caso mais simples onde temos duas regiões semi-infinitas de eletrólito (fluido com íons) separados por uma placa de dielétrico sólido de largura ℓ (sem íons). A figura 3.1 representa esse caso que foi resolvido na referência [32].

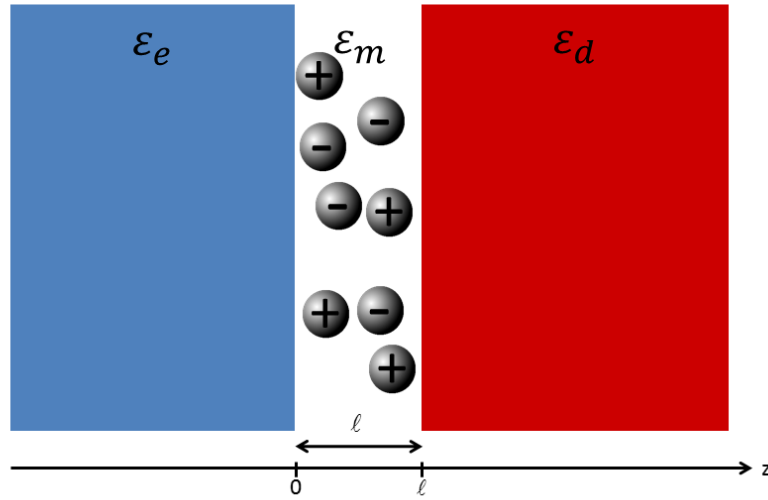


Figura 3.2: Eletrólito de interfaces planas entre dois meios dielétricos. Orientamos os eixos de forma a termos as interfaces do eletrólito em $z = 0$ e $z = \ell$.

2º caso: Nessa configuração temos dois meios dielétricos sólidos semi-infinitos (sem íons) separados por um eletrólito (fluido com íons) de largura ℓ . Essa é a de maior interesse experimental, já que a configuração do sistema nos experimentos que estão sendo realizados no laboratório de pinças óticas é similar a essa. Além disso, os cálculos apresentados a seguir, até onde sabemos, são originais. A figura 3.2 representa esse caso.

Encontramos diferentes funções $\mathcal{D}(\omega)$ para cada caso. Lembramos aqui que $\mathcal{D}(\omega)$ é a função cujos zeros coincidem com as frequências dos modos normais do sistema. Por meio do teorema do argumento, podemos obter a energia livre de interação uma vez determinada a função $\mathcal{D}(\omega)$, como vimos no capítulo 2. Essa função depende da configuração e dos materiais que constituem os meios. Iniciamos pelo 1º caso.

3.2.1 Duas regiões semi-infinitas de eletrólito separadas por uma placa dielétrica

Nesse caso o potencial elétrico no meio à esquerda $\Phi_e(z)$ é dado pela equação 3.20, no meio entre as placas $\Phi_m(z)$ é dado pela equação 3.26 e no meio à direita $\Phi_d(z)$ pela equação 3.22.

Para usarmos a condição de contorno 3.5 iremos, agora, calcular a densidade de corrente no meio à esquerda J_{ez} e no meio à direita J_{dz} e impor que são nulas nas interfaces $z = 0$ e $z = \ell$, respectivamente. Gostaria de enfatizar que no meio entre os planos semi-infinitos a densidade de corrente J_{mz} é nula.

Como discutido para o potencial, tomamos $B_e = D_e = 0$ na equação 3.58 para obtermos a densidade de corrente no meio à esquerda:

$$J_{ez} = \left(\frac{i}{\omega + i\nu} \right) \left\{ \left(\frac{-\omega_{pe}^2 \lambda_{De}^2 (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pe}^2)} \right) s_e A_e e^{s_e z} - \omega_p^2 \varepsilon_e k_{\parallel}^2 C_e e^{k_{\parallel} z} \right\} \quad (3.32)$$

Já para densidade de corrente no meio à direita, tomamos $A_d = C_d = 0$.

$$J_{dz} = \left(\frac{i}{\omega + i\nu} \right) \left\{ \left(\frac{\omega_{pd}^2 \lambda_{Dd}^2 (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pd}^2)} \right) s_d B_d^{-s_d z} + \omega_{pd}^2 \varepsilon_d k_{\parallel}^2 D_d e^{-k_{\parallel} z} \right\} \quad (3.33)$$

Nesse momento impomos que $J_z = 0$ em $z = 0$ e $z = \ell$ e encontramos duas relações entre os coeficientes, uma para cada interface.

I)Analisando a interface esquerda-meio ($z = 0$), encontramos a relação entre os coeficientes C_e e A_e a partir da equação 3.33:

$$C_e = - \left(\frac{s_e}{k_{\parallel} \varepsilon_e} \right) \left[\frac{\lambda_{De}^2 + (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pe}^2)} \right] A_e, \quad (3.34)$$

onde

$$s_e^2 = k_{\parallel}^2 - \frac{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pe}^2)}{\omega_{pe}^2 \lambda_{De}^2}. \quad (3.35)$$

Combinando as equações 3.20 e 3.34 podemos escrever o potencial no meio esquerdo em termos de um único coeficiente:

$$\Phi_e = C_e \left[\left(\frac{-k_{\parallel} \omega_{pe}^2}{s_e (\omega^2 + i\nu\omega)} \right) e^{s_e z} + e^{k_{\parallel} z} \right] = C_e (\gamma_e e^{s_e z} + e^{k_{\parallel} z}), \quad (3.36)$$

onde

$$\gamma_e = \frac{-k_{\parallel}^2 \omega_{pe}^2}{s_e (\omega^2 + i\nu\omega)} \quad (3.37)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$), encontramos a relação entre os coeficientes D_d e B_d :

$$D_d = - \left(\frac{s_d}{k_{\parallel} \varepsilon_d} \right) \left[\frac{\lambda_{Dd}^2 + (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pd}^2)} \right] B_d e^{-s_d \ell} e^{k_{\parallel} \ell}, \quad (3.38)$$

onde

$$s_d^2 = k_{\parallel}^2 - \frac{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pd}^2)}{\omega_{pd}^2 \lambda_{Dd}^2}. \quad (3.39)$$

Utilizando as equações 3.22 e 3.38, podemos escrever o potencial no material do lado direito em termos de um único coeficiente:

$$\Phi_d = D_d [\gamma_d e^{-s_d(z-\ell)} e^{-k_{\parallel} \ell} + e^{-k_{\parallel} z}], \quad (3.40)$$

onde

$$\gamma_d = \frac{-k_{\parallel} \omega_{pd}^2}{s_d (\omega^2 + i\nu\omega)}. \quad (3.41)$$

Para simplificar os cálculos, redefinimos $D_d e^{-k_{\parallel} \ell} \rightarrow D_d$

$$\Phi_d(z) = D_d [\gamma_d e^{-s_d(z-\ell)} + e^{-k_{\parallel}(z-\ell)}] \quad (3.42)$$

Em seguida, usamos a condição de contorno 3.3 (continuidade do potencial) para obter relações adicionais entre os coeficientes:

I) Analisando a interface esquerda-meio ($z=0$), encontramos a relação

$$C_e(\gamma_e + 1) = (C_m + D_m). \quad (3.43)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$), encontramos a relação

$$(C_m e^{k_{\parallel} \ell} + D_m e^{-k_{\parallel} \ell}) = D_d (\gamma_d + 1). \quad (3.44)$$

Como última condição de contorno, usamos a condição 3.4 :

I) Analisando a interface esquerda-meio ($z=0$) encontramos a relação

$$\varepsilon_e C_e (s_e \gamma_e + k_{\parallel}) = \varepsilon_m k_{\parallel} (C_m - D_m) \quad (3.45)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$) encontramos a relação

$$\varepsilon_m k_{\parallel} (C_m e^{k_{\parallel} \ell} - D_m e^{-k_{\parallel} \ell}) = -\varepsilon_d D_d (s_d \gamma_d + k_{\parallel}) \quad (3.46)$$

Assim temos um sistema com quatro equações, que escrevemos na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} -(\gamma_e + 1) & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -(\gamma_2 + 1) & e^{k_{\parallel} \ell} & e^{-k_{\parallel} \ell} \\ -\varepsilon_e (S_e \gamma_e + k_{\parallel}) & 0 & \varepsilon_m k_{\parallel} & -\varepsilon_m k_{\parallel} \\ 0 & \varepsilon_d (S_d \gamma_d + k_{\parallel}) & \varepsilon_m k_{\parallel} e^{k_{\parallel} \ell} & -\varepsilon_m k_{\parallel} e^{-k_{\parallel} \ell} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_e \\ D_d \\ C_m \\ D_m \end{pmatrix} = 0 \quad (3.47)$$

Para esse sistema ter solução não-trivial, o determinante da matriz quadrada na equação 3.47 deve ser nulo, fornecendo a condição

$$1 - \Delta_{em} \Delta_{dm} e^{-2k_{\parallel} \ell} = 0, \quad (3.48)$$

onde

$$\Delta_{im} = \frac{[\varepsilon_i (k_{\parallel} + \gamma_i s_i) - k_{\parallel} \varepsilon_m (1 + \gamma_i)]}{[\varepsilon_i (k_{\parallel} + \gamma_i s_i) + k_{\parallel} \varepsilon_m (1 + \gamma_i)]} \quad (3.49)$$

com o índice i podendo representar um dentre os dois meios extremos: $i = e, d$. A condição que define um dado modo normal é justamente a existência de solução não trivial para o problema homogêneo definido pela 3.47. Portanto, a equação 3.48 fixa os valores das frequências dos modos normais ω_j ¹. Assim a função \mathcal{D}_ω formada vale

$$\mathcal{D}(\omega) = 1 - \Delta_{em}\Delta_{dm}e^{-2k_{\parallel}\ell}. \quad (3.50)$$

Então, podemos encontrar a energia livre de Helmholtz usando as equações 2.14 e 2.15. Além disso, como visto na seção 2.2, é necessária a substituição da frequência da forma $\omega_n = i\xi_n = 2\pi ikTn/\hbar$, de modo que

$$\mathcal{F}(l, T) = \frac{kT}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} k_{\parallel} \ln[1 - \Delta_{em}(i\xi_n)\Delta_{dm}(i\xi_n)] e^{-2k_{\parallel}\ell} dk_{\parallel} \quad (3.51)$$

Iremos, agora, examinar esse resultado no limite de baixa frequência $\omega \rightarrow 0$ e comparar a resposta com o resultado obtido por Parsegian [33] que realiza todo o cálculo apenas considerando $\omega = 0$.

Para frequências pequenas, γ_e e γ_d se tornam muito grandes, então, a relação de dispersão (equação 3.50) se torna

$$\mathcal{D}(\omega) = 1 - \left[\frac{(\varepsilon_e s_e - k_{\parallel} \varepsilon_m)}{(\varepsilon_e s_e + k_{\parallel} \varepsilon_m)} \right] \left[\frac{(\varepsilon_d s_d - k_{\parallel} \varepsilon_m)}{(\varepsilon_d s_d + k_{\parallel} \varepsilon_m)} \right] e^{-2sl}, \quad (3.52)$$

onde s fica da forma

$$s_i^2 = k_{\parallel}^2 + \lambda_{Di}^{-2}. \quad (3.53)$$

De posse desse resultado, podemos ainda analisar o limite no qual os três meios não possuem íons, que é obtido fazendo o comprimento de Debye λ_{De} e λ_{Dd} muito grandes

¹ Devido ao termo $i\nu\omega$, associado a viscosidade, a condição 3.47 pode gerar soluções complexas para os modos normais, o que tecnicamente não é um modo normal do sistema. Para os fins dessa dissertação, no entanto, podemos simplesmente considerar o fator ν tão pequeno o suficiente de modo que a parte imaginária dos modos normais seja desprezível.

($\lambda_{De} \rightarrow \infty$ e $\lambda_{Dd} \rightarrow \infty$). Nesse caso, encontramos $s_i^2 = k_{\parallel}^2$ e o resultado final coincide com a fórmula de Lifshitz no regime não retardado [25]:

$$\mathcal{D}(\omega) = 1 - \left[\frac{(\varepsilon_e k_{\parallel} - k_{\parallel} \varepsilon_m)}{(\varepsilon_e k_{\parallel} + k_{\parallel} \varepsilon_m)} \right] \left[\frac{(\varepsilon_d k_{\parallel} - k_{\parallel} \varepsilon_m)}{(\varepsilon_d k_{\parallel} + k_{\parallel} \varepsilon_m)} \right] e^{-2k_{\parallel} \ell}. \quad (3.54)$$

3.2.2 Dois meios dielétricos semi-infinitos separados por um eletrólito

Nesse caso o potencial no meio à esquerda Φ_e é dado pela equação 3.25, no meio entre as interfaces Φ_m é dado pela equação 3.21 e no meio à direita Φ_e pela equação 3.27. Para facilitar os cálculos, redefinimos algumas constantes de forma que $C_e \rightarrow \frac{\lambda_d^2}{\varepsilon_0} C_e$, $D_d \rightarrow e^{-k_{\parallel} \ell} \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} D_d$, $C_m \rightarrow \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} C_m$ e $D_m \rightarrow \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} D_m$. Substituindo essas novas constantes nos potenciais temos que

$$\Phi_e = \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} C_e e^{k_{\parallel} z}, \quad (3.55)$$

$$\Phi_d = \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} D_d e^{-k_{\parallel} (z - \ell)}, \quad (3.56)$$

$$\Phi_m = \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} \left[\frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_p^2)} (A_m e^{s_m z} + B_m e^{-s_m z}) + (C_m e^{k_{\parallel} z} + D_m e^{-k_{\parallel} z}) \right]. \quad (3.57)$$

Como feito no caso anterior, para usarmos a condição de contorno 3.5 iremos, agora, calcular a densidade de corrente. Nessa configuração teremos corrente apenas no meio entre as interfaces e devemos impor que ela é nula nas interfaces $z = 0$ e $z = \ell$. Usando a equação 3.58 e as novas constantes, obtemos a densidade de corrente.

$$J_{zm} = \left(\frac{i}{\omega + i\nu} \right) \left\{ \left(\frac{-\omega_p^2 \lambda_{Dm}^2 (\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)} \right) s_m (A_m e^{s_m z} - B_m^{-s_m z}) + \right. \\ \left. -\omega_{pm}^2 \varepsilon_m k_{\parallel}^2 (C_m e^{k_{\parallel} z} - D_m e^{-k_{\parallel} z}) \right\} \quad (3.58)$$

Nesse momento impomos que $J_z = 0$ em $z = 0$ e $z = \ell$ e encontramos duas relações entre os quatro coeficientes.

I) Analisando a interface esquerda-meio ($z = 0$),

$$\frac{(\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)} s_m (A_m - B_m) - k_{\parallel} (C_m - D_m) = 0. \quad (3.59)$$

Para simplificar, podemos escrever essa relação como

$$\alpha s_m (A_m - B_m) + k_{\parallel} (C_m - D_m) = 0, \quad (3.60)$$

onde

$$\alpha = \frac{(\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)}. \quad (3.61)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$),

$$\alpha s_m (A_m e^{s_m \ell} - B_m e^{-s_m \ell}) + k_{\parallel} (C_m e^{k_{\parallel} \ell} - D_m e^{-k_{\parallel} \ell}) = 0. \quad (3.62)$$

Em seguida, usamos a condição de contorno 3.3 (continuidade do potencial) para obter relações adicionais entre os coeficientes:

I) Analisando a interface esquerda-meio ($z = 0$), encontramos a relação

$$-C_e + \alpha\beta A_m + \alpha\beta B_m + C_m + D_m = 0, \quad (3.63)$$

onde

$$\beta = \frac{\omega_{pm}^2}{(\omega^2 + i\nu\omega)} \quad (3.64)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$), encontramos a relação

$$-D_d + \alpha\beta A_m e^{s_m \ell} + \alpha\beta B_m e^{-s_m \ell} + C_m e^{k_{\parallel} \ell} + D_m e^{-k_{\parallel} \ell} = 0. \quad (3.65)$$

Como última condição de contorno, usamos a condição 3.4:

I) Analisando a interface esquerdo-meio ($z=0$)

$$\varepsilon_e k_{\parallel} C_e - \varepsilon_m \beta \alpha s_m (A_m - B_m) - \varepsilon_m k_{\parallel} (C_m - B_m) = 0 \quad (3.66)$$

II) Analisando a interface meio-direita ($z = \ell$)

$$\varepsilon_d k_{\parallel} D_d + \varepsilon_m \beta \alpha s_m (A_m e^{s_m \ell} - B_m e^{-s_m \ell}) + \varepsilon_d k_{\parallel} (C_m e^{k_{\parallel} \ell} - D_m e^{-k_{\parallel} \ell}) = 0 \quad (3.67)$$

É conveniente combinar os resultados obtidos pela condição de contorno 3.4 com a condição 3.5. Fizemos primeiramente a combinação das duas relações obtidas em $z = 0$ e encontramos

$$-C_e = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_e} (-1 + \beta) (C_m - D_m). \quad (3.68)$$

Em seguida, combinamos as relações encontradas em $z = \ell$ e obtemos

$$-D_d = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} (1 - \beta) (C_m e^{k_{\parallel} \ell} - D_m e^{-k_{\parallel} \ell}). \quad (3.69)$$

Também foi apropriado combinar os resultados obtidos acima nas equações 3.68 e 3.69 com as relações da condição de contorno 3.3. Dessa forma, encontramos as relações

$$\alpha\beta A_m + \alpha\beta B_m + \left(1 - \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_e}\right) C_m + \left(1 + \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_e}\right) D_m = 0 \quad (3.70)$$

e

$$\alpha\beta A_m e^{s_m \ell} + \alpha\beta B_m e^{-s_m \ell} + \left(1 + \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_d}\right) C_m e^{k_{\parallel} \ell} + \left(1 - \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_d}\right) D_m e^{-k_{\parallel} \ell} = 0, \quad (3.71)$$

onde

$$\varepsilon_D = 1 - \beta \quad (3.72)$$

Nesse momento, temos quatro equações envolvendo os quatro coeficientes do meio entre as interfaces (A_m , B_m , C_m e D_m), são elas as equações 3.60, 3.62, 3.70 e 3.71. Dessa forma, temos um sistema que escrevemos na forma matricial abaixo:

$$\begin{pmatrix} \alpha s_m & -\alpha s_m & k_{\parallel} & -k_{\parallel} \\ \alpha\beta & \alpha\beta & \left(1 - \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_e}\right) & \left(1 + \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_e}\right) \\ \alpha s_m e^{s_m \ell} & -\alpha s_m e^{-s_m \ell} & k_{\parallel} e^{k_{\parallel} \ell} & -k_{\parallel} e^{-k_{\parallel} \ell} \\ \alpha\beta e^{s_m \ell} & -\alpha\beta e^{-s_m \ell} & \left(1 + \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_d}\right) e^{k_{\parallel} \ell} & \left(1 - \frac{\varepsilon_m \varepsilon_D}{\varepsilon_d}\right) e^{-k_{\parallel} \ell} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_m \\ B_m \\ C_m \\ D_m \end{pmatrix} = 0 \quad (3.73)$$

Novamente, para esse sistema ter solução não trivial, o determinante da matriz quadrada na equação 3.73 deve ser nulo, fornecendo a função $\mathcal{D}(w)$:

$$\mathcal{D}(w) = 1 - \frac{1}{5} \left(\frac{\varepsilon_e \varepsilon_d s_m}{-\varepsilon_e \varepsilon_d \beta + s_m \varepsilon_e \varepsilon_m \varepsilon_D + \beta \varepsilon_d \varepsilon_m \varepsilon_D s_m + \varepsilon_e \varepsilon_d s_m} \right) e^{-\ell(s_m - k_{\parallel})} - \frac{s_m}{5\beta} \left(\frac{\varepsilon_e \varepsilon_d \beta - \varepsilon_e \varepsilon_d s_m + \beta \varepsilon_d \varepsilon_m \varepsilon_D - s_m \varepsilon_e \varepsilon_m \varepsilon_D}{-\varepsilon_e \varepsilon_d \beta + s_m \varepsilon_e \varepsilon_m \varepsilon_D + \beta \varepsilon_d \varepsilon_m \varepsilon_D s_m + \varepsilon_e \varepsilon_d s_m} \right) e^{-2\ell(s_m - k_{\parallel})} \quad (3.74)$$

De posse dessa função, o teorema do argumento nos possibilita obter a energia livre e por consequência a força de interação entre os meios. Nesse caso podemos observar que a

função $\mathcal{D}(\omega)$ possui exponenciais que incluem não somente s_m , como também, k_{\parallel} , o que é um resultado inusitado. Estamos trabalhando para verificar se é possível reescrever essa função de modo que possamos fazer uma comparação com a literatura.

A contribuição dominante vem da zero-ésima frequência de Matsubara, sendo assim, calculamos a função $\mathcal{D}(\omega)$ no limite de baixas frequências como forma de analisar nosso resultado e obter uma melhor compreensão. Nesse caso, pode se mostrar que o determinante se simplifica para

$$[(k_{\parallel}\epsilon_e - s_m\epsilon_3)(k_{\parallel}\epsilon_2 - s_m\epsilon_3)e^{-s_m\ell} - (k_{\parallel}\epsilon_2 + s_m\epsilon_3)(k_{\parallel}\epsilon_e + s_m\epsilon_3)e^{s_m\ell}] \cdot [e^{k_{\parallel}\ell} - e^{-k_{\parallel}\ell}] = m, \quad (3.75)$$

onde

$$s_m = \sqrt{k_{\parallel}^2 + \frac{1}{\lambda_{Dm}^2}}$$

ou, fatorando alguns termos que não se anulam nunca,

$$\left[1 - \frac{k_{\parallel}\epsilon_e - s_m\epsilon_m}{k_{\parallel}\epsilon_d + s_m\epsilon_m} \frac{k_{\parallel}\epsilon_d - s_m\epsilon_m}{k_{\parallel}\epsilon_e + s_m\epsilon_m} e^{-2s_m\ell} \right] \cdot [1 - e^{-2q\ell}] = 0. \quad (3.76)$$

A expressão acima sugere fortemente a interpretação de que temos dois tipos de modos nesse problema: os que “zeram” o primeiro fator, que chamaremos provisoriamente modos tipo I

$$D_I(\omega) = 1 - \underbrace{\left(\frac{k_{\parallel}\epsilon_e - s_m\epsilon_m}{k_{\parallel}\epsilon_e + s_m\epsilon_m} \right)}_{\Delta_{em}} \underbrace{\left(\frac{k_{\parallel}\epsilon_d - s_m\epsilon_m}{q\epsilon_d + s_m\epsilon_m} \right)}_{\Delta_{dm}} e^{-2s_m\ell} = 0 \quad (3.77)$$

e os que “zeram” o segundo fator, que são os modos tipo II

$$D_{II}(\omega) = [1 - e^{-2k_{\parallel}\ell}] = 0. \quad (3.78)$$

Os primeiros modos são conhecidos da física de coloides [33], mas os últimos são inusitados. Com essa simplificação, esperamos conseguir, mais facilmente, inspecionar esse resultado.

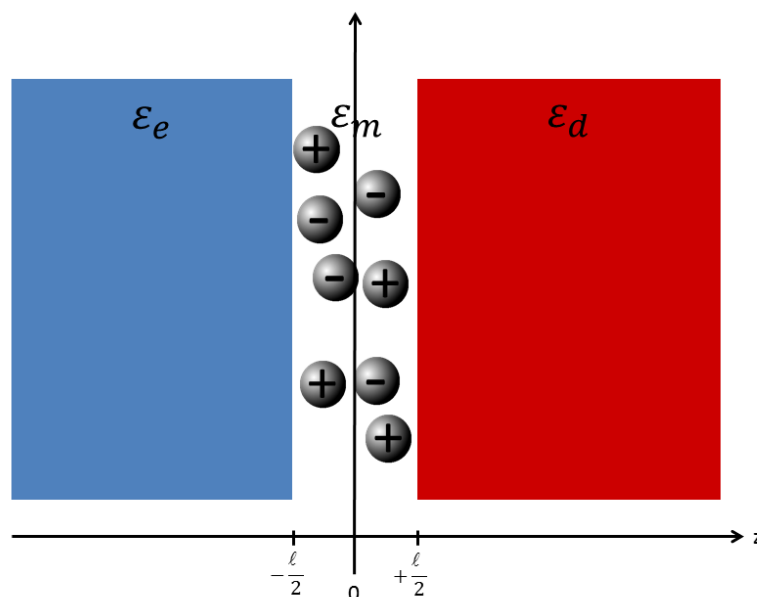


Figura 3.3: Eletrólito de interfaces planas entre dois meios dielétricos. Orientamos os eixos de forma a termos as interfaces do eletrólito em $z = -\frac{\ell}{2}$ e $z = +\frac{\ell}{2}$.

3.2.3 Dois meios dielétricos semi-infinitos idênticos separados por um eletrólito (Caso com simetria)

Nesse momento reconsideramos o segundo caso mas considerando idênticos os meios na extremidades e colocando a origem ($z = 0$) na metade do material que está entre as interfaces, como mostra a figura . Realizamos esse cálculo com o intuito de usar a simetria do problema para obter resultados que pudessem facilitar a sua análise e compreensão. Devido essa simetria, os coeficientes C_e e D_e são iguais, portanto, os definimos como $C_e = D_e = d$, o mesmo vale para os coeficientes A_m e B_m e os coeficientes C_m e D_m , portanto, escrevemos que $A_m = B_m = a$ e $C_m = D_m = b$. Além disso, multiplicamos os potenciais pela exponencial $e^{+\frac{\ell}{2}}$. Também temos que as permissividades ε_e e ε_d são iguais, portanto $\varepsilon_e = \varepsilon_d = \varepsilon$. Podemos escrever os potenciais com paridade par ou ímpar, escrevemos ambas as paridades na mesma equação.

Usando os novos coeficientes nas equações 3.25, 3.21 e 3.27 encontramos

$$\Phi_e = \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} d e^{k_{\parallel}(z+\frac{l}{2})}, \quad (3.79)$$

$$\Phi_d = \pm \frac{\lambda_D^2}{\varepsilon_0} d e^{-k_{\parallel}(z-\frac{l}{2})} \quad (3.80)$$

e

$$\Phi_m = \frac{\lambda_{Dm}^2}{\varepsilon_m} \left[\frac{\omega_{pm}^2}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)} a \left(e^{s_m(z+\frac{l}{2})} \pm e^{-s_m(z-\frac{l}{2})} \right) + b \left(e^{k_{\parallel}(z+\frac{l}{2})} \pm e^{-k_{\parallel}(z-\frac{l}{2})} \right) \right] \quad (3.81)$$

Reescrevemos a equação 3.58 usando os coeficientes a e b e encontramos

$$J_z = \left(\frac{i}{\omega + i\nu} \right) \left(\frac{\lambda_{Dm}^2}{\varepsilon_m} \right) \left[\frac{-\omega_{pm}^2(\omega^2 + i\nu\omega)}{(\omega^2 + i\nu\omega - \omega_{pm}^2)} \varepsilon_m s_m a (1 \mp e^{s_m \ell}) - \omega_{pm}^2 \varepsilon_m k_{\parallel} b (1 \mp e^{k_{\parallel} \ell}) \right] \quad (3.82)$$

Usando a condição 3.5 encontramos a mesma relação para ambas as interfaces, temos

$$\alpha s_m (1 \mp e^{s_m \ell}) a + k_{\parallel} (1 \mp e^{k_{\parallel} \ell}) b = 0. \quad (3.83)$$

De posse da condição 3.4 também obtemos uma única relação

$$-\varepsilon k_{\parallel} d + \varepsilon_m \alpha \beta s_m (1 \mp e^{-s_m \ell}) a + \varepsilon_m k_{\parallel} (1 \mp e^{k_{\parallel} \ell}) b = 0. \quad (3.84)$$

Usando a condição 3.3 encontramos

$$-d + \alpha \beta (1 \mp e^{-s_m \ell}) a + (1 \mp e^{k_{\parallel} \ell}) b = 0. \quad (3.85)$$

Nesse caso, temos um sistema com três equações para cada paridade, portanto, podemos escrevê-las como duas matrizes (3x3).

Para as relações de paridade par temos que

$$\begin{pmatrix} -1 & \alpha\beta(1 + e^{s_m l}) & (1 + e^{k_{\parallel} l}) \\ -\varepsilon k_{\parallel} & \varepsilon_m \alpha \beta s_m (1 - e^{s_m l}) & \varepsilon_m k_{\parallel} (1 - e^{k_{\parallel} l}) \\ 0 & \alpha s_m (1 - e^{s_m l}) & k_{\parallel} (1 - e^{k_{\parallel} l}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad (3.86)$$

E como relação de dispersão obtemos

$$\mathcal{D}^+(w) = \varepsilon_m \alpha s_m (1 - \beta) (1 - e^{s_m l} - e^{k_{\parallel} l} + e^{l(s_m + k_{\parallel})}) - \varepsilon \alpha s_m (1 - e^{s_m l} + e^{k_{\parallel} l} - e^{l(s_m + k_{\parallel})}) \quad (3.87)$$

$$\varepsilon k_{\parallel} \alpha \beta (1 + e^{s_m l} - e^{k_{\parallel} l} - e^{l(s_m + k_{\parallel})})$$

Para as relações de paridade ímpar, temos

$$\begin{pmatrix} -1 & \alpha\beta(1 - e^{s_m l}) & (1 - e^{k_{\parallel} l}) \\ -\varepsilon k_{\parallel} & \varepsilon_m \alpha \beta s_m (1 + e^{s_m l}) & \varepsilon_m k_{\parallel} (1 + e^{k_{\parallel} l}) \\ 0 & \alpha s_m (1 + e^{s_m l}) & k_{\parallel} (1 + e^{k_{\parallel} l}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad (3.88)$$

O que resulta em

$$\mathcal{D}^-(w) = \varepsilon_m \alpha s_m (1 - \beta) (1 + e^{s_m l} + e^{k_{\parallel} l} + e^{l(s_m + k_{\parallel})}) + \quad (3.89)$$

$$-\varepsilon \alpha s_m (1 + e^{s_m l} - e^{k_{\parallel} l} - e^{l(s_m + k_{\parallel})}) \varepsilon k_{\parallel} \alpha \beta (1 - e^{s_m l} + e^{k_{\parallel} l} - e^{l(s_m + k_{\parallel})}).$$

A partir do resultado anterior, temos como condição de existência dos modos normais que todas as duas funções $\mathcal{D}^+(w)$ e $\mathcal{D}^-(w)$ sejam nulas, logo, a condição que define um dado modo normal é que a multiplicação dessas funções seja nula, logo,

$$\mathcal{D}(w) = \mathcal{D}^+(w) \mathcal{D}^-(w). \quad (3.90)$$

Novamente, encontramos uma expressão de análise não trivial, com isso, para simplificarmos o caso, fizemos a análise considerando a frequência de maior contribuição, que é

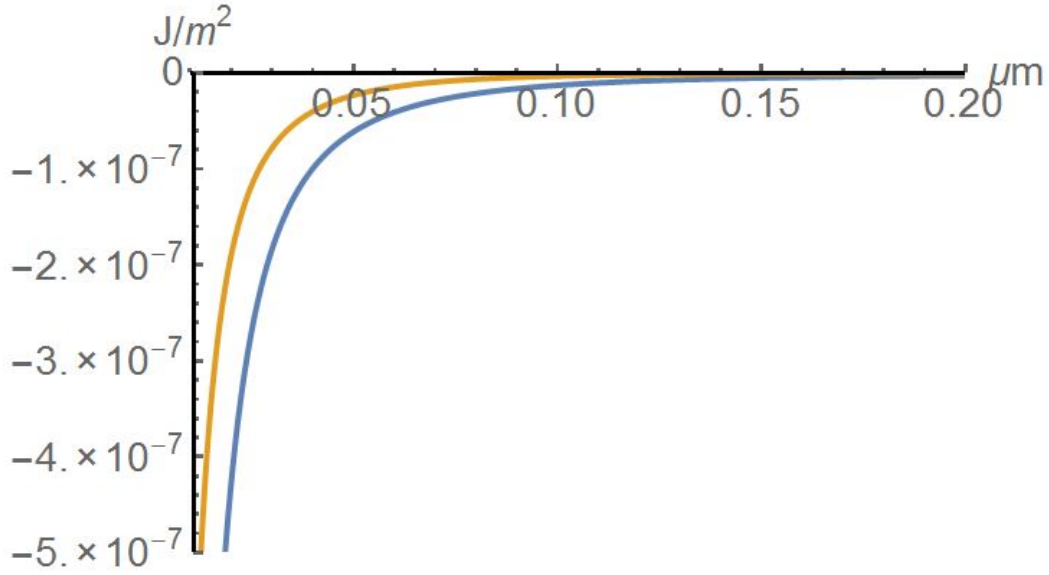


Figura 3.4: Comparação entre a energia livre incluindo o termo do tipo II (azul) com a energia sem esse termo (laranja).

a frequência zero. Sendo assim, encontramos que

$$\mathcal{D}(\omega) = \left[1 - \left(\frac{k_{\parallel} \epsilon_e - s_m \epsilon_m}{k_{\parallel} \epsilon_d + s_m \epsilon_m} \right)^2 e^{-2s_m \ell} \right] (1 - e^{-2\ell k_{\parallel}}). \quad (3.91)$$

De posse do resultado obtido, encontramos a energia livre de Helmholtz usando as equações 2.14 e 2.15. Plotamos o gráfico 3.4 e comparamos a energia incluindo o termo do tipo II (azul) com a energia sem esse termo (laranja). Podemos observar que a força aumenta com a inclusão do termo do tipo II pois ele não tem blindagem.

Capítulo 4

Conclusão e trabalhos futuros

Nessa dissertação obtivemos a energia de interação entre dielétricos separados por um meio eletrolítico em função da distância entre eles, em um regime quase-estático na situação para a qual a frequência zero de Matsubara é dominante. Encontramos como resultado o aparecimento de um termo que envolve os modos normais do tipo II, fazendo com que nossos resultados difiram bastante do resultado encontrado na literatura no qual o material entre os meios é local espacialmente. Tal diferença é esperada fisicamente e estamos atualmente tentando interpretar e analisar os casos limites do resultado por nós encontrado nesta dissertação. Podemos observar pelo gráfico que as presenças desses modos adicionais aumentam a energia de interação e conseqüentemente a força. Isso nos parece razoável, considerando que esse termo não tem blindagem, pois não depende do comprimento de Debye e por conseqüência da concentração de íons no fluido. Ao considerarmos a contribuição de todas as frequências, obtivemos a função \mathcal{D} , que é uma função essencial para os nossos cálculos pois nos possibilitou usar o teorema do argumento e obter a energia livre para o caso de frequência zero. É uma das perspectivas desta dissertação estender o resultado para o caso geral em que todas as frequências estão presentes. Para obter nossos resultados fizemos uso do modelo hidrodinâmico que considera não apenas a não localidade temporal como também a não localidade espacial do sistema. Conforme discutimos na dissertação é fundamental que nosso modelo seja capaz de lidar com não localidade espacial já que a presença de íons imersos no eletrólito produz de fato uma

resposta não local do material. Em particular, estivemos interessados no efeito que estes íons têm sobre a força dispersiva. O movimento dos íons tem como efeito uma blindagem da força dispersiva. Estamos atualmente investigando como se dá tal blindagem. Esperamos, em especial, que ela seja tão mais relevante conforme menores sejam as frequências, devido ao tempo de resposta dos íons. Pormenorizar esta análise é uma das perspectivas desta dissertação. Por fim, gostaríamos de ressaltar que este arcabouço teórico que apresentamos nesta dissertação é apenas um passo na direção de entendermos melhor um aspecto fundamental, a saber, como se dá a interação dispersiva em um sistema de um eletrólito colocado entre meios dielétricos. Este é o aparato experimental presente atualmente no laboratório de pinças óticas da UFRJ e um conhecimento detalhado das forças dispersivas neste sistema é fundamental para que consigamos realizar os experimentos comentados na introdução desta dissertação.

Referências Bibliográficas

- [1] Fritz London. Zur theorie und systematik der molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, 63(3-4):245–279, 1930. 1
- [2] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1999. 2, 6, 27
- [3] C Cohen-Tannoudji-B Diu-F. Laloe, quantum mechanics, vol. i, ii, 2005. 2
- [4] EJW Verwey. Theory of the stability of lyophobic colloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 51(3):631–636, 1947. 2
- [5] HBG Casimir and D Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Physical Review*, 73(4):360, 1948. 3
- [6] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg. Photons and atoms: Introduction to quantum electrodynamics (wiley professional). 1997. 3
- [7] David Parker Craig and Thiru Thirunamachandran. *Molecular quantum electrodynamics: an introduction to radiation-molecule interactions*. Courier Corporation, 1984. 3
- [8] Kellar Autumn, Metin Sitti, Yiching A Liang, Anne M Peattie, Wendy R Hansen, Simon Sponberg, Thomas W Kenny, Ronald Fearing, Jacob N Israelachvili, and Robert J Full. Evidence for van der waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(19):12252–12256, 2002. 4

- [9] Haeshin Lee, Bruce P Lee, and Phillip B Messersmith. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature*, 448(7151):338–341, 2007. 4
- [10] Steve K Lamoreaux. Casimir forces: Still surprising after 60 years. *Phys. Today*, 60(2):40–45, 2007. 4
- [11] Stephan Herminghaus, Karin Jacobs, Klaus Mecke, Jörg Bischof, Andreas Fery, Mohammed Ibn-Elhaj, and Stefan Schlagowski. Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films. *Science*, 282(5390):916–919, 1998. 4
- [12] Ralf Seemann, Stephan Herminghaus, and Karin Jacobs. Dewetting patterns and molecular forces: A reconciliation. *Physical Review Letters*, 86(24):5534, 2001. 4
- [13] Benjamin Stadtmüller, Caroline Henneke, Serguei Soubatch, F Stefan Tautz, and Christian Kumpf. Tailoring metal–organic hybrid interfaces: heteromolecular structures with varying stoichiometry on ag (111). *New journal of physics*, 17(2):023046, 2015. 4
- [14] Taner Esat, Thorsten Deilmann, Benedikt Lechtenberg, Christian Wagner, Peter Krüger, Ruslan Temirov, Frithjof B. Anders, Michael Rohlfing, and F. Stefan Tautz. Transferring spin into an extended π orbital of a large molecule. *Phys. Rev. B*, 91:144415, Apr 2015. 4
- [15] Reinaldo de Melo e Souza, WJM Kort-Kamp, FSS da Rosa, and C Farina. The influence of a surface on the interaction between two atoms. 5
- [16] Ephraim Shahmoon, Igor Mazets, and Gershon Kurizki. Giant vacuum forces via transmission lines. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(29):10485–10490, 2014. 5
- [17] Christian Wagner, Norman Fournier, Victor G Ruiz, Chen Li, Klaus Müllen, Michael Rohlfing, Alexandre Tkatchenko, Ruslan Temirov, and F Stefan Tautz. Non-

- additivity of molecule-surface van der waals potentials from force measurements. *Nature communications*, 5, 2014. 5
- [18] John F Dobson. Beyond pairwise additivity in london dispersion interactions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(18):1157–1161, 2014. 5
- [19] Jens Antony and Stefan Grimme. Density functional theory including dispersion corrections for intermolecular interactions in a large benchmark set of biologically relevant molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(45):5287–5293, 2006. 5
- [20] Alexandre Tkatchenko and Matthias Scheffler. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, 102(7):073005, 2009. 5
- [21] Takeshi Sato and Hiromi Nakai. Density functional method including weak interactions: dispersion coefficients based on the local response approximation. *The Journal of chemical physics*, 131(22):224104, 2009. 5
- [22] Giuseppe Bimonte, Thorsten Emig, and Mehran Kardar. Material dependence of casimir forces: Gradient expansion beyond proximity. *Applied Physics Letters*, 100(7):074110, 2012. 6
- [23] Peter W Milonni. *The quantum vacuum: an introduction to quantum electrodynamics*. Academic press, 2013. 6, 14
- [24] Thomas Gerard Philbin. Casimir effect from macroscopic quantum electrodynamics. *New Journal of Physics*, 13(6):063026, 2011. 7
- [25] EM Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solids. 1956. 7, 37
- [26] Igor Ekhiel’evich Dzyaloshinskii, EM Lifshitz, and Lev Petrovich Pitaevskii. General theory of van der waals’forces. *Physics-Uspeski*, 4(2):153–176, 1961. 8

- [27] James Ward Brown, Ruel Vance Churchill, and Martin Lapidus. *Complex variables and applications*, volume 7. McGraw-Hill New York, 1996. 14
- [28] Bo E Sernelius. *Surface modes in physics*. John Wiley & Sons, 2011. 17
- [29] David Jeffrey Griffiths and Reed College. *Introduction to electrodynamics*, volume 3. prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1999. 18
- [30] Herch Moyses Nussenzveig. Causality and dispersion relations. 1972. 20
- [31] Lev Davidovich Landau, JS Bell, MJ Kearsley, LP Pitaevskii, EM Lifshitz, and JB Sykes. *Electrodynamics of continuous media*, volume 8. elsevier, 1984. 24
- [32] B Davies and BW Ninham. Van der waals forces in electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 56(12):5797–5801, 1972. 31
- [33] V Adrian Parsegian. *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press, 2005. 36, 41