Universidade de São Paulo
Instituto de Física

DISSIPACÃO E RUÍDO DE DIPOLOS MAGNÉTICOS
COLETIVAMENTE ACOPLADOS A UM
CIRCUITO RESSONANTE

Alencar José de Faria

Orientador: Prof. Dr. Humberto de Menezes França

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto de Menezes França (IFUSP)
Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani (IFUSP)
Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas (IFUSP)
Prof. Dr. Antonio Vidiella Barranco (IFGW - UNICAMP)
Prof. Dr. Kaled Dechoum (IF - UFF)

Tese de doutorado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo
para a obtenção do título
de Doutor em Ciências.

São Paulo
2008

Resumo

Estudamos o amortecimento radiativo e o ruído de spins de um material magnético acoplado a um circuito ressonante. O amortecimento radiativo em ressonância magnética é um fenômeno de dissipação, na qual a magnetização preparada após um pulso de Rabi sofre um decaimento até seu estado de equilíbrio. O material magnético perde energia através do seu acoplamento com o circuito ressonante, que deve estar sintonizado na frequência de Larmor dos spins do material. Apesar deste fenômeno ter sido estudado há vários anos, nenhuma descrição quântica completa lhe foi dada. Apresentamos um modelo hamiltoniano quântico que descreve o amortecimento radiativo. Para isto usamos o método de equações de Langevin quânticas. Mostramos que além do amortecimento radiativo do material magnético, se o circuito está em um estado inicial coerente, a magnetização adquire um movimento complicado não-trivial. Usando as mesmas equações de Langevin, estudamos a influência da amostra no ruído do circuito ressonante. Calculamos a densidade espectral da corrente no caso em que todo o sistema está em equilíbrio térmico. Pudemos verificar a eficácia do método comparando-o com estudos anteriores. Além disso, estudamos as alterações do ruído do circuito quando uma tensão oscilante externa é aplicada. Nesta situação surgem dois outros picos laterais ao pico central do espectro de absorção da amostra magnética. Isso leva a três depressões no espectro da corrente do circuito. Este efeito deve-se à separação dupla dos estados de energia dos spins. Comentamos sobre a analogia deste fenômeno com a fluorescência ressonante observada na Óptica Quântica.

Abstract

We study the radiation damping and the spin noise of a magnetic material coupled with a resonant circuit. Radiation damping in magnetic resonance is a dissipation phenomenon, where magnetization prepared after a Rabi pulse decays toward its equilibrium state. The magnetic sample loses its energy by the coupling with resonant circuit, that must be tuned in Larmor frequency of the sample spins. Even though this phenomenon had been studied many years ago, no full quantum description was done. We present a quantum Hamiltonian model, that explains the radiation damping. We use quantum Langevin equation method for this task. Beyond radiation damping, we show the magnetization acquires an unusual intricate motion, if the circuit initial state is coherent. Using the same Langevin equation, we study the sample influence on the resonant circuit noise. We calculate the current spectral density in the case of thermal equilibrium of whole system. We can verify the method effectiveness, comparing former papers. Moreover we study modifications in the circuit noise, if an external oscillating tension is applied. In this situation, other two peaks emerge in the central peak sidebands of the sample absorption spectrum. It leads to appear three dips in circuit current spectrum. This effect is due to the splitting of the spin energy states. We comment about the analogy between this phenomenon and the resonance fluorescence in Quantum Optics.

Dedicatória

Dedico esta tese à minha mãe Maria Ivete e ao meu falecido pai José Araripe, que sempre me acompanharam na minha jornada.

Não está o homem condenado a trabalhos forçados aqui na terra? Não são seus dias os de um mercenário? Como o escravo suspira pela sombra, como o mercenário espera o salário, assim tive por herança meses de decepção, e couberam-me noites de pesar. Quando me deito, penso: “Quando virá o dia?” Ao me levantar: “Quando chegará a noite?” E pensamentos loucos invadem-me até ao crepúsculo.

Jó 7,1-4

Agradecimentos

A primeira pessoa a quem devo agradecer é a minha querida Magali. A sua companhia e o seu afeto são os tesouros que fazem valer a pena qualquer esforço.

Devo agradecer ao Prof. Humberto França pelo apoio e confiança no meu trabalho, além da liberdade para pesquisar e do estímulo a novas idéias. Sou muito grato ao Prof. Said Rabbani por nos ter introduzido ao tema da ressonância magnética e pela sua ajuda na realização desta tese. Agradeço também à Profa. Coraci Malta pela colaboração em diversos momentos.

Agradeço a minha mãe pelos motivos óbvios e por me sustentar. Devo lembrar da ajuda dos meus irmãos André e Araripe e dos meus primos Artur e Alex, além de todos os meus tios e primos próximos.

Os amigos que estiveram próximos ao longo deste período no IFUSP também contribuíram para que eu terminasse esta etapa, entre eles devo citar Márcio Cornélio, Nelson Yokomizo, Gustavo Rojas, Antonio Bloise, Ciro, Péricles, Armando, Cássius, Leo, Rodrigo Cuzinato, Pedro Pompéia, Masayuki, Milton, Marcelo Pires, Marco Antônio, Ivan, Bruno, André Sardão, Fernanda Pinheiro, João Luis, Sérgio, Rodrigo Fresneda, Mário, Thiago, Carlos, Leonardo, Fábio, Roni, Gerson, Parra, Rodrigo Sponchiado, Ronaldo, Dimas, Maurício Trota, Flávio (Agro) e muitos outros a quem peço desculpas pelo esquecimento.

Os amigos do meu bairro e alguns quase parentes também foram muito importantes para que eu tivesse ânimo nesta empreitada. Agradeço a Aldeniz Júnior, Arthur Guimarães, Augusto Catota, Bárbara, Cecília de Faria, Elison Matioli, Everton, Fábio, Fernando Costa, Fernando Demerov, Filipe, Flávia, Flávio, Joyce, Juliana, Keko Pivato Júnior, Liana Kohn, Luana Pivato, Michel, Renato Pivato, Ricardo Kohn, Roseli e Vivian.

Muito obrigado às secretárias do Departamento de Física Matemática, Amélia, Simone e Elizabeth e ao pessoal de informática João e Sybele.

Esta tese teve o suporte financeiro da FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Sumário

1	Introdução	1
2	Dinâmica básica da ressonância magnética	5
2.1	Dipolos magnéticos em campos magnéticos simples	5
2.1.1	Tratamento clássico	6
2.1.2	Tratamento quântico	10
2.2	Dinâmica da amostra magnética com relaxação	15
2.2.1	Equações de Bloch	16
2.2.2	Descrição microscópica da relaxação	19
2.3	Dinâmica da amostra magnética com amortecimento radiativo	22
3	Método de Langevin	30
3.1	Equação estocástica clássica	30
3.1.1	Circuito elétrico	30
3.1.2	Teorema Flutuação-Dissipação	33
3.2	Equação quântica	34
3.2.1	Modelo hamiltoniano	34
3.2.2	Comparação com o caso clássico	38
4	Amortecimento radiativo revisto	40
4.1	Spins acoplados a um circuito dissipativo	40
4.2	A dinâmica dissipativa	47
4.3	Dinâmica oscilante amortecida	53
5	Ruído de spins	62
5.1	Ruído em equilíbrio térmico	63
5.2	Ruído produzido por uma tensão elétrica externa	69
6	Conclusão e Perspectivas	79

7	Apêndices	82
7.1	Aproximação de onda girante	82
7.2	Aproximação markoviana	83
7.3	Estados de Dicke e médias de produtos de operadores de spin	86
7.4	Solução da equação de Riccati generalizada	88
7.5	Médias estacionárias de corrente, de spin e de ruído da seção 5.2 . . .	91
7.6	A função de correlação $\Phi_{Ix}(t) = \langle I(t_0)J_x(t_0 + t) \rangle$	96
7.7	Cálculo do espectro da corrente da seção 5.2	100
	Referências Bibliográficas	104

Capítulo 1

Introdução

Os fenômenos de dissipação sempre foram de importância central no campo de estudos da ressonância magnética. Os processos de relaxação longitudinal e transversal da magnetização de um material são os processos dissipativos e de perda de coerência mais conhecidos em ressonância magnética. Tais processos de relaxações levam a um decaimento exponencial das componentes da magnetização e foram primeiramente descritos quantitativamente por Bloch em seu estudo fundamental [1]. Um outro tipo de dissipação, conhecido como amortecimento radiativo, foi estudado em um trabalho pioneiro por Bloembergen e Pound [2] e medido experimentalmente por Szöke [3], mas só há alguns anos se deu maior atenção a este fenômeno. O amortecimento radiativo ocorre quando um circuito ressonante acoplado a um material magnético está em sintonia com sua frequência de Larmor. Este processo dissipativo possui um caráter distinto das relaxações magnéticas, sendo talvez o mais destacado o comportamento coerente que mantém constante o módulo da magnetização. Apesar de tantos anos após a sua descoberta, ainda não existe uma descrição de primeiros princípios completamente quântica sobre o amortecimento radiativo. Há alguns anos especulou-se sobre a necessidade de uma descrição quântica [4, 5, 6, 7], até que uma primeira descrição baseada em uma equação mestra fenomenológica foi feita [8]. No entanto este estudo não encontrou nenhum outro resultado diferente dos já conhecidos.

Embora não se tenha procurado por novas descrições quânticas do amortecimento radiativo, surgiram estudos nos quais encontraram novas soluções das equações clássicas do amortecimento radiativo. Nestes trabalhos usou-se o método de projeção estereográfica da magnetização para se estudar a resposta do material magnético com amortecimento radiativo a diferentes configurações de pulsos magnéticos apli-

cados [9, 10, 11, 12].

Nesta tese de doutoramento vamos apresentar uma descrição quântica do amortecimento radiativo, partindo de um modelo hamiltoniano dos spins do material magnético acoplados a um circuito ressonante e dissipativo. Usamos o método das equações de Langevin quânticas e recorreremos ao método de projeção estereográfica para obter a evolução temporal da magnetização. Mostramos que, além de nosso modelo descrever o amortecimento radiativo, também encontramos uma dinâmica mais complicada dependendo das condições do circuito ressonante.

Acompanhando os fenômenos dissipativos, sempre se pode esperar a presença de flutuações aleatórias decorrente da interação do sistema de interesse com o ambiente a sua volta. No caso estacionário e em equilíbrio térmico a relação entre dissipação e interação com o ambiente é estabelecida pelo teorema flutuação-dissipação. Com relação a um material magnético e um circuito acoplados não é diferente. Como foi previsto e medido experimentalmente por Sleator, Hahn, Hilbert e Clarke [13, 14], um ruído proveniente dos spins do material magnético altera a corrente flutuante do circuito ressonante. A origem do ruído no circuito provém tanto do seu acoplamento com o ambiente por meio de sua resistência elétrica, como do ruído gerado nos spins do material devido a sua interação com a rede material que o constitui e gera os processos de relaxação. Recentemente o fenômeno de ruído de spins foi usado para obter imagens em ressonância magnética nuclear [15], mostrando grandes perspectivas nesta técnica e a necessidade de aprofundamento no tema.

A partir do mesmo método que desenvolvemos para estudar a evolução temporal da magnetização com amortecimento radiativo, estudamos também o ruído de spins. Mostramos que o ruído de spins necessariamente está associado à relaxação transversal da amostra magnética, o que reproduz os resultados obtidos por Sleator, Hahn, Hilbert e Clarke [13, 14]. Confirmada a eficácia do nosso método para estudar o ruído em equilíbrio térmico, investigamos o caso em que o sistema é constantemente excitado por uma tensão oscilante externa. Deduzimos que, além de uma resposta linear e coerente ao sinal aplicado, uma contribuição incoerente é notada no ruído do circuito. Esta contribuição produz alterações nas flutuações de corrente do circuito caracterizado pela supressão do seu ruído de Nyquist em torno de três frequências centradas na frequência de Larmor da amostra. Um fenômeno assemelhado a este que encontramos é visto na Óptica Quântica e é conhecido por fluorescência ressonante [16, 17].

A fluorescência ressonante é o fenômeno de emissão de luz por um conjunto de átomos forçados por um campo externo oscilante (um feixe de laser) cuja frequên-

cia é igual à frequência de transição de estado atômica. O espectro da luz emitida possui uma parte incoerente caracterizada por três picos centrados na frequência do campo aplicado. A existência dos três picos da luz emitida deve-se a um desdobramento dos estados atômicos provocado pelo campo externo, efeito este conhecido como separação Stark dinâmica [18]. No caso apresentado nesta tese, por sua vez, a amostra magnética é acoplada a um circuito ressonante submetido a uma tensão externa aplicada. Esta tensão externa leva o circuito a produzir um campo magnético oscilante sobre a amostra, que segue a uma interação de Zeeman. Os spins da amostra submetidos a esta interação sofrem o desdobramento dos seus estados de energia, possibilitando a absorção do ruído do circuito pela amostra magnética, representada por um espectro de três picos.

Como é apontado por Hanh [19], o amortecimento radiativo e o ruído de spins estão conectados, assim como existe uma correspondência entre o campo da ressonância magnética e a Óptica Quântica, embora esta última relação não seja perfeita. Por este ponto de vista, podemos dizer que o amortecimento radiativo é um fenômeno de emissão espontânea coletiva e o ruído de spin é análogo a emissão espontânea de átomos em uma cavidade eletromagnética.

Esta tese de doutoramento está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2 introduzimos alguns conceitos básicos sobre ressonância magnética. Inicialmente mostramos alguns fenômenos básicos de dipolos magnéticos sob a ação de campos magnéticos constantes e oscilantes. Na seção seguinte apresentamos a dinâmica básica da magnetização de um material levando em conta os efeitos de relaxação. Terminamos o capítulo apresentando a dinâmica da magnetização no caso do amortecimento radiativo.

No capítulo 3 apresentamos o método das equações de Langevin para descrever sistemas físicos abertos, isto é, em contato com um reservatório térmico. Descrevemos o método na sua versão clássica e quântica. Discutimos depois sobre as similaridades e diferenças dos dois formalismos.

Os capítulos 2 e 3 introduzem apenas o problema físico e o método de resolução que utilizamos. Para as pessoas que já estão familiarizados com estes tópicos, pode-se seguir diretamente para o capítulo 4, no qual passamos a apresentar os desenvolvimentos originais desta tese. No capítulo 4 descrevemos nosso modelo do sistema de spins acoplados ao circuito ressonante, que está acoplado a um reservatório térmico. Mostramos que a partir do nosso modelo é possível deduzir o fenômeno de amortecimento radiativo, além de mostrar um movimento da magnetização mais complicado.

No capítulo 5 utilizamos nosso método para explicar o ruído de spins no caso de equilíbrio térmico. Estudamos o ruído dos spins quando o sistema é perturbado por uma tensão externa aplicada no circuito. Mostramos como este ruído altera a corrente flutuante do circuito e comentamos sobre a sua analogia com a fluorescência ressonante. Passamos, enfim, às conclusões desta tese e perspectivas de estudos futuros.

Capítulo 2

Dinâmica básica da ressonância magnética

Inicialmente vamos apresentar alguns aspectos básicos da ressonância magnética, de maneira que possamos introduzir a notação usada nesta tese e contextualizar os fenômenos relacionados aos desenvolvimentos originais apresentados nos capítulos 4 e 5. Aqui vamos chamar de amostra magnética uma substância composta por partículas com momentos de dipolos magnéticos idênticos. As partículas magnéticas de interesse estão distribuídas de forma aleatória e homogênea, isto é, a densidade média de partículas é a mesma em toda a substância. Além disso, as partículas interagem muito fracamente umas com as outras, assim não levamos em conta interações diretas das partículas entre si. No entanto as interações de cada partícula com o ambiente a sua volta, o que inclui o próprio material que compõe a amostra, serão consideradas como a interação com um banho térmico de infinitos graus de liberdade que chamaremos de rede material. Duas excelentes exposições sobre os fenômenos de ressonância magnética são encontradas nos livros de Slichter [20] e Abragam [21].

2.1 Dipolos magnéticos em campos magnéticos simples

O primeiro problema acerca do movimento de partículas magnéticas de uma amostra magnética é o caso do movimento de dipolos magnéticos livres em campos magnéticos constantes e oscilantes. Vamos inicialmente estudar este sistema classicamente e depois quanticamente.

2.1.1 Tratamento clássico

De acordo com o Eletromagnetismo Clássico [22], o torque $\vec{\mathcal{T}}$ sofrido por uma partícula com momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ sob a ação de um campo magnético $\vec{H}$ é

$$\vec{\mathcal{T}} = \frac{d\vec{\mathcal{L}}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}, \quad (2.1)$$

tal que a partícula tem um momento angular $\vec{\mathcal{L}}$ paralelo ao momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, de modo que é possível estabelecer a relação

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\mathcal{L}}, \quad (2.2)$$

na qual γ é a razão giromagnética da partícula. A razão giromagnética depende da estrutura interna da partícula em questão. No caso da ressonância magnética nuclear, γ depende da estrutura de spins interna do núcleo atômico em estudo. Já no caso da ressonância paramagnética do elétron, γ depende dos momentos angulares orbitais e de spin e seus acoplamentos. Nesta tese não nos preocuparemos com tais problemas.

Primeiramente vamos considerar que o campo magnético $\vec{H}$ é um campo constante aplicado,

$$\vec{H}(t) = H_0 \hat{z}. \quad (2.3)$$

Dado um sistema de coordenadas x-y-z, podemos escrever o dipolo magnético como

$$\vec{\mu} = \mu_0 (\sin(\theta) \cos(\phi) \hat{x} + \sin(\theta) \sin(\phi) \hat{y} + \cos(\theta) \hat{z}), \quad (2.4)$$

tal que θ é o ângulo de $\vec{\mu}$ com relação ao eixo z e ϕ é o ângulo com relação ao eixo x da projeção de $\vec{\mu}$ no plano x - y . Com as expressões (2.3) e (2.4) e as equações (2.1) e (2.2) podemos montar um sistema de equações cujas soluções são

$$\mu_x(t) = \mu_0 \sin(\theta_0) \cos(\phi_0 - \omega_0 t), \quad (2.5)$$

$$\mu_y(t) = \mu_0 \sin(\theta_0) \sin(\phi_0 - \omega_0 t) \quad (2.6)$$

e

$$\mu_z = \mu_0 \cos(\theta_0), \quad (2.7)$$

tais que μ_0 é o módulo do dipolo magnético elementar da partícula, θ_0 e ϕ_0 são os ângulos em (2.4) no instante inicial $t = 0$ e

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (2.8)$$

é a frequência angular do movimento de precessão realizado pela partícula em torno da direção do campo magnético aplicado, conhecida como frequência de Larmor.

Assim descrevemos completamente o movimento de precessão de uma única partícula em um campo magnético constante. No entanto estamos interessados em uma amostra magnética composta por um número macroscópico (da ordem do número de Avogadro) de partículas. Para entendermos o comportamento da amostra magnética do ponto de vista macroscópico, devemos somar o movimento de todas as partículas, seguindo alguma propriedade estatística. Neste primeiro exemplo vamos considerar que a amostra imersa no campo magnético está em equilíbrio térmico. Como pelo Eletromagnetismo Clássico a hamiltoniana do sistema é

$$\mathcal{H}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -H_0 \mu_0 \cos(\theta), \quad (2.9)$$

o movimento médio das partículas, de acordo com a Mecânica Estatística, deve ser calculado por [23]

$$\langle \vec{\mu} \rangle_{\text{thermal}} = \frac{\int d\Omega_{\mu} \vec{\mu} e^{H_0 \mu_0 \cos(\theta)/k_B T}}{\int d\Omega_{\mu} e^{H_0 \mu_0 \cos(\theta)/k_B T}}. \quad (2.10)$$

O dipolo magnético médio resultante da expressão (2.10) possui apenas a componente z diferente de zero. O motivo disto é que cada partícula descreve um movimento dado pelas expressões (2.5), (2.6) e (2.7), cujos ângulos iniciais são aleatórios. Contudo, enquanto ϕ_0 tem uma estatística constante para todos os ângulos de 0 a 2π , θ_0 tem uma estatística dada pelo fator de Boltzmann $e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}$. Logo as componentes transversais dos dipolos magnéticos cancelam-se e apenas as componentes na direção z possuem uma soma não nula.

Além da média estatística, para obtermos a magnetização macroscópica a partir do movimento das partículas microscópicas, devemos fazer uma média da distribuição espacial das partículas. Para isto devemos lembrar de que a magnetização é a densidade espacial do momento de dipolo magnético [22]. Se existem inhomogeneidades da amostra, então, para um dado volume $\Delta V_{\vec{r}}$ em torno de uma dada posição $\vec{r}$ da amostra, vamos encontrar um certo número de dipolos magnéticos, $N_{\vec{r}}$, e um correspondente momento magnético médio, $\langle \vec{\mu} \rangle_{\vec{r}}$. Procedendo assim com

relação a toda amostra, podemos escrever a magnetização dependente da posição como

$$\vec{M}(\vec{r}) = \frac{N_{\vec{r}} \langle \vec{\mu} \rangle_{\vec{r}}}{\Delta V_{\vec{r}}}. \quad (2.11)$$

Para evitar complicações desnecessárias, nesta tese sempre consideramos amostras magnéticas espacialmente homogêneas, assim a magnetização não é uma função da posição, de modo que podemos escrever

$$\vec{M} = \frac{N}{V_s} \langle \vec{\mu} \rangle_{\text{thermal}} \quad (2.12)$$

na qual N é o número de dipolos magnéticos e V_s é o volume da amostra.

Feita as médias descritas acima, podemos calcular a magnetização da amostra devido ao campo magnético $H_0 \hat{z}$ e obtemos

$$\vec{M} = M_0 \hat{z}, \quad (2.13)$$

com a magnetização estática dada por

$$M_0 = \frac{N\mu_0}{V_s} \left(\coth \left(\frac{\mu_0 H_0}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 H_0} \right). \quad (2.14)$$

Para altas temperaturas a expressão (2.14) se reduz a

$$M_0 = \frac{N\mu_0^2 H_0}{3V_s k_B T}. \quad (2.15)$$

A dependência de M_0 pelo inverso da temperatura, $1/T$, é conhecida como lei de Curie.

A equação de movimento da magnetização pode ser escrita diretamente aplicando-se a relação (2.11) na equação (2.1). O resultado é simplesmente

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) pode resultar no caso estático anterior apenas tomando a condição inicial $\vec{M}(0) = M_0 \hat{z}$. Por outro lado, quando o campo aplicado possui uma componente oscilante fraca,

$$\vec{H}(t) = H_0 \hat{z} + H_1(t) \hat{x} = H_0 \hat{z} + H_1 \cos(\nu t) \hat{x}, \quad (2.17)$$

na qual $H_1 \ll H_0$, observa-se que a magnetização assume um movimento de pre-

cessão em torno da direção z e um movimento de nutação que depende da sintonia entre ω_0 e ν . Para se explicar este fenômeno, vamos usar os conceitos de referencial do laboratório e referencial girante. O referencial do laboratório é o referencial inercial do aparato experimental, da amostra magnética etc; o referencial girante é um referencial que gira em torno do eixo z com uma frequência angular

$$\vec{\omega} = -\omega_r \hat{z}, \quad (2.18)$$

em relação ao referencial do laboratório. A magnetização da amostra depende do referencial na qual é medida. Isto pode ser verificado efetuando-se a transformação do vetor da magnetização de um referencial para o outro. Assim podemos estabelecer a seguinte relação

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{lab}} = \left[\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{rot}} - \vec{M} \times \vec{\omega} \right], \quad (2.19)$$

na qual o sinal $|_{\text{lab}}$ indica a variável no referencial do laboratório e $|_{\text{rot}}$ indica a variável no referencial girante. Mais adiante vamos indicar as componentes da magnetização ou os operadores de spin no referencial do laboratório com os índices minúsculos x , y e z e no referencial girante com os índices maiúsculos X , Y e Z .

Por conveniência vamos fazer $\omega_r = \nu$ e usar a aproximação de onda girante (ou na sigla inglesa RWA, Rotating Wave Aproximation), isto é, aproximar o campo linearmente polarizado por um campo circularmente polarizado, pois de acordo com Bloch e Siegert o campo oscilante pode ser considerado um campo girante com a amplitude dividida por dois [24]. Para um detalhamento desta aproximação, veja o apêndice 7.1. Logo obtemos a equação da magnetização no referencial girante

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \left[\frac{\gamma H_1}{2} \hat{x} + (\omega_0 - \nu) \hat{z} \right]. \quad (2.20)$$

Nota-se que neste referencial o campo magnético efetivo agindo sobre a amostra,

$$\vec{H}_{\text{ef}} = \frac{H_1}{2} \hat{x} + \frac{1}{\gamma} (\omega_0 - \nu) \hat{z}, \quad (2.21)$$

é constante. Assim, lembrando do cálculo da precessão do dipolo magnético em um campo estático, conclui-se que a magnetização no referencial girante adquire uma precessão em torno da direção do campo $\vec{H}_{\text{ef}}$ com frequência angular

$$\omega_{\text{ef}} = \sqrt{(\omega_0 - \nu)^2 + \frac{\omega_1^2}{4}}, \quad (2.22)$$

na qual $\omega_1 = \gamma H_1$. No referencial do laboratório o que se observa é uma magnetização de módulo M_0 e com sua direção descrevendo um movimento composto por uma precessão de frequência ν e por uma nutação de frequência ω_{ef} . A este movimento de nutação é dado o nome de oscilação de Rabi [25].

A amplitude da oscilação de Rabi depende da sintonia entre o campo oscilante externo e a frequência de Larmor. No caso perfeitamente ressonante, $\omega_0 = \nu$, a magnetização no referencial girante tem as seguintes componentes

$$M_X = 0, \quad (2.23)$$

$$M_Y = M_0 \sin(\omega_1 t/2) \quad (2.24)$$

e

$$M_Z = M_0 \cos(\omega_1 t/2). \quad (2.25)$$

No referencial do laboratório a magnetização fica

$$M_x = M_0 \sin(\omega_1 t/2) \sin(\omega_0 t), \quad (2.26)$$

$$M_y = M_0 \sin(\omega_1 t/2) \cos(\omega_0 t) \quad (2.27)$$

e

$$M_z = M_Z. \quad (2.28)$$

Podemos notar que se o campo oscilante é aplicado apenas em certo período de tempo Δt , a magnetização é rodada por um ângulo $\Delta\theta = \omega_1 \Delta t/2$. Uma vez dado este pulso, a magnetização passa a girar em precessão com frequência ω_0 e um ângulo $\Delta\theta$ em relação a sua direção inicial, neste caso o eixo z . Com a aplicação destes pulsos do campo H_1 (em magnetismo nuclear são chamados de pulso de radio-freqüência ou RF) podemos transformar a magnetização estática de uma amostra em uma magnetização girante. Após a amostra ser excitada, ela pode apresentar uma magnetização girante por algum período de tempo, que progressivamente retorna ao valor estático em razão de efeitos de relaxação, que estudaremos mais a frente.

2.1.2 Tratamento quântico

A descrição da Mecânica Quântica da amostra magnética é feita escrevendo cada momento de dipolo magnético em termos de operadores de spin, ou seja, o momento

de dipolo magnético de uma partícula é

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{S}, \quad (2.29)$$

na qual $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e $\vec{S}$ é o vetor operador de spin, que escrito em termos das componentes coordenadas é

$$\vec{S} = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z}. \quad (2.30)$$

Os operadores de spin S_x , S_y e S_z devem respeitar a álgebra comutativa de spin [26]

$$[S_j, S_k] = i\epsilon_{jkl} S_l, \quad j, k, l \in \{x, y, z\}, \quad (2.31)$$

na qual ϵ_{jkl} é 1 para permutações cíclicas de $j, k, l = x, y, z$, -1 para outras permutações e 0 para os outros casos. Tomando $|\vec{S}|^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ e a relação de comutação (2.31), podemos verificar que

$$[|\vec{S}|^2, S_k] = 0, \quad k \in \{x, y, z\}. \quad (2.32)$$

Dado um dipolo magnético como descrito acima, a sua hamiltoniana, quando submetido a um campo magnético qualquer $\vec{H}$, deve ser uma hamiltoniana de Zeeman,

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma \vec{S} \cdot \vec{H}. \quad (2.33)$$

Logo a equação de Schrödinger do sistema é

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi; t\rangle = \mathcal{H} |\psi; t\rangle, \quad (2.34)$$

na qual $|\psi; t\rangle$ é o vetor de estado do dipolo, com condição inicial dada por $|\psi; t=0\rangle$. No caso em que o campo magnético é apenas o campo magnético estático $\vec{H} = H_0 \hat{z}$, a hamiltoniana (2.33) fica

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\gamma H_0 S_z. \quad (2.35)$$

Como podemos escrever o vetor de estado $|\psi; t\rangle$ com um conjunto ortonormal e completo de vetores do espaço de Hilbert do sistema, uma boa escolha seria os autoestados de energia. Uma vez que os operadores S_z e $|\vec{S}|^2$ comutam, então os autoestados de energia devem ser autoestados simultâneos de S_z e $|\vec{S}|^2$, seguindo as equações de autoestados e autovalores

$$S_z|s, m\rangle = m|s, m\rangle \quad (2.36)$$

e

$$|\vec{S}|^2|s, m\rangle = s(s+1)|s, m\rangle, \quad (2.37)$$

com $-s \leq m \leq s$.

O vetor de estado $|\psi; t\rangle$ é suficiente para descrever toda a evolução temporal de um dipolo isolado. No entanto estamos interessados no comportamento de um aglomerado de dipolos magnéticos em contato com o ambiente a sua volta. Logo devemos recorrer a um recurso mais geral, que de conta das contribuições estatísticas de um ensemble de partículas ou da média da interação com outros sistemas, conhecido por método de matriz densidade. Uma partícula com um dado vetor de estado tem uma matriz densidade dada pelo produto externo do seu vetor de estado por ele mesmo, $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$. Esta situação é conhecida como estado puro. Pode-se imaginar também que o estado físico de um sistema é a soma estatística de vários estados puros distintos. Assim a matriz densidade do sistema é

$$\rho = \sum_k P_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \quad (2.38)$$

na qual P_k é o peso estatístico do vetor de estado $|\psi_k\rangle$, tal que deve valer a condição $\sum_k P_k = 1$. Uma matriz densidade deste tipo é chamada de estado misto.

A equação de movimento da matriz densidade é

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}], \quad (2.39)$$

cuja solução geral é

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t} = U(t) \rho(0) U^\dagger(t), \quad (2.40)$$

onde introduzimos o operador unitário $U(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t}$ de evolução temporal.

Com a matriz densidade podemos calcular o valor médio de uma grandeza física qualquer cujo operador é $\mathcal{O}$ através de

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \sum_m \langle m | \mathcal{O} \rho(t) | m \rangle = \text{Tr}[\mathcal{O} \rho(t)] = \\
&= \text{Tr}[\mathcal{O} U(t) \rho(0) U^\dagger(t)] = \text{Tr}[U^\dagger(t) \mathcal{O} U(t) \rho(0)] = \\
&= \text{Tr}[\mathcal{O}(t) \rho(0)].
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Da mesma forma, a magnetização macroscópica pode ser calculada pelo vetor de spin médio,

$$\vec{M}(t) = \frac{N}{V_s} \hbar \gamma \langle \vec{S}(t) \rangle. \tag{2.42}$$

Repetindo o que fizemos anteriormente pelo formalismo clássico, vamos calcular a magnetização estática em equilíbrio térmico. Podemos mostrar que a matriz densidade do estado de equilíbrio térmico é

$$\rho^{(th)} = \frac{e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}}{\text{Tr}[e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}]}. \tag{2.43}$$

Logo é possível verificar que a única componente da magnetização não nula é [23]

$$M_z = M_0 = \frac{N}{V_s} \frac{\text{Tr}[\hbar \gamma S_z e^{(\hbar \gamma H_0/k_B T) S_z}]}{\text{Tr}[e^{(\hbar \gamma H_0/k_B T) S_z}]} = \frac{N \hbar \gamma}{V_s} \frac{\sum_{m=-s}^s m e^{(\hbar \gamma H_0/k_B T) m}}{\sum_{m=-s}^s e^{(\hbar \gamma H_0/k_B T) m}}, \tag{2.44}$$

na qual a magnetização estática é

$$M_0 = \frac{N}{V_s} \hbar \gamma \left[\left(s + \frac{1}{2} \right) \coth \left(\left(s + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \gamma H_0}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{\hbar \gamma H_0}{2 k_B T} \right) \right]. \tag{2.45}$$

Podemos notar que para altas temperaturas a expressão (2.45) tende também para a lei de Curie,

$$M_0 = \frac{N(\hbar \gamma)^2 s(s+1)}{3 V_s k_B T} H_0. \tag{2.46}$$

Comparando a magnetização quântica (2.45) com a clássica (2.14) e com a lei de Curie, a solução quântica é a única das três que descreve adequadamente para baixas e altas temperaturas o comportamento estático de materiais paramagnéticos, sendo corroborada experimentalmente. No entanto devemos citar aqui que existe um cálculo alternativo do paramagnetismo estático efetuado por Boyer, cuja solução

é [27]

$$M_0 = \frac{N}{V_s} \mu_0 \left[\coth \left(\frac{2\mu_0}{\gamma \hbar} \tanh \left(\frac{\hbar \gamma H_0}{2k_B T} \right) \right) - \frac{\hbar \gamma}{2\mu_0} \coth \left(\frac{\hbar \gamma H_0}{2k_B T} \right) \right]. \quad (2.47)$$

O trabalho de Boyer foi desenvolvido por Barranco, Brunini e Humberto França e foi mostrado por eles que a expressão (2.47) também é compatível com os dados experimentais [28]. Estes estudos foram realizados no campo da Eletrodinâmica Estocástica (ou na sigla inglesa SED, Stochastic Electrodynamics). Este campo de pesquisa aplica a teoria de processos estocásticos à Eletrodinâmica Clássica, postulando a existência de uma radiação de ponto-zero clássica. Com estes elementos mostra-se que uma gama muito grande de fenômenos considerados puramente quântico podem ser entendidos, de fato, como fenômenos clássicos. Atualmente a Eletrodinâmica Estocástica está em franco desenvolvimento. Uma perspectiva geral desta teoria é dada pelo livro de Penã e Cetto [29].

Vamos agora calcular as oscilações de Rabi quanticamente [25]. A hamiltoniana de spin sob a ação de um campo magnético estático e outro oscilante é

$$\mathcal{H}_s = -\hbar \gamma H_0 S_z - \hbar \gamma H_1 \cos(\nu t) S_x. \quad (2.48)$$

Assim como fizemos classicamente, é necessário efetuarmos os cálculos no referencial girante de frequência ν e eixo z . Para tal vamos calcular a matriz densidade no referencial girante por meio de um operador de rotação,

$$U_r = e^{-i\nu t S_z}. \quad (2.49)$$

Assim a matriz densidade no novo referencial é

$$\rho_r = U_r \rho U_r^{-1}. \quad (2.50)$$

A respectiva equação de movimento é

$$\frac{d\rho_r(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho_r, \mathcal{H}_{\text{ef}}], \quad (2.51)$$

na qual a hamiltoniana efetiva é

$$\mathcal{H}_{\text{ef}} = -\hbar(\omega_0 - \nu) S_z - \frac{\hbar \omega_1}{2} S_x, \quad (2.52)$$

levando em conta a aproximação de onda girante. Assumindo que o estado inicial da amostra é o equilíbrio térmico, a matriz densidade inicial deve ser

$$\rho_r(0) = \rho^{(th)}. \quad (2.53)$$

Aplicando a solução (2.40) à equação (2.51), a matriz densidade dependente do tempo no referencial girante é

$$\rho_r(t) = \frac{1}{\text{Tr}[e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}]} e^{i\omega_1 t S_x/2} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T} e^{-i\omega_1 t S_x/2}. \quad (2.54)$$

Portanto a magnetização macroscópica no referencial girante deve ser calculada por

$$\vec{M}|_{\text{rot}} = \frac{N}{V_s} \hbar \gamma \text{Tr}[\vec{S} \rho_r(t)] = \frac{N}{V_s} \hbar \gamma \frac{\text{Tr}[e^{-i\omega_1 t S_x/2} \vec{S} e^{i\omega_1 t S_x/2} e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}]}{\text{Tr}[e^{-\mathcal{H}_0/k_B T}]}, \quad (2.55)$$

que, no caso ressonante de $\omega_0 = \nu$, resulta nas expressões (2.23), (2.24) e (2.25), já obtidas classicamente.

2.2 Dinâmica da amostra magnética com relaxação

Vimos a descrição dos movimentos de dipolos magnéticos livres sob a ação de campos magnéticos externos e como coletivamente produzem a magnetização. No entanto numa amostra magnética real as partículas magnéticas interagem entre si e com o ambiente que as permeia, além da influência de inomogeneidades inerentes à amostra. Após a amostra receber uma excitação de um campo oscilante, estas contribuições levam a uma relaxação da magnetização, que tende para o estado estático de equilíbrio térmico. A fim de esclarecer este comportamento da magnetização macroscópica, Bloch propôs equações diferenciais, conhecidas como equações de Bloch [1]. Esta primeira descrição quantitativa do processo de relaxação se baseou em considerações fenomenológicas e macroscópicas. Posteriormente Bloembergen, Purcell e Pound foram os primeiros a fundamentar teórica e experimentalmente uma explicação microscópica da relaxação, baseados na interação dos spins entre si e com o ambiente em equilíbrio térmico [30]. Até que o próprio Bloch e Wangsness [31, 32, 33] e independentemente Redfield [34, 35] propuseram descrições microscópicas da relaxação baseadas na Mecânica Quântica Estatística, mais especificamente através de equações mestras quânticas. A seguir apresentaremos as equações de

Bloch e alguns resultados relevantes. Na subseção seguinte veremos uma breve exposição da explicação microscópica da relaxação.

2.2.1 Equações de Bloch

Segundo Bloch, para incluirmos o efeito de relaxação na dinâmica da amostra magnética, devemos distinguir dois tipos de relaxação agindo simultaneamente. Um destes tipos é a relaxação com relação ao movimento giratório da magnetização em torno do eixo do campo constante H_0 . Como vimos anteriormente, quando os dipolos magnéticos estão todos em movimento de precessão com fases incoerentes, a magnetização transversal resultante é nula. Por outro lado é possível preparar a amostra magnética de tal forma que os dipolos estejam em fase, resultando em uma magnetização girante não nula, como vimos quando um campo oscilante é aplicado. O efeito de relaxação neste caso levaria os dipolos inicialmente em fase a perderem a coerência entre si, em razão do efeito da interação entre os dipolos e de perturbações dos campos magnéticos locais inhomogêneos. Este processo produz um decaimento exponencial das componentes M_x e M_y . Omitindo os termos rotacionais, isto é representado por

$$\frac{dM_{x;y}}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_{x;y}, \quad (2.56)$$

na qual o tempo de decaimento T_2 é chamado de tempo de relaxação transversal ou de relaxação spin-spin.

O outro tipo de relaxação está relacionado a perturbação térmica da rede material. Neste caso os graus de liberdade da rede levariam os dipolos a entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente retirando irreversivelmente a sua energia, ou do ponto de vista quântico, estimulando a transição dos estados excitados dos dipolos para o estado fundamental, até alcançarem um equilíbrio térmico entre as populações. Assim a componente M_z , vinculada à energia do sistema, evolui do valor inicial excitado para o valor de equilíbrio termodinâmico M_0 , segundo uma lei exponencial. Logo

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z(t) - M_0), \quad (2.57)$$

na qual T_1 é chamado de tempo de relaxação longitudinal ou relaxação spin-rede.

Combinando as equações (2.56) e (2.57) com a equação (2.16) podemos escrever as equações de Bloch,

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y(t)H_z(t) - M_z(t)H_y(t)) - \frac{1}{T_2}M_x(t), \quad (2.58)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z(t)H_x(t) - M_x(t)H_z(t)) - \frac{1}{T_2}M_y(t) \quad (2.59)$$

e

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x(t)H_y(t) - M_y(t)H_x(t)) - \frac{1}{T_1}(M_z(t) - M_0). \quad (2.60)$$

Tomando o campo externo como

$$\vec{H} = H_0\hat{z} + H_1\cos(\nu t)\hat{x} \quad (2.61)$$

com $H_0 \gg H_1$, as equações de Bloch ficam

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma H_0 M_y(t) - \frac{1}{T_2}M_x(t) \quad (2.62)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma H_0 M_x(t) + \gamma H_x(t)M_z(t) - \frac{1}{T_2}M_y(t) \quad (2.63)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y(t)H_x(t) - \frac{1}{T_1}(M_z(t) - M_0) \quad (2.64)$$

Efetando a aproximação de onda girante (RWA) e passando para um referencial girante com eixo z e frequência angular igual a frequência do campo oscilante, ν , as equações de Bloch ficam

$$\frac{dM_X}{dt} = \Delta\omega M_Y(t) - \frac{1}{T_2}M_X(t), \quad (2.65)$$

$$\frac{dM_Y}{dt} = -\Delta\omega M_X(t) + \frac{\gamma H_1}{2}M_Z(t) - \frac{1}{T_2}M_Y(t) \quad (2.66)$$

e

$$\frac{dM_Z}{dt} = -\frac{\gamma H_1}{4}M_Y(t) - \frac{1}{T_1}(M_Z(t) - M_0), \quad (2.67)$$

nas quais $\Delta\omega = \omega_0 - \nu$.

Na situação de equilíbrio estacionário, isto é, quando fazemos $t \rightarrow \infty$, as equações (2.65), (2.66) e (2.67) podem ser resolvidas tomando $\dot{M}_X = \dot{M}_Y = \dot{M}_Z = 0$. Obtemos, então,

$$M_X^{(\text{eq})} = \frac{\gamma M_0 T_2}{2} \frac{\Delta\omega T_2 H_1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + (\omega_1/2)^2 T_1^2 T_2^2}, \quad (2.68)$$

$$M_Y^{(\text{eq})} = \frac{\gamma M_0 T_2}{2} \frac{H_1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + (\omega_1/2)^2 T_1^2 T_2^2} \quad (2.69)$$

e

$$M_z^{(\text{eq})} = M_0 \frac{1 + \Delta\omega^2 T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + (\omega_1/2)^2 T_1^2 T_2^2}. \quad (2.70)$$

Uma aproximação útil é considerar os campos oscilantes ou girantes muito fracos, tais que $(\omega_1/2)^2 T_1^2 T_2^2 \rightarrow 0$. Deste modo, no estado estacionário, $M_z^{(\text{eq})} = M_0$ e a susceptibilidade complexa, $\chi(\omega)$, que relaciona o campo oscilante à magnetização transversal, $M_+ = M_X + iM_Y = \chi(\nu)H_1$, pode ser escrita como

$$\chi(\nu) = \chi'(\nu) + i\chi''(\nu) = \frac{\chi_0\omega_0}{2} \frac{1}{\omega_0 - \nu - i\frac{1}{T_2}}. \quad (2.71)$$

No referencial do laboratório, as componentes transversais da magnetização podem ser obtidas por

$$M_x^{(\text{eq})}(t) = \Re [\chi(\nu)H_1 e^{-i\nu t}] \quad (2.72)$$

e

$$M_y^{(\text{eq})}(t) = \Im [\chi(\nu)H_1 e^{-i\nu t}]. \quad (2.73)$$

Na situação em que o campo externo aplicado se restringe inicialmente apenas ao campo constante H_0 e após um instante o campo oscilante é ligado, deve-se observar um período de movimento transiente da magnetização. É razoável supor que a magnetização transiente deve apresentar um comportamento com oscilações de Rabi, como estudado na seção 2.1, e progressivamente, em razão da relaxação, passar para o movimento estacionário estudado anteriormente. Esta transição é muito complicada e não vamos apresentá-la aqui, mas alguns casos particulares relevantes podem ser vistos em um estudo feito por Torrey [36].

Por fim, um caso muito útil para se estudar materiais magnéticos é aplicar um pulso de campo oscilante por um período Δt até a amostra adquirir uma magnetização $\vec{M} = M_0(\sin(\omega_0 t) \sin(\Delta\theta)\hat{x} + \cos(\omega_0 t) \sin(\Delta\theta)\hat{y} + \cos(\Delta\theta)\hat{z})$, com $\Delta\theta = \omega_1 \Delta t/2$. Depois de aplicado o pulso, a amostra é deixada a evoluir livremente apenas com o campo constante. Devido aos termos de relaxação, a magnetização transversal decai até se cancelar e a magnetização em z recupera o valor estático M_0 . Esta evolução da magnetização é chamada de decaimento de indução livre (na sigla em inglês, FID, free-induction decay). Com o uso das equações (2.65), (2.66) e (2.67) podemos ver que a magnetização segue

$$M_x = M_0 \sin(\omega_0 t) e^{-t/T_2}, \quad (2.74)$$

$$M_y = M_0 \cos(\omega_0 t) e^{-t/T_2} \quad (2.75)$$

e

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}), \quad (2.76)$$

no referencial do laboratório. Pelas expressões (2.74), (2.75) e (2.76) fica evidente que o sinal de indução livre não preserva o módulo da magnetização. Esta característica é típica de processos de relaxação originários de propriedades do material magnético. Em contraposição a esta propriedade, o efeito de amortecimento radiativo da amostra magnética, um dos temas principais desta tese, é uma interação coletiva da amostra magnética com um circuito ressonante, que preserva o módulo da magnetização.

2.2.2 Descrição microscópica da relaxação

Para entendermos melhor o processo de relaxação e podermos diferenciá-lo do amortecimento radiativo, que veremos mais adiante, nesta seção fazemos uma breve apresentação da descrição quântica baseada na equação mestra da matriz densidade. A estrutura geral do método que vamos ver a seguir foi inicialmente proposto por Wangsness e Bloch [31, 32, 33], e paralelamente por Redfield [34, 35]. O modelo básico é composto pela amostra em interação com as flutuações da sua própria rede material, que se encontra em equilíbrio térmico. A hamiltoniana completa do sistema é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s(s, t) + \mathcal{H}_f(f) + \mathcal{H}_{fs}(f, s), \quad (2.77)$$

na qual $\mathcal{H}_s(s, t)$ é a hamiltoniana de spin com os campos magnéticos externos constantes e oscilantes, $\mathcal{H}_f(f)$ é a hamiltoniana da rede material e $\mathcal{H}_{fs}(f, s)$ é a hamiltoniana de interação dos spins com a rede. Aqui introduzimos de forma geral os autovalores de spin s e da rede f .

A equação da matriz densidade deve ser

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\rho, \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{fs}]. \quad (2.78)$$

Para simplificar a equação (2.78), efetua-se a seguinte transformação unitária da matriz densidade,

$$\rho_*(t) = U_f U_s \rho(t) U_s^{-1} U_f^{-1}, \quad (2.79)$$

e da hamiltoniana de interação,

$$\mathcal{H}_*(f, s, t) = U_f U_s \mathcal{H}_{fs}(f, s) U_s^{-1} U_f^{-1}, \quad (2.80)$$

nas quais o operador unitário relacionado com a rede

$$U_f = e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_f t} \quad (2.81)$$

e o relacionado com os spins

$$U_s = e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_{et} t} e^{-i\nu S_z t}, \quad (2.82)$$

levam o sistema do quadro de Schrödinger para o quadro de interação. Assim a equação da matriz densidade no quadro de interação fica

$$\frac{d\rho_*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho_*(t), \mathcal{H}_*(f, s, t)]. \quad (2.83)$$

A equação (2.83) pode ser resolvida iterativamente. Efetuando a expansão da solução até a segunda ordem e derivando, temos uma nova equação aproximada,

$$\frac{d\rho_*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho_*(0), \mathcal{H}_*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho_*(0), \mathcal{H}_*(t')], \mathcal{H}_*(t)] dt'. \quad (2.84)$$

Para obtermos a equação mestra da matriz densidade dos spins, devemos eliminar as variáveis da rede material, para isso devemos tomar o traço parcial com relação à rede material. Assim a matriz densidade reduzida dos spins é definida por

$$\sigma = \text{Tr}_f[\rho] = \sum_f \langle f | \rho | f \rangle \quad (2.85)$$

no quadro de Schrödinger e similarmente no quadro de interação,

$$\sigma_* = \text{Tr}_f[\rho_*]. \quad (2.86)$$

Vamos assumir que, além da rede estar em equilíbrio térmico, ela é muito extensa para que os spins provoquem qualquer alteração em seu estado. Logo podemos supor que

$$\rho_*(f, s, t) = \sigma_*(s, t) \otimes \rho_f^{(th)}(f) \quad (2.87)$$

na qual $\rho_f^{(th)}(f)$ é a matriz densidade da rede em equilíbrio térmico. Vamos também assumir que o sistema evolui de forma markoviana, de modo que também podemos

fazer a integração até o infinito e escrever $\sigma_*(0)$ como $\sigma_*(t)$. Feito estas considerações, é possível obter a seguinte equação mestra

$$\frac{d\sigma_*(t)}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \text{Tr}_f \left[\int_{-\infty}^{\infty} [[\sigma_*(t) - \sigma^{(th)}, \mathcal{H}_*(t')], \mathcal{H}_*(t)] \rho_f^{(th)} dt' \right], \quad (2.88)$$

notando que $\text{Tr}_f [[\rho_f^{(th)}, \mathcal{H}_*(t)]] = 0$ se considerarmos que a hamiltoniana de interação possa ser escrita em termos de operadores da rede que tenham valor médio nulo.

Em muitos casos podemos considerar que o termo de interação da hamiltoniana no quadro de interação pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H}_* = \sum_u \mathcal{F}_*^{(u)}(t) \mathcal{S}_*^{(u)}, \quad (2.89)$$

na qual $\mathcal{F}_*^{(u)}(t)$ é uma função aleatória dependente do tempo, $\mathcal{S}_*^{(u)}$ é um produto de operadores de spin e u é um índice indicando diferentes termos da interação (2.89). Assim a equação (2.88) fica

$$\frac{d\sigma_*(t)}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_u G_u(\omega_u) [[\sigma_*(t) - \sigma^{(th)}, \mathcal{S}_*^{(u)\dagger}], \mathcal{S}_*^{(u)}], \quad (2.90)$$

na qual $G_u(\omega_u)$ é a densidade espectral de $\mathcal{F}_*^{(u)}(t)$, ou seja,

$$G_u(\omega_u) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathcal{F}_*^{(u)}(t) \mathcal{F}_*^{(u)}(t + \tau) \rangle e^{-i\omega_u \tau} d\tau. \quad (2.91)$$

Construída a equação mestra (2.90), podemos calcular as equações macroscópicas que descrevem a amostra magnética. Dado um operador observável qualquer $\mathcal{O}$, a respectiva grandeza macroscópica, $\mathfrak{O}$, deve seguir a equação

$$\frac{d\mathfrak{O}}{dt} = \frac{d\langle \mathcal{O}_*(t) \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \text{Tr}_s \left[\sum_u G_u(\omega_u) [[\sigma_*(t) - \sigma^{(th)}, \mathcal{S}_u^\dagger], \mathcal{S}_u] \mathcal{O} \right]. \quad (2.92)$$

A título de exemplificação, vamos considerar que a hamiltoniana de interação é da forma

$$\mathcal{H}_{fs} = \mathcal{F}_x S_x + \mathcal{F}_y S_y + \mathcal{F}_z S_z. \quad (2.93)$$

Veja a exposição feita por Slichter para uma melhor compreensão deste modelo simples [20], ou o modelo mais detalhado apresentado por Abragam [21]. Sem levar em conta campos externos oscilantes, podemos calcular as equações para S_z e o operador de spin transversal, definido por $S_+ = S_X + iS_Y$. Logo

$$\frac{d\langle S_z(t) \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1}(\langle S_z(t) \rangle - \langle S_0 \rangle) \quad (2.94)$$

e

$$\frac{d\langle S_+(t) \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2'}\langle S_+(t) \rangle, \quad (2.95)$$

com o tempo de relaxação longitudinal dado por

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2\hbar^2}(G_x(\omega_0) + G_y(\omega_0)) \quad (2.96)$$

e o tempo de relaxação transversal dado por

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{4\hbar^2}(G_x(\omega_0) + G_y(\omega_0) + 2G_z(0)), \quad (2.97)$$

sendo que $G_x(\omega_0)$, $G_y(\omega_0)$ e $G_z(0)$ são as densidades espectrais das funções $\mathcal{F}_x$, $\mathcal{F}_y$ e $\mathcal{F}_z$ calculadas para as frequências ω_0 e 0. Para o tempo de relaxação transversal ainda é necessário fazer uma correção,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{T_2'}, \quad (2.98)$$

na qual $1/T_2^*$ leva em conta impurezas da amostra e variações locais dos campos aplicados, o que pode tornar o tempo de relaxação transversal muito menor do que o tempo de relaxação longitudinal.

Desta forma podemos calcular todas as equações de Bloch, partindo de uma descrição microscópica dos constituintes da amostra. Isto é muito interessante, pois a partir de medições da ressonância magnética podemos inferir sobre as propriedades e os constituintes microscópicos dos materiais.

2.3 Dinâmica da amostra magnética com amortecimento radiativo

Nesta seção vamos apresentar o que é conhecido na literatura como amortecimento radiativo em materiais magnéticos. Em um artigo pioneiro, Bloembergen e Pound

introduziram a noção de uma dissipação em ressonância magnética quando a amostra é acoplada a um circuito ressonante sintonizado na sua frequência de Larmor [2]. Esta dissipação ocorreria independente das relaxações spin-spin e spin-rede e poderia ser muito mais rápida do que estas.

No artigo de Bloembergen e Pound são apresentadas duas interpretações equivalentes sobre o amortecimento radiativo. Uma delas é considerar que o amortecimento radiativo da amostra magnética é um fenômeno de emissão espontânea radiativa dos dipolos magnéticos. Esta emissão é realçada por um efeito coletivo entre os dipolos, que passam a emitir coerentemente, sendo este um fenômeno visto também em Óptica e conhecido por superradiância [37]. Além disso, o sinal emitido pela amostra é amplificado pelo circuito, que pode ser entendido como uma cavidade ressonante. Tal fenômeno é conhecido por efeito Purcell [38].

Outra forma de interpretar o amortecimento radiativo é através de um modelo de um par de osciladores acoplados. Um oscilador é um circuito RLC série, o outro é a magnetização girante da amostra e o acoplamento entre ambos se faz através da amostra posicionada dentro do solenóide do circuito. Vamos considerar que o solenóide tem indutância L e volume interno é V_c . Por simplicidade, mas sem perda de generalidade, o circuito ressonante é um RLC série, que além do indutor já descrito possui uma capacitância C e uma resistência R . Vamos fixar o eixo do solenóide na direção x e o campo magnético constante H_0 na direção z , assim como esquematizamos na figura 2.1. A seguir vamos desprezar os efeitos de relaxação da amostra magnética para estudarmos apenas a dinâmica do amortecimento radiativo. Assim as equações dinâmicas do sistema completo são a equação do circuito,

$$L \frac{dI(t)}{dt} + RI(t) + \frac{1}{C} \int_0^t dt' I(t') = -W \frac{dM_x(t)}{dt}, \quad (2.99)$$

e a equação da magnetização,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times (H_0 \hat{z} + H_{\text{sol}} \hat{x}), \quad (2.100)$$

nas quais o campo no interior do solenóide,

$$H_{\text{sol}}(t) = W' I(t), \quad (2.101)$$

é produzido pela corrente do circuito e o termo $-W \frac{dM_x(t)}{dt}$ é a força eletromotriz

Figura 2.1: Esquema do arranjo do circuito ressonante e da amostra magnética. Na figura a força eletromotriz $\varepsilon_r(t)$ é a tensão flutuante do ruído de Nyquist, explicada no capítulo seguinte.

induzida pela magnetização. Os fatores geométricos W e W' são tais que

$$WW' = 4\pi\eta L, \quad (2.102)$$

onde η é o fator de preenchimento do solenóide pela amostra. Em geral

$$\eta = \frac{\int \vec{M} \cdot \vec{H}_{\text{sol}} / IdV_c}{\vec{M} \cdot \int \vec{H}_{\text{sol}} / IdV_c}, \quad (2.103)$$

mas no caso de uma amostra homogênea temos simplesmente $\eta = V_s/V_c$.

Por simplicidade vamos tomar o caso em que o circuito está perfeitamente sintonizado com a frequência de Larmor da amostra, isto é, $\omega_0 = \Omega = (LC)^{-1/2}$. Logo podemos escrever que o campo magnético produzido dentro do solenóide é

$$H_{\text{sol}}(t) = -\frac{4\pi\eta L}{R} \frac{dM_x(t)}{dt} = -\frac{4\pi\eta L\omega_0}{R} M_y(t), \quad (2.104)$$

na qual a última igualdade pode ser obtida pela equação (2.100). Substituindo a expressão (2.104) na equação (2.100), obtém-se um sistema de equações que depende apenas das componentes da magnetização. Passando para um referencial girante no eixo z de frequência arbitrária ω_r e usando a aproximação de onda girante, chega-se

às seguintes equações no referencial girante,

$$\frac{dM_X}{dt} = \delta\omega M_Y(t) - \frac{M_X(t)M_Z(t)}{\tau_R M_0}, \quad (2.105)$$

$$\frac{dM_Y}{dt} = -\delta\omega M_X(t) - \frac{M_Y(t)M_Z(t)}{\tau_R M_0} \quad (2.106)$$

e

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_X^2 + M_Y^2(t)}{\tau_R M_0} = \frac{M_0^2 - M_Z^2(t)}{\tau_R M_0}, \quad (2.107)$$

nas quais $\delta\omega = \omega_0 - \omega_r$ e

$$\tau_R = (2\pi\eta\gamma M_0 Q)^{-1} \quad (2.108)$$

é um tempo característico de amortecimento da magnetização. O fator de qualidade, Q , neste caso é

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R}. \quad (2.109)$$

Uma propriedade notável das equações (2.105), (2.106) e (2.107) é a conservação do módulo da magnetização ao longo do tempo. Esta propriedade pode ser verificada fazendo

$$\frac{d|\vec{M}|^2}{dt} = 2\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = 0. \quad (2.110)$$

A conservação do módulo da magnetização torna o processo dissipativo do amortecimento radiativo muito distinto do processo de relaxação spin-spin e spin-rede. Outra característica distinta é o tempo característico (2.108) depender de propriedades do circuito e do módulo da magnetização $|\vec{M}| = M_0$, o que indica uma interação coletiva coerente dos dipolos magnético com o circuito. Apenas observando as equações (2.105), (2.106) e (2.107) não é possível inferir uma dinâmica dissipativa. Para isto vamos resolvê-las no caso em que após um pulso de Rabi a magnetização é tal que no instante $t = 0$ é $M_X(0) = 0$, $M_Y(0) = M_0 \sin(\theta_0)$ e $M_Z(0) = M_0 \cos(\theta_0)$. Então a amostra e o circuito são deixados a evoluir livremente. Usando a conservação do módulo de $\vec{M}$ podemos escrever

$$M_Z(t) = M_0 \cos(\theta(t)) \quad (2.111)$$

e aplicá-la na equação (2.107), o que resulta em

$$\frac{dM_Z}{dt} = M_0 \sin(\theta) \frac{d\theta}{dt} = \sin^2(\theta) \frac{M_0}{\tau_R}. \quad (2.112)$$

Com uma simples manipulação algébrica, temos

$$\frac{d\theta}{\sin(\theta)} = \frac{dt}{\tau_R}, \quad (2.113)$$

cuja solução é

$$\tan\left(\frac{\theta(t)}{2}\right) = \tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{-t/\tau_R}. \quad (2.114)$$

A expressão (2.114) acima mostra o movimento do ângulo da magnetização em relação ao eixo z decaindo com um tempo característico τ_R . Com algumas manipulações algébricas de (2.114) e (2.111), obtém-se

$$M_Z(t) = M_0 \tanh\left(\frac{t - t_i}{\tau_R}\right) \quad (2.115)$$

e

$$M_Y(t) = M_0 \operatorname{sech}\left(\frac{t - t_i}{\tau_R}\right), \quad (2.116)$$

nas quais t_i não é o instante inicial mas depende do ângulo θ inicial,

$$t_i = \tau_R \ln\left(\tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right)\right). \quad (2.117)$$

No referencial do laboratório as componentes transversais ficam

$$M_x(t) = M_0 \sin(\omega_0 t) \operatorname{sech}\left(\frac{t - t_i}{\tau_R}\right) \quad (2.118)$$

e

$$M_y(t) = M_0 \cos(\omega_0 t) \operatorname{sech}\left(\frac{t - t_i}{\tau_R}\right). \quad (2.119)$$

A título de exemplificação, apresentamos a evolução temporal da magnetização M_Z e M_Y nas figuras 2.2 e 2.3 respectivamente. Para fazermos estes gráficos usamos os dados experimentais de Sleator et al. [14], porém aqui consideramos os tempos de relaxação extremamente grandes, $T_1; T_2 \rightarrow \infty$. Os dados usados são: $Q = 7320$, $\eta = 0,35$, $\chi_0 = 1.3 \times 10^{-10}$ e $\Omega = 192,8 \text{ Mc/seg}$. Nas figuras 2.2 e 2.3 as linhas contínuas são para um ângulo inicial $\theta_0 = 0,99\pi$, as linhas tracejadas para $\theta_0 = 5\pi/6$, as linhas traço-pontilhadas para $\theta_0 = \pi/2$ e as linhas pontilhadas para $\theta_0 = \pi/3$.

Comparando o comportamento típico do amortecimento radiativo ilustrado nas figuras 2.2 e 2.3 com o decaimento de indução livre, podemos notar as diferenças entre estes dois processos de decaimento da magnetização para o equilíbrio. Um estudo feito por Bloom [39] levou em conta ambos os efeitos do amortecimento

Figura 2.2: Amortecimento radiativo da magnetização M_z em função do tempo, para vários ângulos iniciais θ_0 . Linhas contínuas para $\theta_0 = 0, 99\pi$, tracejadas para $\theta_0 = 5\pi/6$, traço-pontilhadas para $\theta_0 = \pi/2$ e pontilhadas para $\theta_0 = \pi/3$.

Figura 2.3: Amortecimento radiativo da magnetização M_Y no referencial girante, $\omega_r = \omega_0$, em função do tempo, para vários ângulos iniciais θ_0 . Linhas contínuas para $\theta_0 = 0, 99\pi$, tracejadas para $\theta_0 = 5\pi/6$, traço-pontilhadas para $\theta_0 = \pi/2$ e pontilhadas para $\theta_0 = \pi/3$.

radiativo e da relaxação. Para isto ele usou uma modificação das equações de Bloch apresentadas a seguir no referencial girante,

$$\frac{dM_X}{dt} = \delta\omega M_Y(t) - \frac{M_X(t)M_Z(t)}{\tau_R M_0} - \frac{M_X(t)}{T_2}, \quad (2.120)$$

$$\frac{dM_Y}{dt} = -\delta\omega M_X(t) - \frac{M_Y(t)M_Z(t)}{\tau_R M_0} - \frac{M_Y(t)}{T_2} \quad (2.121)$$

e

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_0^2 - M_Z^2(t)}{\tau_R M_0} + \frac{M_0 - M_Z(t)}{T_1}. \quad (2.122)$$

Quando é feito $T_1 \rightarrow \infty$, Bloom deduziu soluções analíticas das equações (2.120), (2.121) e (2.122), que apresentam um comportamento ponderado entre o amortecimento radiativo e a relaxação transversal.

É necessário salientar que a abordagem pioneira de Bloembergen e Pound [2] e estudos posteriores usam um formalismo clássico (veja por exemplo [11, 39, 40, 41, 42, 43]). No entanto há alguns anos se investigou sobre a necessidade de se usar uma abordagem quântica para explicar picos espúrios em experiências de ressonância magnética nuclear em 2 dimensões (2D NMR) [4, 5, 6, 7]. Posteriormente foi verificado que tais efeitos espúrios podiam ser explicados classicamente pelo amortecimento radiativo [42].

Uma análise quântica do amortecimento radiativo foi desenvolvida por Abergel e Lallemand através de equações mestras fenomenológicas [8]. Aqui estamos chamando a abordagem feita em [8] de fenomenológica, pois os autores partiram de uma equação mestra de um sistema de spin em contato com um banho térmico e fixaram a constante de dissipação por (2.108). No quadro de interação e sem campos oscilantes externos, a equação mestra da matriz densidade de spin é

$$\frac{d\sigma_*}{dt} = \frac{1}{\tau_R}([S_- \sigma_*, S_+] + [S_-, \sigma_* S_+]). \quad (2.123)$$

Como o número de spins é muito grande, aproximou-se o estado coletivo dos spins por um estado coerente. Desta forma é possível obter os mesmos resultados obtidos nesta seção a partir de (2.123). Abergel e Lallemand especularam sobre a possibilidade de ocorrerem oscilações de Rabi concomitantemente ao amortecimento radiativo [8]. A conclusão destes autores foi que, dentro dos limites impostos pelos experimentos de ressonância magnética nuclear, as equações mestras por eles construídas levam às

mesma predições das equações clássicas.

Apesar de obterem as mesmas equações do amortecimento radiativo, Abergel e Lallemand não deduziram a sua equação a partir de um modelo hamiltoniano do sistema, mas construíram a equação mestra (2.123) a partir de um sistema simples dissipando diretamente para o ambiente. No entanto, como alguns autores salientam [21, 43], o amortecimento radiativo é um processo de dissipação que ocorre indiretamente por meio do circuito ressonante. Assim a princípio, a equação (2.123) pode não ser válida. Além disso, a equação mestra (2.123) está limitada ao caso em que o circuito está em equilíbrio térmico. Como veremos no capítulo 4, a simples hipótese do circuito estar em um estado excitado coerente leva a magnetização da amostra a evoluir com uma dinâmica complicada.

Capítulo 3

Método de Langevin

O capítulo anterior foi dedicado à apresentação de algumas informações básicas da dinâmica de uma amostra magnética. Foi mostrado como a relaxação e o amortecimento radiativo afetam o movimento da magnetização macroscópica. Além disso, uma descrição microscópica da relaxação foi feita usando um método de equação mestra. Para prosseguirmos com uma descrição mais detalhada do amortecimento radiativo, vamos apresentar neste capítulo o método de Langevin para tratar de sistemas dissipativos interagindo com um reservatório térmico.

Até este ponto estivemos preocupados em descrever a amostra magnética. Vamos agora introduzir o método de Langevin, já aplicando-o ao caso do circuito RLC série. Vamos apresentar a equação de Langevin nos formalismos clássico e quântico. Poderemos ver que apesar das diferenças entre os dois tipos de equações, em alguns casos a equação clássica faz uma descrição adequada dos ruídos microscópicos. Para uma exposição completa do método de Langevin e de processos estocásticos, os livros de van Kampen [45] e de Gardiner [46] são recomendados. Com relação à equação de Langevin quântica e os processos estocásticos em contexto quântico, os livros de Gardiner e Zoller [47] e de Cohen-Tannoudji, Dupont-Roc e Grynberg [48] são bem detalhados.

3.1 Equação estocástica clássica

3.1.1 Circuito elétrico

A equação de Langevin é muito usada para descrever as flutuações aleatórias de um sistema do qual se conhece a equação dinâmica macroscópica. Assim a equação clássica de Langevin é uma equação de variáveis estocásticas, obtida a partir da

equação macroscópica do sistema isolado acrescida de um termo dissipativo e de um termo de ruído que representa as flutuações microscópicas. Nesta tese entende-se por variável estocástica uma variável dependente do tempo, $\mathcal{O}(t)$, tal que para um dado instante, t , a variável assume um valor aleatório definido por um espaço amostral de valores possíveis e por uma distribuição de probabilidades associada a este espaço. Além desta definição, há outros conceitos para se caracterizar um processo estocástico. Um deles é o valor médio de uma função qualquer de $\mathcal{O}(t)$, $F(\mathcal{O}(t))$, obtida por

$$\langle F(\mathcal{O}(t)) \rangle \equiv \int F(o(t)) \mathcal{P}(o, t) do, \quad (3.1)$$

tal que $\mathcal{P}(o, t)$ é a densidade de probabilidade da variável estocástica $\mathcal{O}(t)$ e $o(t)$ é o valor de $\mathcal{O}(t)$ no instante t . Outra forma de definir o valor médio de $F(\mathcal{O}(t))$ é em termos de uma coleção muito grande de sistemas identicamente preparados, formando um ensemble. Desta maneira devemos fazer uma média no ensemble de n sistemas,

$$\langle F(\mathcal{O}(t)) \rangle \equiv \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n F(o_j(t)). \quad (3.2)$$

Estas duas formas de definir a média $\langle F(\mathcal{O}(t)) \rangle$ podem ser entendidas como totalmente equivalentes. Outra média que podemos tomar de $F(\mathcal{O}(t))$ é a média temporal,

$$\overline{F(\mathcal{O}(t))} \equiv \frac{1}{\Delta t} \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} F(o(t)) dt, \quad (3.3)$$

tal que Δt seja suficientemente grande com relação às flutuações de $\mathcal{O}(t)$.

Se o processo estocástico é estacionário, ou seja, suas propriedades probabilísticas não variam com o tempo, e Δt é suficientemente grande, de modo que $\mathcal{O}(t)$ varie por todo o espaço amostral, então a média temporal e a média probabilística são iguais,

$$\langle F(\mathcal{O}(t)) \rangle = \overline{F(\mathcal{O}(t))}. \quad (3.4)$$

Isto é chamado de teorema ergódico e os processos que o seguem são chamados de processos ergódicos. Nesta tese todos os processos estacionários são deste tipo.

Outro conceito importante para se estudar um processo estocástico são o que vamos chamar aqui de funções de correlação. Tais funções são obtidas pela média de duas ou mais variáveis estocásticas dependentes de dois ou mais tempos diferentes,

como por exemplo, $\langle \mathcal{O}_1(t)\mathcal{O}_2(t') \rangle$. No caso em que a função de correlação é feita para apenas uma variável, como $\langle \mathcal{O}(t)\mathcal{O}(t') \rangle$, vamos chamar de função de autocorrelação.

Voltando para o caso de um circuito RLC série, sua equação de Langevin clássica é a sua equação macroscópica acrescida de um termo de ruído representando suas flutuações microscópicas. Esta contribuição flutuante descreve a ação do reservatório térmico sobre o circuito, que por sua vez dissipa irreversivelmente a sua energia para o ambiente através da resistência. Escrevendo a equação do circuito em termos da carga no capacitor, $q(t)$, temos

$$L\frac{d^2q(t)}{dt^2} + R\frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = \varepsilon_r(t), \quad (3.5)$$

na qual $\varepsilon_r(t)$ é uma força eletromotriz flutuante fazendo o papel de ruído proveniente do reservatório térmico. Dada a equação de Langevin (3.5), para que o modelo estocástico do circuito ressonante seja completo, devemos estabelecer as propriedades estocásticas da tensão flutuante $\varepsilon_r(t)$. O caso interessante mais simples de ruído é um processo gaussiano e markoviano. Um processo gaussiano é completamente determinado pela sua média simples e sua média quadrática. No nosso caso devemos ter

$$\langle \varepsilon_r(t) \rangle = 0. \quad (3.6)$$

Se o processo também é markoviano, isto é, a probabilidade da variável estocástica assumir quaisquer valores possíveis em dois instantes quaisquer não depende de instantes anteriores, então o processo pode ser completamente descrito aproximadamente por (para mais detalhes veja [45] e o primeiro capítulo de [47])

$$\langle \varepsilon_r(t)\varepsilon_r(t') \rangle = K\delta(t - t'), \quad (3.7)$$

na qual K é uma constante a se determinar. Uma das conquistas obtidas pelo teorema flutuação-dissipação, que veremos a seguir, é justamente determinar a constante K .

O comportamento médio da carga no capacitor pode se obtida simplesmente tomando a média da equação de Langevin (3.5), retornando à equação macroscópica,

$$L\frac{d^2\langle q(t) \rangle}{dt^2} + R\frac{d\langle q(t) \rangle}{dt} + \frac{\langle q(t) \rangle}{C} = 0. \quad (3.8)$$

Ademais a média quadrática $\langle (q(t))^2 \rangle$ deve depender da função de correlação (3.7). Por outro lado podemos conhecer $\langle (q(t))^2 \rangle$ através do teorema da equipartição. No

caso de altas temperaturas temos $\langle (q(t))^2 \rangle / 2C = k_B T / 2$.

3.1.2 Teorema Flutuação-Dissipação

Um instrumento teórico de importância central para os estudos desta tese é o teorema flutuação-dissipação. Para apresentarmos este teorema vamos introduzir as transformadas de Fourier de uma variável estocástica qualquer $\mathcal{O}(t)$ representadas pelo par de equações

$$\mathcal{O}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{O}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.9)$$

e

$$\tilde{\mathcal{O}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{O}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (3.10)$$

nas quais $\tilde{\mathcal{O}}(\omega)$ é a variável transformada de Fourier. A seguir vamos indicar todas as respectivas variáveis transformadas de Fourier com o acréscimo do sinal $\sim$.

Podemos aplicar as transformadas de Fourier na equação (3.5), de maneira a obtermos

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\tilde{\varepsilon}_r(\omega)}{Z(\omega)}, \quad (3.11)$$

onde

$$Z(\omega) = R - i \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (3.12)$$

é a impedância do circuito.

Usando o princípio da equipartição e o balanço detalhado da transferência de potência entre partes arbitrárias do circuito, podemos provar que o teorema flutuação dissipação clássico é resumido na equação

$$\langle \varepsilon_r(t) \varepsilon_r(t') \rangle_r = 2Rk_B T \delta(t - t'), \quad (3.13)$$

na qual se vincula a função de autocorrelação das flutuações do reservatório térmico ao elemento dissipativo do sistema, no caso a resistência. Por meio das relações de Wiener-Khintchine (veja a seção 15.15 de [23], pgs. 585-587; ou a seção III-3 de [45], pgs. 58-61), podemos encontrar ainda a distribuição espectral da tensão flutuante,

$$S_\varepsilon(\omega) = \frac{Rk_B T}{\pi}. \quad (3.14)$$

Se usarmos o teorema da equipartição no caso da energia de um oscilador harmônico quântico, o teorema flutuação-dissipação fica

$$\langle \varepsilon_r(t) \varepsilon_r(t') \rangle_r = R \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{\pi} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cos(\omega(t - t')) \quad (3.15)$$

e a distribuição espectral da tensão deve ser

$$S_\varepsilon(\omega) = R \frac{\hbar \omega}{2\pi} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right). \quad (3.16)$$

As expressões (3.15) e (3.16) são respaldadas pela verificação experimental, sendo que (3.13) e (3.14) são consideradas apenas em limites de temperatura alta. A força eletromotriz flutuante descrita acima foi primeiramente estudada por Nyquist [54] e medida por Johnson [55], sendo chamada de ruído de Nyquist.

As expressões (3.15) e (3.16) podem ser deduzidas sem o uso da Mecânica Quântica quando estudadas no âmbito da Eletrodinâmica Estocástica. Isto revela a grande utilidade do método de Langevin clássico para as resoluções de problemas físicos relacionados ao ruído quântico e sistemas abertos. Recentemente Blanco, Humberto França, Santos, Sponchiado e o autor desta tese realizaram alguns estudos sobre o ruído em circuitos quando a emissão radiativa do solenóide é relevante, usando o método da equação de Langevin clássica no âmbito da SED [56, 57]. Verificou-se que além do ruído de Nyquist existe um ruído associado à resistência radiativa do solenóide, acarretando um aumento considerável da densidade espectral da tensão do circuito para altas frequências.

3.2 Equação quântica

3.2.1 Modelo hamiltoniano

A versão quântica das equações de Langevin compõe-se pelas equações de movimento dos operadores do sistema acoplado ao reservatório térmico, calculadas no quadro de Heisenberg. Existem vários modelos para descrever o conjunto sistema-reservatório. Aqui vamos adotar uma hamiltoniana estudada por Zwanzig [49], Ford e Kac, Lewis e O'Connell [50, 51] e Hänggi [52], para descrever um oscilador acoplado a um banho térmico. Neste modelo, conhecido como modelo de osciladores independentes, o oscilador está em interação com um número muito grande ou mesmo infinito de osciladores harmônicos independentes constituintes do banho. A hamiltoniana de

todo o conjunto é

$$\mathcal{H}_{c+r} = \frac{p^2}{2L} + \frac{q^2}{2C} + \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2}{2} (q_j - q)^2 \right], \quad (3.17)$$

na qual q e p são o operador de carga e o seu conjugado canônico do circuito elétrico, respectivamente. Vamos chamar o operador p de corrente canônica, pois é igual à corrente convencional multiplicada por L , no caso deste capítulo e mostrado na equação (3.25) a seguir. A relação de comutação destes operadores é

$$[q, p] = i\hbar. \quad (3.18)$$

Os operadores q_j e p_j são os operadores canonicamente conjugados do j -ésimo oscilador independente que constitui o reservatório. Suas relações de comutação são

$$[q_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}. \quad (3.19)$$

Ao invés de trabalhar com os operadores q , p , q_j e p_j , é muito comum introduzir os operadores de aniquilação e criação do circuito, a e $a^\dagger$, e do reservatório, b_k e $b_k^\dagger$, respectivamente. A relação entre os operadores do circuito são

$$q = \sqrt{\hbar \Omega C / 2} (a^\dagger + a) \quad (3.20)$$

e

$$p = i\sqrt{\hbar \Omega L / 2} (a^\dagger - a). \quad (3.21)$$

Para o reservatório térmico temos

$$q_k = \sqrt{\hbar / 2 \omega_k m_k} (b_k^\dagger + b_k) \quad (3.22)$$

e

$$p_k = i\sqrt{\hbar \omega_k m_k / 2} (b_k^\dagger - b_k). \quad (3.23)$$

A hamiltoniana do sistema completo em termos dos operadores de criação e aniquilação fica

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{c+r} &= \hbar\Omega(a^\dagger a + 1/2) + \sum_k \hbar\omega_k(b_k^\dagger b_k + 1/2) + \\
&= \sum_k \left[-\hbar^2\omega_k^2 m_k (4\Omega L\omega_k m_k)^{-1/2} (a^\dagger + a)(b_k^\dagger + b_k) + (\hbar\omega_k^2 m_k / 4\Omega L)(a^\dagger + a)^2 \right],
\end{aligned} \tag{3.24}$$

a qual leva a resultados equivalente àqueles obtidos pela hamiltoniana (3.17). Os operadores de criação e aniquilação são utilizados apenas no capítulo seguinte e aqui não são mais necessários.

A dedução da equação de Langevin quântica do circuito dever ser feita através das equações de Heisenberg da hamiltoniana (3.17). Elas são

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, q] = \frac{p(t)}{L}, \tag{3.25}$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, p] = -\frac{q(t)}{C} + \sum_j m_j \omega_j^2 (q_j(t) - q(t)), \tag{3.26}$$

$$\frac{dq_j(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, q_j] = \frac{p_j(t)}{m_j} \tag{3.27}$$

e

$$\frac{dp_j(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, p_j] = -m_j \omega_j^2 (q_j(t) - q(t)). \tag{3.28}$$

Rearranjando as equações de forma a isolar o operador de carga do circuito, chegamos à equação procurada,

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + \int_0^t dt' \xi(t-t') \frac{dq(t')}{dt'} + \frac{q(t)}{C} = \varepsilon_r(t), \tag{3.29}$$

sendo que identificamos o operador de ruído do ambiente ou a força eletromotriz flutuante do reservatório como

$$\varepsilon_r(t) = \sum_j [(q_j(0) - q(0))m_j \omega_j^2 \cos(\omega_j t) + p_j(0)\omega_j \sin(\omega_j t)]. \tag{3.30}$$

Podemos notar também que a função

$$\xi(t) = \sum_j m_j \omega_j^2 \cos(\omega_j t) D(t), \tag{3.31}$$

é a função de dissipação do circuito, na qual

$$D(t) = \begin{cases} 0, & \text{se } t < 0 \\ \frac{1}{2}, & \text{se } t = 0 \\ 1, & \text{se } t > 0 \end{cases}. \quad (3.32)$$

Complementarmente à equação de Langevin (3.29), devemos declarar qual é o estado quântico inicial do sistema completo. Aqui vamos fazer que o circuito tem um estado qualquer, $\rho_c(0)$, desacoplado do estado do reservatório, $\rho_r^{(th)}$, que por sua vez está em um estado térmico. Logo o estado do sistema completo é

$$\rho(0) = \rho_c(0) \otimes \rho_r^{(th)}. \quad (3.33)$$

Apontado por Bez [53], o modelo de sistema dissipativo (3.17) possui uma peculiaridade que deve-se ter cuidado. Em razão do termo $m_j \omega_j^2 q^2/2$ em (3.17), a equação de Langevin (3.29) possui um termo $\sum_j q(0) m_j \omega_j^2 \cos(\omega_j t)$, que depende da condição inicial do operador q . Este termo espúrio, originário da condição idealizada de que circuito está inicialmente desacoplado do ambiente, pode ser absorvido pelo operador de ruído como é feito em (3.30). Assim a matriz densidade do reservatório térmico deve ser

$$\rho_r^{(th)} = \frac{\exp(-\mathcal{H}_r/k_B T)}{\text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}_r/k_B T)]}. \quad (3.34)$$

com

$$\mathcal{H}_r = \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2}{2} (q_j - q)^2 \right], \quad (3.35)$$

ao invés de uma matriz densidade que depende apenas dos operadores do reservatório. Para fins de cálculo, o termo espúrio de (3.30) e o operador q de (3.34) podem ser descartados, levando a uma relação flutuação-dissipação consistente.

Buscando uma função de autocorrelação do operador de ruído, vamos definir a média quântica nos operadores do reservatório como

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle_r = \text{Tr}_r[\mathcal{O}(t) \rho_r^{(th)}]. \quad (3.36)$$

Portanto podemos calcular a seguinte função de autocorrelação do ruído

$$\frac{1}{2} \langle [\varepsilon_r(t), \varepsilon_r(t')]_+ \rangle_r = \sum_j \frac{\hbar m_j \omega_j^3}{2} \coth\left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T}\right) \cos(\omega_j(t - t')), \quad (3.37)$$

na qual foi feito o ordenamento simétrico dos operadores de ruído, indicado pela notação $[\varepsilon_r(t), \varepsilon_r(t')]_+ = \varepsilon_r(t)\varepsilon_r(t') + \varepsilon_r(t')\varepsilon_r(t)$.

A expressão (3.37) representa o teorema flutuação-dissipação da equação (3.29). Por meio do mesmo procedimento para calcular a expressão (3.37) é possível mostrar que a tensão flutuante $\varepsilon_r(t)$ é um processo gaussiano. Notemos que a função de autocorrelação (3.37) é feita usando um certo tipo de ordenamento, pois no caso quântico surge o problema da não-comutatividade de operadores. De fato podemos verificar que $\langle \varepsilon_r(t)\varepsilon_r(t') \rangle_r \neq \langle \varepsilon_r(t')\varepsilon_r(t) \rangle_r$ (veja [47] para o cálculo destas funções de correlação). Assim a expressão (3.37) é mais precisa do que (3.15), a qual é considerada um caso semiclássico.

A fim de não acrescentarmos complicações desnecessárias a esta tese, vamos tomar o caso mais simples de dissipação do circuito, que é o caso sem memória (markoviano), ou seja,

$$\xi(t) = 2R\delta(t), \quad (3.38)$$

na qual R é a resistência constante do circuito. Feita esta aproximação, a expressão (3.37) reduz-se a

$$\frac{1}{2}\langle [\varepsilon_r(t), \varepsilon_r(t')]_+ \rangle_r = R \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{\pi} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cos(\omega(t-t')), \quad (3.39)$$

cujas respectivas distribuições espectrais já foi apresentada em (3.16). Logo a equação de Langevin (3.29) deve ter a forma mais simples e familiar

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = \varepsilon_r(t), \quad (3.40)$$

porém lembrando de que se trata de uma equação de operadores.

3.2.2 Comparação com o caso clássico

As equações de Langevin clássica e quântica possuem algumas similaridades. É possível mostrar que para sistemas físicos lineares, como o circuito RLC ou um dipolo elétrico irradiando em um banho de radiação, os valores médios das grandezas físicas relevantes feitos no formalismo clássico da SED levam aos mesmos resultados obtidos pelo formalismo quântico, se os operadores quânticos são ordenados simetricamente [58]. Um exemplo desta propriedade pode ser visto comparando-se as funções de autocorrelação da tensão flutuante (3.15) e (3.39).

No entanto, além do aspecto mais óbvio de a equação clássica lidar com variáveis

ordinárias e a equação quântica lidar com operadores quânticos, existem várias diferenças nos resultados obtidos por uma equação ou outra. A equação clássica não pode descrever adequadamente muitas situações não-lineares que levam à dependência da ordem dos operadores, as quais são explicadas quanticamente. Um exemplo são as propriedades estatísticas da radiação emitida pelo fenômeno de fluorescência ressonante, cujas funções de correlação de segunda ordem dos operadores atômicos não podem ser explicados pelas equações clássicas [18].

Apesar destas dificuldades, devemos mencionar que recentemente um problema não-linear de taxa de escape de um poço potencial para baixas temperaturas foi tratado classicamente por Humberto França, Sponchiado e o autor desta tese [59]. Nesta abordagem recorreu-se ao uso da equação de Fokker-Planck. Não vamos tratar deste tema, pois está fora do escopo desta tese. Uma outra linha de pesquisa tem sido feita por França, Malta, Sponchiado, Gomes e o autor desta tese no estudo das propriedades da equação de Schrodinger de um dipolo elétrico imerso em um campo de radiação estocástico clássico [60, 61]. Estes trabalhos abrem possibilidades de encontrar novas relações entre as equações clássicas e quânticas, porém também não são tratados nesta tese.

Capítulo 4

Amortecimento radiativo revisto

Um dos propósitos desta tese é fornecer uma descrição quântica alternativa original ao amortecimento radiativo [62]. Neste capítulo vamos calcular as equações da magnetização macroscópica partindo de um modelo hamiltoniano da amostra magnética acoplada a um circuito ressonante, que por sua vez está acoplado a um reservatório térmico. Para isto vamos usar o método das equações de Langevin quânticas apresentado no capítulo anterior. Alcançada a nossa primeira meta de obter uma descrição do amortecimento radiativo, passamos a investigar possíveis efeitos de origem microscópica. Assim estudamos a evolução livre da magnetização macroscópica, considerando que o estado inicial do circuito é um estado coerente. Nesta situação, podemos mostrar que em certas condições a magnetização pode apresentar oscilações de Rabi, assim como movimentos mais complexos, como permanecer totalmente invertida com relação ao seu valor de equilíbrio durante períodos bem maiores do que o tempo típico do amortecimento radiativo.

4.1 Spins acoplados a um circuito dissipativo

Diferentemente dos processos de relaxação spin-spin e spin-rede, o amortecimento radiativo é um fenômeno coletivo do acoplamento dos dipolos da amostra com o circuito elétrico. Logo é necessária uma descrição aplicável aos dipolos como um todo. Assim vamos considerar que a amostra magnética é formada por N spins homogeneamente distribuídos em um volume V_s . Cada n -ésimo spin é representado pelos operadores de spin $\vec{S}^{(n)} = S_x^{(n)}\hat{x} + S_y^{(n)}\hat{y} + S_z^{(n)}\hat{z}$. Os dipolos não interagem diretamente entre si e os operadores de dipolos diferentes comutam entre si em instantes iguais. Assim como fizemos na seção 2.3, neste capítulo vamos desprezar

os efeitos de relaxação. Para descrever os dipolos coletivamente vamos introduzir os operadores de spin coletivos,

$$J_k = \sum_{n=1}^N S_k^{(n)}, \quad k \in \{x; y; z\}. \quad (4.1)$$

Como a amostra magnética é homogênea e os comprimentos de onda dos campos magnéticos são muito maiores do que as dimensões de todo o sistema físico, podemos considerar que a amostra magnética tem um momento de dipolo magnético dado por

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{J} = \hbar\gamma(J_x\hat{x} + J_y\hat{y} + J_z\hat{z}), \quad (4.2)$$

sem qualquer dependência espacial. A exemplo dos operadores de spin simples, os operadores de spin coletivos seguem as seguintes relações de comutação

$$[J_j, J_k] = i\epsilon_{jkl}J_l, \quad j; k; l \in \{x, y, z\} \quad (4.3)$$

e

$$[|\vec{J}|^2, J_k] = 0, \quad k \in \{x, y, z\}, \quad (4.4)$$

sendo que $|\vec{J}|^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$.

Considerando um grupo de átomos irradiantes como um único sistema quântico caracterizado por operadores coletivos, Dicke pode estudar o processo de emissão espontânea coletiva conhecido como superradiância [37]. Assim como os operadores coletivos de spin obedecem a relações de comutação de momento angulares (4.3) e (4.4), Dicke introduziu o conceito de autoestados simultâneos dos operadores coletivos J_z e $|\vec{J}|^2$, seguindo equações análogas às equações (2.36) e (2.37). No apêndice 7.3 mostramos algumas propriedades destes estados coletivos da amostra. Nos desenvolvimentos a seguir vamos utilizar o quadro de Heisenberg para calcular as equações dinâmicas dos operadores do sistema, de modo que os estados de Dicke são úteis para obter os valores médios dos operadores.

A partir dos operadores coletivos de spin, podemos escrever a hamiltoniana da amostra magnética sob a ação do campo estático $\vec{H}_0 = H_0\hat{z}$, logo

$$\mathcal{H}_s = -\hbar\omega_0 J_z. \quad (4.5)$$

Além disso, vamos considerar que a amostra magnética está localizada no interior

do solenóide do circuito elétrico que já descrevemos nas seções 2.3 e 3.2. Então a hamiltoniana do circuito acoplado ao reservatório térmico, $\mathcal{H}_{c+r}$, é dada pela expressão (3.17), cujos operadores obedecem às relações de comutação (3.18) e (3.19). Aqui não devemos pressupor que a corrente canônica do circuito seja $p = \frac{1}{L}\dot{q}$, pois, como veremos mais a frente, devemos levar em conta a corrente elétrica induzida pela amostra.

Para completarmos nossa descrição do sistema físico completo, devemos levar em conta a hamiltoniana de interação da amostra com o circuito. Para tal devemos notar que o eixo do solenóide está na direção x . Assim a corrente canônica produz um campo magnético no interior das espiras do solenóide dado por $\vec{H}_c = \sqrt{\frac{4\pi}{LV_c}} p \hat{x}$. Logo

$$\mathcal{H}_{sc} = -\hbar g J_x p, \quad (4.6)$$

na qual é introduzida a constante de acoplamento da amostra com o circuito,

$$g = \gamma \sqrt{\frac{4\pi}{LV_c}}. \quad (4.7)$$

Conhecidas toda as partes do sistema, podemos escrever a hamiltoniana total,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sc} + \mathcal{H}_{c+r}. \quad (4.8)$$

Como estamos interessados na evolução dinâmica da magnetização da amostra, vamos procurar pelas equações de Langevin quânticas dos operadores coletivos de spin. Para isto vamos calcular as equações de Heisenberg de todos os operadores dinâmicos da hamiltoniana (4.8). Então temos

$$\frac{dJ_z(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, J_z] = -g J_y(t) p(t), \quad (4.9)$$

$$\frac{dJ_x(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, J_x] = \omega_0 J_y(t), \quad (4.10)$$

$$\frac{dJ_y(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, J_y] = -\omega_0 J_x(t) + g J_z(t) p(t), \quad (4.11)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, q] = \frac{p(t)}{L} - \hbar g J_x(t), \quad (4.12)$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, p] = -\frac{q(t)}{C} + \sum_j m_j \omega_j^2 (q_j(t) - q(t)), \quad (4.13)$$

$$\frac{dq_j(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, q_j] = \frac{p_j(t)}{m_j} \quad (4.14)$$

e

$$\frac{dp_j(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, p_j] = -m_j\omega_j^2(q_j(t) - q(t)). \quad (4.15)$$

Como havíamos alertado anteriormente, a equação (4.12) mostra que no caso presente a corrente canônica não é simplesmente proporcional à corrente usual, mas tem a contribuição extra da corrente induzida pela amostra magnética, $-\hbar g J_x(t)$.

Podemos combinar as equações (4.12), (4.13), (4.14) e (4.15), de forma a escrever a equação do circuito elétrico

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = -\hbar g L \frac{dJ_x(t)}{dt} + \varepsilon_r(t), \quad (4.16)$$

na qual a força eletromotriz flutuante $\varepsilon_r(t)$ é a mesma que na expressão (3.30), obedecendo a função de autocorrelação (3.39). Isto revela que o mecanismo de flutuação e dissipação do sistema completo se dá através apenas pela resistência elétrica do circuito. Este ponto do modelo aqui introduzido está de acordo com vários trabalhos da literatura [21, 43], que alertam para o fato de que a energia da amostra magnética não é dissipada diretamente para o ambiente no processo de amortecimento radiativo, mas indiretamente através do circuito ressonante.

Para se deduzir as equações de Langevin da amostra é necessário obter-se a solução completa (partes transiente e estacionária) da equação (4.16). Assim é conveniente definir algumas constantes relevantes do circuito: a sua frequência de oscilação natural,

$$\Omega = (LC)^{-1}, \quad (4.17)$$

o inverso do tempo característico de dissipação,

$$\alpha = \frac{R}{2L}, \quad (4.18)$$

e a sua frequência de oscilação efetiva

$$\beta = \sqrt{\Omega^2 - \alpha^2}. \quad (4.19)$$

Antes de obter a solução da equação (4.16), devemos notar que as oscilações do circuito ressonante são muito mais rápidas do que seu tempo de dissipação, isto é, $\Omega^2 \gg \alpha^2$. Contudo para obtermos uma solução razoável basta assumirmos a condição

$$\Omega^2 > \alpha^2. \quad (4.20)$$

Então a solução da equação (4.16) é

$$\begin{aligned} q(t) &= q(0)e^{-\alpha t} \left(\cos(\beta t) + \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t) \right) + p(0) \frac{1}{L\beta} e^{-\alpha t} \sin(\beta t) + \\ &- \hbar g \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] J_x(t') + \\ &+ \frac{1}{L\beta} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \sin(\beta(t-t')) \varepsilon_r(t'). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Substituindo a expressão (4.21) na equação (4.12) segue que

$$\begin{aligned} p(t) &= -q(0) \frac{L\Omega^2}{\beta} e^{-\alpha t} \sin(\beta t) + p(0) e^{-\alpha t} \left(\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t) \right) + \\ &+ \hbar g L \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[2\alpha \cos(\beta(t-t')) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] J_x(t') + \\ &+ \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon_r(t'). \end{aligned} \quad (4.22)$$

A expressão da corrente canônica (4.22) poderia ser substituída nas equações (4.9) e (4.11), de modo que junto com (4.10) obteríamos um sistema de equações de Langevin. No entanto isto resultaria em um sistema de equações íntegro-diferenciais não-lineares, impossibilitando qualquer cálculo analítico de interesse. O termo impeditivo é a integral cujo integrando depende de $J_x(t)$ em (4.22). Para contornar este problema vamos aproximar o operador de spin em (4.22) por

$$J_x(t') = \frac{1}{2}(J^+(t') + J^-(t')) \simeq \frac{1}{2}[J^+(t)e^{i\omega_0(t-t')} + J^-(t)e^{-i\omega_0(t-t')}]. \quad (4.23)$$

Isto é possível, pois podemos aproximadamente decompor o movimento do operador de spin em um movimento muito rápido referente às oscilações de Larmor e um movimento mais lento referentes a movimentos de nutação, como o amortecimento radiativo e possíveis oscilações de Rabi. Esta decomposição do movimento do spin pode ser feita supondo que a perturbação do circuito sobre a amostra num dado período de tempo não depende dos períodos anteriores, o que é conhecido por aproximação markoviana ou adiabática (veja apêndice 7.2). Esta aproximação

também foi usada por Ackerhalt, Knight, Eberly, Milonni e Smith [63, 64] para se estudar a emissão espontânea de partículas de dois níveis interagindo com campos de radiação. Feita esta aproximação, podemos fazer mais uma simplificação tomando agora a condição $\Omega^2 \gg \alpha^2$. Logo a expressão (4.22) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
p(t) = & i\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}}e^{-\alpha t}(e^{i\Omega t}a^\dagger(0) - e^{-i\Omega t}a(0)) + \\
& + \frac{\hbar g L}{2} \left[\frac{\Omega^2 + 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 + 2i\alpha\omega_0} J^-(t) + \frac{\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} J^+(t) \right] + \\
& + \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon_r(t'). \quad (4.24)
\end{aligned}$$

Ao invés de trabalharmos com os operadores $J^\pm$ e J_z é mais conveniente trabalharmos com os operadores transformados $J_\pm$ e $J_Z = J_z$ por uma rotação unitária do subespaço de spin $U_r = e^{-i\omega_r t J_z}$, isto é, vamos passar para os operadores de spin no referencial girante. Efetivamente devemos ter a transformação

$$J^\pm = J_\pm e^{\mp i\omega_r t}. \quad (4.25)$$

Assim as equações (4.9), (4.10) e (4.11) resultam em

$$\frac{dJ_z(t)}{dt} = \frac{ig}{2}(J_+(t)e^{-i\omega_r t} - J_-(t)e^{i\omega_r t})p(t), \quad (4.26)$$

$$\frac{dJ_+(t)}{dt} = -i\delta\omega J_+(t) + ig e^{i\omega_r t} J_z(t)p(t) \quad (4.27)$$

e

$$\frac{dJ_-(t)}{dt} = i\delta\omega J_-(t) - ig e^{-i\omega_r t} J_z(t)p(t). \quad (4.28)$$

Por meio da substituição da expressão (4.24) nas equações (4.26), (4.27) e (4.28), e com o uso da relação (4.25), e aplicando a aproximação de onda girante, obtemos as equações quânticas de Langevin dos operadores coletivos de spin. As equações às quais se chega são não-lineares em razão de termos com produtos de operadores de spin com operadores do circuito e do banho térmico. Logo espera-se que a resposta do sistema de spins às perturbações não respeite a regra linear de que a resposta do sistema à soma das perturbações seja igual à soma das respostas a cada perturbação. Isto introduz uma dificuldade extra que é resolvida fixando-se um critério único de ordenamento de operadores. Seguindo o critério de ordenamento normal e fazendo

a aproximação de onda girante, temos as seguintes equações,

$$\frac{dJ_z(t)}{dt} = \frac{ig}{2} \left(\frac{\hbar g L}{2} \frac{\Omega^2 + 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 + 2i\alpha\omega_0} J_-(t) + \mathfrak{G}^\dagger(t) \right) J_+(t) + \text{H.C.}, \quad (4.29)$$

$$\frac{dJ_+(t)}{dt} = -i\delta\omega J_+(t) + igJ_z(t) \left(\frac{\hbar g L}{2} \frac{\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} J_+(t) + \mathfrak{G}(t) \right) \quad (4.30)$$

e

$$\frac{dJ_-(t)}{dt} = i\delta\omega J_-(t) - ig \left(\frac{\hbar g L}{2} \frac{\Omega^2 + 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 + 2i\alpha\omega_0} J_-(t) + \mathfrak{G}^\dagger(t) \right) J_z(t), \quad (4.31)$$

nas quais

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}(t) &= -i\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}} e^{-\alpha t} e^{i(\omega_r - \Omega)t} a(0) + \\ &+ e^{i\omega_r t} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon_r^{(-)}(t') \end{aligned} \quad (4.32)$$

e

$$\varepsilon_r^{(-)}(t) = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar\omega_k^3 m_k}{2}} e^{-i\omega_k t} \left(b_k(0) - \sqrt{\frac{2\omega_k m_k}{\hbar}} q(0) \right). \quad (4.33)$$

Devemos notar que nas equações acima estamos considerando γ positivo, logo o operador J_+ aplicado no estado da amostra cria um quantum de magnetização positiva projetada em z , mas aniquila um quantum de energia do sistema; e para J_- temos o inverso (veja a expressão (7.37) no apêndice 7.3). Portanto, neste caso, os operadores J_+ devem ser postos à direita e J_- à esquerda.

Embora os valores físicos observáveis devam ser os mesmos para qualquer ordenamento estabelecido, diferentes interpretações são dadas para os termos das equações de Langevin para diferentes ordenamentos. Segundo o ordenamento normal adotado nas equações (4.29), (4.30) e (4.31), a reação dissipativa dos spins e o concomitante desvio da frequência de Larmor são todos originários dos termos com produtos duplos de operadores de spin. Por outro lado as flutuações provenientes do circuito e do reservatório térmico devem-se aos termos com os operadores $\mathfrak{G}(t)$ ou $\mathfrak{G}^\dagger(t)$ (para um caso análogo veja [63, 64, 65]). A adoção do ordenamento normal foi feita por questões de cálculos, que são esclarecidas mais adiante.

4.2 A dinâmica dissipativa

As equações (4.29), (4.30) e (4.31) descrevem completamente a evolução temporal dos operadores de spin da amostra magnética, as quais dependem dos operadores iniciais ($t = 0$) do circuito e do banho térmico, que são entendidos como o ruído quântico do sistema. Estas equações contêm a descrição dinâmica do sistema para qualquer estado quântico inicial dado. No caso do amortecimento radiativo, a amostra é preparada através da aplicação de um pulso de Rabi de radiofrequência, de modo que a magnetização macroscópica inicial seja $\vec{M}(0) = M_x(0)\hat{x} + M_y(0)\hat{y} + M_z(0)\hat{z}$ de módulo $|\vec{M}(0)| = M_0$. O estado quântico microscópico desta amostra é muito complicado e vamos apenas representá-la através do operador densidade reduzido $\rho_s(0)$. Assim a magnetização macroscópica pode ser calculada dentro do contexto do formalismo de Heisenberg, $\vec{M}(t) = \frac{\hbar\gamma}{V_s} \langle \vec{J}(t) \rangle = \frac{\hbar\gamma}{V_s} \text{Tr}_s[\vec{J}(t)\rho_s(0)]$. Após esta preparação a amostra é deixada a interagir livremente com o circuito ressonante, que neste caso vamos considerá-lo em equilíbrio térmico, assim como o reservatório. Vamos supor que a amostra, o circuito e o reservatório estão inicialmente desacoplados, de modo que o estado quântico inicial do sistema completo é o produto tensorial dos estados quânticos das partes, assim o operador densidade inicial do sistema completo é

$$\rho(0) = \rho_s(0) \otimes \rho_c^{(th)} \otimes \rho_r^{(th)}, \quad (4.34)$$

na qual $\rho_c^{(th)}$ e $\rho_r^{(th)}$ são as matrizes densidades dos estados térmicos do circuito e do reservatório respectivamente. A matriz densidade do reservatório já foi apresentada em (3.34) e a matriz densidade do circuito é obtida de forma análoga,

$$\rho_c^{(th)} = \frac{\exp(-\mathcal{H}_c/k_B T)}{\text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}_c/k_B T)]}. \quad (4.35)$$

Uma hipótese importante para o cálculo a seguir é assumir que qualquer alteração do estado do spin coletivo não altera significativamente o estado térmico do circuito e do reservatório. Isto é equivalente a escrever que os estados de cada parte do sistema são separáveis em todos os instantes, ou seja, $\rho(t) = \rho_s(t) \otimes \rho_c^{(th)} \otimes \rho_r^{(th)}$. Esta aproximação segue a uma noção de interação markoviana entre a amostra, o circuito e o reservatório.

A partir da matriz densidade (4.34) é possível calcular as equações médias de (4.29), (4.30) e (4.31). Começando com os termos de ruído das equações de Langevin, notamos que devemos calcular $\langle J_k(t)b_j(0) \rangle$, $\langle b_j^\dagger(0)J_k(t) \rangle$, $\langle a^\dagger(0)J_k(t) \rangle$ e $\langle J_k(t)a(0) \rangle$.

Assim temos, por exemplo,

$$\begin{aligned}
\langle J_k(t)b_j(0) \rangle &= \text{Tr}[J_k(t)b_j(0)\rho] = \text{Tr}[U^\dagger(t)J_k(0)U(t)b_j(0)\rho(0)] = \\
&= \text{Tr}[J_k(0)U(t)b_j(0)\rho(0)U^\dagger(t)] = \text{Tr}_s[J_k(0)\text{Tr}_{cr}[U(t)b_j(0)\rho(0)U^\dagger(t)]] = \\
&= \text{Tr}_s[J_k(0)\rho_s(t)\text{Tr}_{cr}[b_j(-t)\rho_c^{(th)} \otimes \rho_r^{(th)}]] = 0
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Isto só é possível porque os estados das partes do sistema são separáveis a todos os instantes, como já assumimos anteriormente. Os termos que estamos descartando com esta aproximação são aqueles que descrevem a emissão e absorção estimulada da amostra. No entanto como já foi apontado por Haroche [66, 67], usando equações mestras para estudar a superradiância de uma amostra de N átomos de dois níveis (no seu caso átomos de Rydberg), estes termos relativos às correlações da amostra com os reservatórios têm uma razão em relação ao termos de emissão espontânea (os termos de amortecimento radiativo) de

$$\frac{\bar{n}}{s(t)},$$

na qual $\bar{n} = 1/(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)$ é o número médio de quanta do reservatório térmico na faixa de frequências próxima de ω_0 e $s(t) = J_0 + J_z(t)$ é o número de quanta emitidos pela amostra até o instante t . Assim podemos verificar que nas condições do nosso estudo, $\bar{n} \ll J_0 - J_z$, exceto nos períodos muito restritos iniciais do movimento da magnetização.

De forma completamente equivalente à (4.36), devemos ter $\langle b_j^\dagger(0)J_k(t) \rangle = 0$. Para produtos dos operadores de spin com os operadores do circuito, similarmente temos $\langle J_k(t)a(0) \rangle = 0 = \langle a^\dagger(0)J_k(t) \rangle$. Portanto apenas os termos de amortecimento radiativo, ou seja, os termos com produtos de operadores de spin, são relevantes. Assim as equações (4.29), (4.30) e (4.31) resultam nas seguintes equações médias,

$$\frac{d\langle J_z(t) \rangle}{dt} = \frac{\hbar L g^2}{2} \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} \langle J_-(t)J_+(t) \rangle, \tag{4.37}$$

$$\frac{d\langle J_+(t) \rangle}{dt} = -i\delta\omega \langle J_+(t) \rangle - \frac{\hbar L g^2}{2} \left(\frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} - i \frac{X(\omega_0)/C\omega_0 + R^2}{|Z(\omega_0)|^2} \right) \langle J_z(t)J_+(t) \rangle \tag{4.38}$$

e

$$\frac{d\langle J_-(t) \rangle}{dt} = i\delta\omega\langle J_-(t) \rangle - \frac{\hbar L g^2}{2} \left(\frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} + i \frac{X(\omega_0)/C\omega_0 + R^2}{|Z(\omega_0)|^2} \right) \langle J_-(t) J_z(t) \rangle. \quad (4.39)$$

As equações (4.37), (4.38) e (4.39) possuem uma forma mais simples do que as equações (4.29), (4.30) e (4.31), pois, além de serem equações de c-variáveis, elas não possuem termos de fonte de ruído ou transientes do circuito. No entanto ainda resta algumas complicações nas médias $\langle J_-(t) J_+(t) \rangle$, $\langle J_-(t) J_z(t) \rangle$ e $\langle J_z(t) J_+(t) \rangle$, que não podem ser simplesmente fatoradas em médias de um operador de spin. Uma maneira de resolvermos as equações (4.37), (4.38) e (4.39) é escrevermos as equações de Heisenberg dos produtos $\langle J_-(t) J_+(t) \rangle$, $\langle J_-(t) J_z(t) \rangle$ e $\langle J_z(t) J_+(t) \rangle$ e calcularmos as suas equações médias, o que levaria a um sistema de 6 equações acopladas. Porém as três novas equações teriam termos com médias de produtos triplos de operadores de spin, que necessariamente nos levariam a complementar o sistema de equações com as equações médias de Heisenberg dos produtos triplos de spin, que dependeriam de médias de produtos quádruplos de operados. Este procedimento resultaria em uma hierarquia infinita de equações médias de produtos de spins. Uma forma de resolver este problema seria truncar esta hierarquia de equações em uma dada ordem, conforme foi feito por Bonifacio e Preparata [68]. Aqui simplificamos as equações (4.37), (4.38) e (4.39) com o auxílio dos estados de Dicke, o que é apresentado no apêndice 7.3. Considerando que a amostra é composta por um número muito grande de spins, podemos mostrar que as médias dos produtos de operadores de spin podem ser simplesmente fatoradas, isto é, as médias podem ser feitas para cada operador separadamente.

Assim fatorando os produtos de operadores das equações (4.37), (4.38) e (4.39) e lembrado que $\vec{M} = \frac{\hbar\gamma}{V_s} \langle \vec{J} \rangle$, obtemos as seguintes equações macroscópicas

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = 2\pi\gamma\eta \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} M_+(t) M_-(t) = 2\pi\gamma\eta \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} (M_0^2 - M_z^2(t)), \quad (4.40)$$

$$\frac{dM_+(t)}{dt} = -i\delta\omega' M_+(t) - 2\pi\gamma\eta \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} M_+(t) M_z(t) \quad (4.41)$$

e

$$\frac{dM_-(t)}{dt} = i\delta\omega' M_-(t) - 2\pi\gamma\eta \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} M_-(t) M_z(t), \quad (4.42)$$

sendo que

$$\delta\omega' = \omega_0 - 2\pi\gamma\eta M_z(t) \frac{X(\omega_0)/C\omega_0 + R^2}{|Z(\omega_0)|^2} - \omega_r. \quad (4.43)$$

Da expressão (4.43) vamos definir a função de desvio de frequência

$$\zeta(\omega_0) = 2\pi\gamma\eta M_0 \frac{X(\omega_0)/C\omega_0 + R^2}{|Z(\omega_0)|^2}. \quad (4.44)$$

Devemos lembrar de que as equações (4.40), (4.41) e (4.42) descrevem a magnetização de uma amostra cujos tempos de relaxação são muito grandes. Uma das propriedades das equações (4.40) e (4.41) é conservarem o módulo da magnetização, isto é,

$$\frac{d|\vec{M}|^2}{dt} = 0. \quad (4.45)$$

Com isso, podemos resolvê-las escrevendo as componentes da magnetização como $M_z(t) = M_0 \cos(\theta(t))$, $M_+(t) = M_0 \sin(\theta(t))e^{i\phi(t)}$ e $M_-(t) = M_+^*(t)$, tais que $\theta(t)$ é o ângulo da magnetização com o eixo z e $\phi(t)$ é o ângulo da projeção da magnetização no plano xy com o eixo x . Assim obtemos

$$\tan\left(\frac{\theta(t)}{2}\right) = \tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{-t/\tau_R(\omega_0)}, \quad (4.46)$$

tal que o tempo característico de amortecimento é

$$\tau_R(\omega_0) = \left[2\pi\gamma\eta M_0 \frac{RL\omega_0}{|Z(\omega_0)|^2} \right]^{-1}. \quad (4.47)$$

As equações (4.40), (4.42) e (4.41) são basicamente as mesmas equações estudadas por outros autores, com a diferença de que anteriormente se tomou um tempo característico de amortecimento $\tau_R = (2\pi\eta M_0 L\Omega/R)^{-1}$, correspondente ao caso particular de sintonia exata entre o circuito e a precessão de Larmor da amostra, $\Omega = \omega_0$, do resultado (4.47). As componentes da magnetização macroscópica ficam então

$$M_z(t) = M_0 \tanh\left(\frac{t - t_i}{\tau_R(\omega_0)}\right) \quad (4.48)$$

e

$$M_+(t) = M_0 \operatorname{sech}\left(\frac{t - t_i}{\tau_R(\omega_0)}\right) e^{i\phi(t)}, \quad (4.49)$$

Figura 4.1: Trajetória do vetor da magnetização no caso de sintonia perfeita, $\omega_0 = \Omega = 192,8\text{Mc/seg.}$ Outros dados veja texto. O trajeto da magnetização é ascendente.

nas quais

$$t_i = \tau_R(\omega_0) \ln \left(\tan \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \right) \quad (4.50)$$

e

$$\phi(t) = \phi_0 - (\omega_0 - \omega_r)t + \zeta(\omega_0)\tau_R(\omega_0) \ln \left(\frac{\cosh((t - t_i)/\tau_R(\omega_0))}{\cosh(t_i/\tau_R(\omega_0))} \right), \quad (4.51)$$

As expressões acima mostram mais detalhadamente o movimento da magnetização, que vimos na Seção 2.3. Além do movimento da magnetização para o valor de equilíbrio mantendo o seu módulo constante, ocorre um desvio da frequência de precessão. O desvio de frequência de precessão depende do tempo e é descrito pelo último termo do segundo membro da expressão (4.51). Isto é razoável, uma vez que o comportamento dissipativo do sistema deve ser acompanhado de um desvio da frequência natural de oscilação, no caso um desvio da frequência de Larmor. Este comportamento já foi obtido por Stroud, Eberly, Lama e Mandel [69], quando estudaram o comportamento de átomos de dois níveis em uma emissão superradiante.

Figura 4.2: Trajetória do vetor da magnetização no caso dessintonizado, $\Omega = 192,8\text{Mc/seg}$ e $\Omega = 192,7\text{Mc/seg}$. Outros dados veja texto. O trajeto da magnetização é ascendente.

Figura 4.3: Tempo característico de amortecimento, τ_R , em função da frequência de Larmor, ω_0 .

Usando os mesmos dados do circuito e da amostra da seção 2.3, podemos construir as figuras 4.1 e 4.2 da trajetória da magnetização partindo de um ângulo inicial $\theta_0 \simeq \pi$ no referencial girante de frequência ω_0 . Na figura 4.1 vemos o caso de sintonia perfeita entre a precessão de Larmor da amostra e o circuito. Podemos notar que neste caso o desvio da frequência de Larmor tem contribuição insignificante. No entanto quando a frequência natural do circuito e a de Larmor estão levemente fora de sintonia, um desvio dependente do tempo na frequência de Larmor já pode ser notado, como podemos ver na figura 4.2. Por outro lado o tempo característico de amortecimento cresce muito rapidamente conforme o circuito e a amostra ficam fora de sintonia, como podemos ver na figura 4.3. Isto torna o efeito de amortecimento menos notável, uma vez que a relaxação passa a ter uma importância relativa maior.

4.3 Dinâmica oscilante amortecida

Deduzimos na seção anterior o comportamento da amostra magnética puramente dissipativo, novamente lembrando de que o fluxo irreversível de energia da amostra ocorre através do circuito elétrico, cuja resistência é o elemento dissipador de fato. Poderíamos esperar que sob certas condições a amostra magnética apresentasse um comportamento diferente do amortecimento radiativo, mesmo sem recorrer à relaxação usual. Diferentemente da conclusão de Abergel e Lallemand de que nas condições de experimentos de ressonância magnética nuclear não podemos observar oscilações de Rabi decorrentes da interação com o circuito ressonante [8], vamos mostrar a seguir que de fato a magnetização da amostra pode ter um movimento não trivial sob certas condições do circuito. Aproveitando as equações de Langevin encontradas anteriormente, vamos considerar que, além da magnetização macroscópica inicialmente estar fora do equilíbrio, o circuito ressonante também está em um estado inicial excitado. Considerando que o circuito está em um estado coerente inicial e deixando o sistema evoluir livremente, sob condições apropriadas podemos observar oscilações de Rabi amortecidas, além de movimentos mais complexos com um caráter próprio.

Vamos assumir agora que a matriz densidade do sistema completo no instante inicial é

$$\rho(0) = \rho_s(0) \otimes \rho_c(0) \otimes \rho_r^{(th)}, \quad (4.52)$$

na qual a amostra, o circuito e o reservatório térmico estão inicialmente desacopla-

dos. O estado inicial do circuito é um estado coerente, $|A\rangle$, ou seja, um autoestado do operador aniquilação do circuito

$$a(0)|A\rangle = A|A\rangle, \quad (4.53)$$

com um autovalor complexo A . Logo o seu operador densidade é

$$\rho_c(0) = |A\rangle\langle A|. \quad (4.54)$$

Lembrando do primeiro termo da hamiltonina do circuito (3.24) em termo dos operadores de criação e aniquilação, $\hbar\Omega(a^\dagger a + 1/2)$, podemos notar que a energia média instantânea do circuito em um dado estado coerente $|A\rangle$ deve ser $\bar{E} = \hbar\Omega(|A|^2 + 1/2)$.

Com a matriz densidade (4.52) e procedendo como na seção anterior, podemos obter as equações da magnetização macroscópica, num sistema de coordenadas girante de frequência ω_r . No entanto, diferentemente do que vimos na seção anterior, as médias de produtos de operadores do circuito com os spins não são nulas, de fato devem ser

$$\langle J_k(t)a(0) \rangle = \text{Tr}_s [\text{Tr}_c [J_k(t)[\rho_s(0) \otimes (a(0)\rho_c(0))]]] = A\langle J_k(t) \rangle \quad , \quad k \in \{z; -\} \quad (4.55)$$

e

$$\langle a^\dagger(0)J_k(t) \rangle = \text{Tr}_s [\text{Tr}_c [J_k(t)[\rho_s(0) \otimes (\rho_c(0)a^\dagger(0))]]] = A^*\langle J_k(t) \rangle \quad , \quad k \in \{z; +\}. \quad (4.56)$$

Portanto chega-se às seguintes equações

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_R M_0} (M_0^2 - M_z^2(t)) - \frac{1}{2} (B^* e^{-\alpha t} e^{-i(\omega_r - \Omega)t} M_+(t) + B e^{-\alpha t} e^{i(\omega_r - \Omega)t} M_-(t)), \quad (4.57)$$

$$\frac{dM_+(t)}{dt} = -i\delta\omega' M_+(t) - \frac{1}{\tau_R M_0} M_+(t) M_z(t) + B e^{-\alpha t} e^{i(\omega_r - \Omega)t} M_z(t) \quad (4.58)$$

e

$$\frac{dM_-(t)}{dt} = i\delta\omega' M_-(t) - \frac{1}{\tau_R M_0} M_-(t) M_z(t) + B^* e^{-\alpha t} e^{-i(\omega_r - \Omega)t} M_z(t), \quad (4.59)$$

Figura 4.4: Esquema geométrico para se obter a projeção estereográfica, $\Gamma(t)$, da magnetização, $\vec{M}(t)$.

na qual

$$B = \gamma A \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{V_c}} \quad (4.60)$$

e $\delta\omega'$ e τ_R são dados por (4.43) e (4.47) respectivamente.

As equações (4.57), (4.58) e (4.59) podem ser resolvidas escrevendo-as em termos da projeção estereográfica da magnetização $\vec{M}$, como feito por Barbara [9] e Rourke e Augustine [11, 43, 12]. A projeção estereográfica da magnetização é

$$\Gamma(t) = \frac{M_+(t)}{M_0 + M_z(t)}, \quad (4.61)$$

da qual obtemos

$$M_z(t) = M_0 \frac{1 - \Gamma(t)\Gamma^*(t)}{1 + \Gamma(t)\Gamma^*(t)}, \quad (4.62)$$

$$M_+(t) = M_0 \frac{2\Gamma(t)}{1 + \Gamma(t)\Gamma^*(t)} \quad (4.63)$$

e $M_-(t) = (M_+(t))^*$. A figura 4.4 ilustra geometricamente as transformações acima.

Com as expressões (4.61), (4.62) e (4.63) podemos reescrever as equações (4.57), (4.58) e (4.59) de uma maneira unificada,

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = - \left(i\delta\omega' + \frac{1}{\tau_R} \right) \Gamma(t) + B^* e^{-\alpha t} e^{-i(\omega_r - \Omega)t} \Gamma^2(t) + B e^{-\alpha t} e^{i(\omega_r - \Omega)t}. \quad (4.64)$$

A equação (4.64) pertence ao grupo das equações de Riccati generalizadas, cujas soluções podem ser analisadas dentro da teoria das funções de Bessel [70]. A solução da equação (4.64) é

$$\begin{aligned} \Gamma(t) = & \frac{e^{i(\omega_r - \Omega)t}}{2B^*} \left[\lambda e^{\alpha t} + \right. \\ & \left. + |B| \frac{\mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}-1}(\Upsilon(t)) - \mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}+1}(\Upsilon(t)) + K_0(\mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}-1}(\Upsilon(t)) - \mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}+1}(\Upsilon(t)))}{\mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}}(\Upsilon(t)) + K_0 \mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}}(\Upsilon(t))} \right], \end{aligned} \quad (4.65)$$

na qual é dada a função

$$\Upsilon(t) = \frac{|B|e^{-\alpha t}}{\alpha} \quad (4.66)$$

e a constante

$$\lambda = \alpha + \tau_R^{-1}, \quad (4.67)$$

$\mathcal{J}_v$ e $\mathcal{N}_v$ são respectivamente as funções de Bessel e as funções de Neumann (ou Bessel de primeiro tipo e de segundo tipo, esta última escrita muita vezes como Y_v). O fator K_0 depende da condição inicial, que pode ser encontrado notando que o ângulo $\theta(t=0) \equiv \theta_0$ da magnetização deve ser

$$(\tan(\theta_0/2))^2 = \Gamma(0)\Gamma^*(0). \quad (4.68)$$

Logo, usando a solução (4.65), obtemos

$$K_0 = - \frac{(\pm 2|B| \tan(\theta_0/2) - \lambda) \mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}}(|B|/\alpha) - |B|(\mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}-1}(|B|/\alpha) - \mathcal{J}_{\frac{\lambda}{2\alpha}+1}(|B|/\alpha))}{(\pm 2|B| \tan(\theta_0/2) - \lambda) \mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}}(|B|/\alpha) - |B|(\mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}-1}(|B|/\alpha) - \mathcal{N}_{\frac{\lambda}{2\alpha}+1}(|B|/\alpha))} \quad (4.69)$$

na qual o sinal $\pm$ significa $+$ se $0 \leq \theta_0 < \pi$ e $-$ se $\pi < \theta_0 \leq 2\pi$.

Podemos verificar que no limite $|B|/\alpha \rightarrow 0$, isto é, no caso que o sinal coerente no circuito é muito fraco ou que o fator de qualidade ($Q = \omega_0/(2\alpha)$) é muito baixo, a expressão (4.65) tende a

$$\lim_{|B|/\alpha \rightarrow 0} |\Gamma(t)| = \pm \tan(\theta_0/2) e^{-t/\tau_R} \quad (4.70)$$

que corresponde ao caso do amortecimento radiativo já obtido. Outro limite rele-

Figura 4.5: Magnetização M_z em função do tempo t e da energia média inicial do circuito $\bar{E}$ no caso do estado inicial da amostra estar quase totalmente invertido, isto é, $\theta_0 = 0,94\pi$. O tom mais escuro corresponde a $M_z = -M_0$ e o tom mais claro a $M_z = M_0$.

vante é

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Gamma(t) = 0, \quad (4.71)$$

o que confirma a tendência ao equilíbrio esperado, pois neste caso vamos ter $\lim_{t \rightarrow 0} M_z(t) = M_0$ e $\lim_{t \rightarrow 0} M_+(t) = 0$. Estes limites podem ser obtidos das expansões em séries de potências das funções de Bessel [70].

A partir das expressões da magnetização (4.62) e (4.63) com (4.65) podemos estudar o comportamento da amostra magnética. Considerando um circuito com $Q = 9000$ e uma amostra magnética de cloro ^{35}Cl com $\gamma = 2,624 \times 10^3 \text{ rad/G} \cdot \text{seg}$, $\eta = 0,35$, $\chi_0 = 3 \times 10^{-10}$ e $\omega_0 = \Omega = 200 \text{ Mc/seg}$, podemos construir gráficos da magnetização M_z em função do tempo e da energia média inicial do circuito, $\bar{E}$. No caso em que a magnetização está quase totalmente invertida com um ângulo inicial $\theta_0 = 0,94\pi$, vemos na figura 4.5 como ela segue uma dinâmica muito variada conforme variamos $\bar{E}$.

Podemos notar na figura 4.5 que para valores pequenos de $\bar{E}$ a magnetização

Figura 4.6: Magnetização M_z/M_0 em função do tempo no caso de amortecimento radiativo simples, ou seja, para valores de $\bar{E}$ menores do que aproximadamente 4×10^{-4} erg. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

Figura 4.7: Magnetização M_z/M_0 em função do tempo no caso de $\bar{E} = 6,5 \times 10^{-2}$ erg. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

Figura 4.8: Magnetização M_z/M_0 em função do tempo no caso de $\bar{E} = 4 \times 10^2 \text{erg}$. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

Figura 4.9: Magnetização M_z/M_0 em função do tempo no mesmo caso da figura 4.8 ($\bar{E} = 4 \times 10^2 \text{erg}$) com escala reduzida para observar as oscilações iniciais. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

Figura 4.10: Magnetização M_z/M_0 em função do tempo no caso de $\bar{E} = 4 \times 10^3 \text{erg}$. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

Figura 4.11: Magnetização M_z em função do tempo t e da energia média inicial do circuito $\bar{E}$ no caso do estado inicial da amostra ser o estado de equilíbrio, isto é, $\theta_0 = 0$. O tom mais escuro corresponde a $M_z = -M_0$ e o tom mais claro a $M_z = M_0$. Os outros dados do gráfico são os mesmo usados na figura 4.5.

segue o amortecimento radiativo simples como podemos ver na figura 4.6. Mas para valores mais altos de $\bar{E}$ a magnetização pode ocupar um estado de inversão total com relação ao seu estado de equilíbrio por um período prolongado, como vemos na figura 4.7, ou também oscilações do tipo de Rabi amortecidas como nas figuras 4.8 e 4.9, ou ainda ter oscilações de Rabi por um período, depois ficar totalmente invertida por outro período e enfim alcançar o equilíbrio, como na figura 4.10.

Na figura 4.11 podemos ver que mesmo se magnetização da amostra magnética estiver inicialmente em equilíbrio, para valores da energia média inicial do circuito acima de um certo patamar, a magnetização adquire oscilações seguidas ou não de períodos de inversão total. Após algum período estes movimentos também retornam ao equilíbrio.

Como podemos ver, dado um circuito inicialmente em um estado excitado coerente, a amostra magnética pode ter um comportamento muito variado e não trivial. Pudemos encontrar não só oscilações do tipo de Rabi, mas também oscilações acompanhadas de períodos com inversão da magnetização. Todos estes movimentos cessam quando o sistema circuito-amostra alcança o equilíbrio.

Capítulo 5

Ruído de spins

No capítulo anterior vimos a evolução do movimento da magnetização de uma amostra quando o circuito está inicialmente em equilíbrio térmico ou excitado em um estado coerente. Associado a estes movimentos dissipativos, podemos esperar que o sistema apresente um ruído decorrente da sua interação com o ambiente. Há alguns anos atrás Sleator, Hahn, Hilbert e Clarke mediram e elaboraram uma explicação teórica sobre a influência de uma amostra magnética sobre as flutuações térmicas de corrente de um circuito ao qual está acoplada [13, 14]. Estes autores notaram que a emissão espontânea dos spins poderia ser medida através de uma depressão no espectro de flutuações da corrente no circuito centrada na frequência de Larmor. Nestes primeiros trabalhos sobre ruído de spins, utilizou-se uma amostra a baixas temperaturas e um SQUID (da sigla inglesa, Superconducting QUantum Interference Device) como amplificador do sinal no circuito ressonante. Após poucos anos o ruído de spins foi medido à temperatura ambiente por McCoy e Ernst [71], abrindo a possibilidade para diversas aplicações. De fato recentemente Müller e Jerschow produziram imagens de ressonância magnética usando como técnica a medição do ruído de spins [15].

Neste capítulo vamos utilizar as equações de Langevin da amostra magnética para descrever o fenômeno do ruído de spins. Na seção a seguir vamos mostrar a eficácia deste método para explicar o ruído em equilíbrio térmico já estudado nos artigos [13, 14]. Na seção subsequente estudamos um novo fenômeno de ruído que ocorre quando o circuito elétrico é forçado por uma tensão oscilante externa. Vamos ver que a absorção do ruído do circuito pela amostra magnética passa de um pico para três, acarretando em três depressões na densidade espectral da corrente. Este efeito ocorre porque a tensão externa induz um campo oscilante sobre a amostra,

levando a amostra magnética a adquirir pequenas oscilações de Rabi. Isto separa os estados de energia dos spins em outros dois, possibilitando aos spins emitirem energia espontaneamente para a sua rede material em torno de três frequências principais.

5.1 Ruído em equilíbrio térmico

Para podermos fazer um estudo satisfatório do ruído de spins, devemos levar em conta não só as flutuações provenientes da interação do circuito com o ambiente, mas também as flutuações produzidas pela interação dos spins com a rede material na qual estão inseridos. Logo o sistema físico que devemos estudar tem uma hamiltoniana que inclui a hamiltoniana (4.8), do capítulo anterior, e os termos da rede material da amostra magnética, estudados na seção 2.2. A hamiltoniana do sistema completo levando em conta o reservatório térmico do circuito e a rede material da amostra deve ser

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sc} + \mathcal{H}_{c+r} + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{fs}, \quad (5.1)$$

na qual os termos $\mathcal{H}_f$ e $\mathcal{H}_{fs}$ são respectivamente a hamiltoniana da rede material da amostra e a hamiltoniana de interação dos spins com sua rede.

Na seção 2.2 foi mostrado, usando o método da equação mestra, como os termos $\mathcal{H}_f$ e $\mathcal{H}_{fs}$ dão origem às relaxações transversal e longitudinal da magnetização macroscópica. Considerando que a hamiltoniana de interação é da forma

$$\mathcal{H}_{fs} = \sum_n (\mathcal{F}_x^{(n)} S_x^{(n)} + \mathcal{F}_y^{(n)} S_y^{(n)} + \mathcal{F}_z^{(n)} S_z^{(n)}), \quad (5.2)$$

na qual os fatores $\mathcal{F}_j$ são operadores da rede. É possível mostrar, do mesmo modo que fizemos no capítulo 3, que as equações de Langevin da amostra devem ter termos de ruído além dos termos dependentes dos tempos de relaxação, isto é, no referencial do laboratório devemos ter

$$\frac{dJ_z(t)}{dt} = -\frac{1}{T_1}(J_z(t) - J_0) + \frac{ig}{2}(J_+(t) - J_-(t))p(t) + \mathfrak{F}_z(t), \quad (5.3)$$

$$\frac{dJ^+(t)}{dt} = -i\omega_0 J^+(t) - \frac{1}{T_2} J^+(t) + igJ_z(t)p(t) + \mathfrak{F}^+(t) \quad (5.4)$$

e

$$\frac{dJ^-(t)}{dt} = -i\omega_0 J^-(t) - \frac{1}{T_2} J^-(t) + igJ_z(t)p(t) + \mathfrak{F}^-(t). \quad (5.5)$$

na qual $\mathfrak{F}_z(t)$, $\mathfrak{F}^+(t)$ e $\mathfrak{F}^-(t)$ são os operadores de ruído relacionados à rede material da amostra. Aqui não nos interessa mostrar qual é a forma específica dos termos da rede material, apenas nos interessa saber que existe um ruído proveniente da rede associado aos tempos de relaxação. Por hipótese, as suas propriedades estatísticas são

$$\langle \mathfrak{F}_z(t) \rangle = 0 = \langle \mathfrak{F}^\pm(t) \rangle \quad (5.6)$$

e as funções de correlações $\langle \mathfrak{F}_z(t)\mathfrak{F}_z(t') \rangle$, $\langle \mathfrak{F}_z(t)\mathfrak{F}^\pm(t') \rangle$ e $\langle \mathfrak{F}^\pm(t)\mathfrak{F}^\pm(t') \rangle$ podem ser determinadas por meio da aplicação do teorema flutuação-dissipação, porém elas não serão necessárias nos desenvolvimentos a seguir. Ademais supõe-se que os operadores de ruído da rede material não são correlacionados com os operadores do reservatório do circuito. Partindo de considerações diferentes, Kubo também construiu equações de Langevin para amostras magnéticas, com o intuito de estudar o movimento browniano de spins [74].

Nesta seção vamos estudar o ruído do sistema amostra-circuito em equilíbrio térmico, sem a ação de forças externas. Logo podemos esperar que o movimento da magnetização é um movimento aleatório muito próximo da sua posição de equilíbrio estático, $M_0\hat{z} = \frac{\hbar\gamma}{V_s}J_0\hat{z}$. Assim podemos aproximar as equações (5.3), (5.4) e (5.5) fazendo $J_z \rightarrow \langle J_z \rangle = J_0$. Isto significa que estamos considerando que o movimento da projeção J_z é praticamente determinístico, o que é consistente se assumirmos que T_1 é muito grande. Uma vez que $J_0 = \frac{V_s M_0}{\hbar\gamma}$, as equações (5.3), (5.4) e (5.5) reduzem-se a

$$\begin{aligned} \frac{dJ^+(t)}{dt} &= -i\omega_0 J^+(t) - \frac{1}{T_2} J^+(t) + \frac{igV_s M_0}{\hbar\gamma} p(t) + \mathfrak{F}^+(t) \\ &= -i\omega_0 J^+(t) - \frac{1}{T_2} J^+(t) + \frac{i}{Q\tau_R} \left(J^+(t) + \frac{2}{\hbar g} \frac{dq(t)}{dt} \right) + \mathfrak{F}^+(t) \end{aligned} \quad (5.7)$$

e

$$\frac{dJ^-(t)}{dt} = i\omega_0 J^-(t) - \frac{1}{T_2} J^-(t) - \frac{i}{Q\tau_R} \left(J^-(t) + \frac{2}{\hbar g} \frac{dq(t)}{dt} \right) + \mathfrak{F}^-(t). \quad (5.8)$$

A equação do circuito elétrico deve ser novamente

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = -\hbar g L \frac{dJ_x(t)}{dt} + \varepsilon_r(t). \quad (5.9)$$

Para se estudar o ruído estacionário é conveniente introduzirmos operadores transformados de Fourier para os operadores dinâmicos das equações (5.7), (5.8) e (5.9). Assim, usando a notação de (3.9) e (3.10), devemos ter

$$-i\omega \left[R - i \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \right] \tilde{q}(\omega) = \frac{i\hbar g L \omega}{2} (\tilde{J}^+(\omega) + \tilde{J}^-(\omega)) + \tilde{\varepsilon}_r(\omega), \quad (5.10)$$

$$\left[\frac{1}{T_2} + i \left(\omega_0 - \frac{1}{Q\tau_R} - \omega \right) \right] \tilde{J}^+(\omega) = \frac{2\omega}{\hbar g Q \tau_R} \tilde{q}(\omega) + \tilde{\mathfrak{F}}^+(\omega) \quad (5.11)$$

e

$$\left[\frac{1}{T_2} - i \left(\omega_0 - \frac{1}{Q\tau_R} + \omega \right) \right] \tilde{J}^-(\omega) = -\frac{2\omega}{\hbar g Q \tau_R} \tilde{q}(\omega) + \tilde{\mathfrak{F}}^-(\omega). \quad (5.12)$$

Seguindo os trabalhos de Sleator, Hahn, Hilbert e Clarke [13, 14], vamos estudar a influência dos spins no ruído presente no circuito mediante a densidade espectral da sua corrente elétrica, que pode ser medida experimentalmente. Logo manipulando as equações (5.10), (5.11) e (5.12), obtemos

$$-i\omega \tilde{q}(\omega) \left[R - i \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + \frac{\frac{\omega L}{Q\tau_R}}{\frac{1}{T_2} + i(\bar{\omega}_0 - \omega)} - \frac{\frac{\omega L}{Q\tau_R}}{\frac{1}{T_2} - i(\bar{\omega}_0 + \omega)} \right] = \tilde{\varepsilon}(\omega), \quad (5.13)$$

na qual

$$\bar{\omega}_0 = \omega_0(1 - 2\pi\eta\chi_0) \quad (5.14)$$

e também introduzimos uma força eletromotriz flutuante transformada total,

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{\varepsilon}_r(\omega) + \tilde{\varepsilon}_l(\omega), \quad (5.15)$$

que é a soma da força eletromotriz flutuante de Nyquist, associado à resistência do circuito, $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$, com uma força eletromotriz proveniente das flutuações da rede material da amostra magnética,

$$\tilde{\varepsilon}_l(\omega) = \frac{i\hbar g L \omega}{2} \left[\frac{\tilde{\mathfrak{F}}^+(\omega)}{\frac{1}{T_2} + i(\bar{\omega}_0 - \omega)} + \frac{\tilde{\mathfrak{F}}^-(\omega)}{\frac{1}{T_2} - i(\bar{\omega}_0 + \omega)} \right]. \quad (5.16)$$

Lembrando de que a corrente elétrica é dada por $\dot{q}(t) = I(t)$ e a correspondente relação transformada de Fourier é

$$-i\omega \tilde{q}(\omega) = \tilde{I}(\omega), \quad (5.17)$$

podemos escrever a seguinte relação linear entre a corrente e tensão flutuantes,

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{Z'(\omega)}, \quad (5.18)$$

na qual a impedância modificada pela amostra magnética é

$$Z'(\omega) = R - i \left(\omega L' - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (5.19)$$

com uma indutância modificada,

$$L' = L[1 + 4\pi\eta(\chi(\omega) + \chi^*(-\omega))], \quad (5.20)$$

que depende da susceptibilidade complexa da amostra,

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} \frac{1}{(\bar{\omega}_0 - \omega) - i\frac{1}{T_2}}, \quad (5.21)$$

que, com as suas partes real e imaginária separadas, fica

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} \left[\frac{(\bar{\omega}_0 - \omega)T_2^2}{1 + (\bar{\omega}_0 - \omega)^2 T_2^2} + i \frac{T_2}{1 + (\bar{\omega}_0 - \omega)^2 T_2^2} \right]. \quad (5.22)$$

Uma outra forma mais interessante de escrever a impedância (5.19) é

$$Z'(\omega) = R + R_s(\omega) - i \left[\omega(L + L_s(\omega)) - \frac{1}{\omega C} \right], \quad (5.23)$$

na qual está incluída um termo indutivo

$$L_s(\omega) = 4\pi\eta L(\chi'(\omega) + \chi'(-\omega)) \quad (5.24)$$

e um termo resistivo

$$R_s(\omega) = 4\pi\eta L\omega(\chi''(\omega) - \chi''(-\omega)) \quad (5.25)$$

provenientes da interação da amostra com o circuito.

As relações de Wiener-Khintchine estabelecem uma relação entre as funções de correlações temporais e as respectivas densidades espectrais associadas. No nosso caso as relações de Wiener-Khintchine podem ser adaptadas para as funções de correlações no espaço de frequências (espaço transformado de Fourier), que para o caso da tensão e corrente flutuantes são respectivamente

$$\frac{1}{2}\langle[\tilde{\varepsilon}(\omega), \tilde{\varepsilon}^*(\omega')]_+\rangle = G_\varepsilon(\omega)\delta(\omega - \omega') \quad (5.26)$$

e

$$\frac{1}{2}\langle[\tilde{I}(\omega), \tilde{I}^*(\omega')]_+\rangle = G_I(\omega)\delta(\omega - \omega'). \quad (5.27)$$

E aplicando a relação (5.18), podemos relacionar as duas expressões acima através de

$$G_I(\omega) = \frac{G_\varepsilon(\omega)}{|Z'(\omega)|^2} \quad (5.28)$$

Invocando o teorema flutuação-dissipação, podemos concluir que a densidade espectral da corrente flutuante para uma temperatura qualquer é

$$G_I(\omega) = \frac{R + R_s(\omega)}{|Z'(\omega)|^2} \frac{\hbar\omega}{2\pi} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right). \quad (5.29)$$

Entretanto, como é salientado por Sleator et al. [13, 14], mesmo com um aparato experimental a uma temperatura de 1,5K, ainda vale $k_B T \gg \hbar\omega_0$. Logo podemos nos restringir à densidade espectral para altas temperaturas,

$$G_I(\omega) = \frac{R + R_s(\omega)}{|Z'(\omega)|^2} \frac{k_B T}{\pi}. \quad (5.30)$$

Esta densidade espectral nos fornece uma descrição de como o ruído proveniente dos spins da amostra magnética podem afetar a corrente do circuito. A distribuição espectral (5.30) é o mesmo obtido por Sleator et al. [13, 14], o que não surpreende pois naqueles artigos os autores partiram de equações muito similares às nossas.

Vamos agora analisar qual alteração a amostra magnética produz na densidade espectral da corrente flutuante do circuito. Nos artigos de Sleator et al. [13, 14] foram feitas comparações entre resultados teóricos e dados experimentais. Assim reproduzimos aqui alguns dados analisados por eles. Eles consideraram uma amostra magnética tal que o tempo de relaxação é $T_2 = 240\mu s$. Fora alguns aspectos relativos

Figura 5.1: Densidade espectral da corrente completa (veja expressão (5.30)) com $\omega_0 = \Omega = 2\pi \cdot 30,686 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ e dados de Sleator et al. [14]. A densidade espectral está em unidades arbitrárias.

Figura 5.2: Densidade espectral da corrente completa (veja expressão (5.30)) com $\omega_0 \neq \Omega$, na qual $\omega_0 = 2\pi \cdot 30,685 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ e $\Omega = 2\pi \cdot 30,686 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$, e dados de Sleator et al. [14]. A densidade espectral está em unidades arbitrárias.

à medição do ruído, o circuito utilizado era RLC de frequência de ressonância $\Omega = (LC)^{-1/2} = 1,928 \times 10^8 \text{seg}^{-1}$ e fator de qualidade $Q = 7320$, além disso um fator importante utilizado era $R_s(\omega_0)/R = 0,12$. A amostra e o circuito RLC eram mantidos em equilíbrio térmico a uma temperatura de 1,5K, dentro do limite de alta temperatura.

Uma análise da expressão (5.30) nos mostra que o ruído sofre uma atenuação em frequências próximas de $\omega_0 = \Omega$ com relação ao ruído sem amostra, como podemos ver na figura 5.1. Isto ocorre porque a amostra magnética absorve o ruído do circuito principalmente quando os dois sistemas estão em ressonância. A energia absorvida pela amostra é emitida irreversivelmente para a sua rede material. Quando o sistema completo está em equilíbrio térmico, então observa-se o espectro da corrente na forma da figura 5.1.

Uma propriedade importante da interação do circuito com a amostra é que este sistema é muito sensível à sintonia entre a frequência de ressonância do circuito, Ω , e a frequência de Larmor da amostra, ω_0 . No caso em que a frequência de Larmor está dessintonizada da frequência de ressonância do circuito, isto é, $\omega_0 \neq \Omega$, a alteração que a amostra produz no ruído do circuito diminui drasticamente. Na Figura 5.2 é utilizada uma frequência de Larmor $\omega_0 = 1,927 \times 10^8 \text{seg}^{-1}$. Podemos ver que, para esta diferença entre as frequências, a influência da amostra é quase imperceptível.

5.2 Ruído produzido por uma tensão elétrica externa

Na seção anterior pudemos mostrar o sucesso do método desenvolvido nesta tese para descrever o ruído de spins já estudado por Sleator et al. [13, 14]. Vamos mostrar agora que um novo tipo de ruído pode ser encontrado em uma amostra magnética, quando é aplicado uma tensão oscilante no circuito elétrico [75]. Esta é uma situação muito comum em ressonância magnética, porém não se dá atenção em possíveis efeitos de ruído da interação do circuito com a amostra, excetuando-se o já muito conhecido ruído de Nyquist. Assim como fizemos na seção anterior, para estudarmos o ruído de spins, vamos calcular a função de autocorrelação e a densidade espectral da corrente do circuito. Entretanto para chegarmos a esta meta, vamos usar nesta seção o teorema da regressão (veja o livro [48] para uma explicação deste teorema).

Para entendermos o teorema da regressão, vamos aplicá-la ao caso da equação

do circuito da presente seção. A equação do circuito elétrico com a tensão oscilante aplicada é

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = -\hbar g L \frac{dJ_x(t)}{dt} + \varepsilon_r(t) + \varepsilon_{\text{ap}}(t), \quad (5.31)$$

na qual

$$\varepsilon_{\text{ap}}(t) = \varepsilon_0 \cos(\nu t + \varphi) = \frac{\varepsilon_0}{2} [e^{-i(\nu t + \varphi)} + e^{i(\nu t + \varphi)}] \quad (5.32)$$

e φ é uma fase do sinal. O teorema da regressão atesta que, por exemplo, a função de correlação $\langle q(t')q(t) \rangle$ com $t' < t$ obedece à mesma equação diferencial média de $q(t)$, ou seja,

$$L \frac{d^2}{dt^2} \langle q(t')q(t) \rangle + R \frac{d}{dt} \langle q(t')q(t) \rangle + \frac{\langle q(t')q(t) \rangle}{C} = -\hbar g L \frac{d}{dt} \langle q(t')J_x(t) \rangle + \langle q(t') \rangle \varepsilon_{\text{ap}}(t). \quad (5.33)$$

A equação acima pode ser mostrada verificando-se que $\langle q(t')\varepsilon_r(t) \rangle$ deve ser nula se $t' < t$. Isto é decorrente da condição de que o ruído do ambiente num dado instante t não pode atuar no circuito em instantes anteriores, t' . Esta situação deve ser entendida como uma idealização, pois para períodos de tempos muito pequenos podem ocorrer interações entre o sistema e o ambiente que preservem uma certa "memória" (não-markoviana), mas nesta tese este teorema nos é suficiente.

Para encontrarmos as equações da amostra magnética, devemos obter a solução de $p(t)$ a partir de (5.31) e substituir nas equações (5.3), (5.4) e (5.5). As equações resultantes são muito complicadas e não-lineares, logo faremos algumas aproximações razoáveis. Primeiro consideremos que o tempo de relaxação longitudinal é muito grande, de modo que $1/T_1 \ll 1/T_2; 1/\tau_R$. Uma vez que o tempo de relaxação longitudinal é muito longo e estamos interessados no ruído de spins no estado estacionário (depois de um grande tempo que a tensão externa é aplicada), a magnetização da amostra adquire um movimento flutuante muito próximo da sua posição de equilíbrio. No entanto ao invés de aplicarmos a aproximação muito restritiva da seção anterior, vamos linearizar a dissipação dos termos de amortecimento radiativo da seguinte maneira,

$$\frac{1}{J_0 \tau_R(\omega_0)} : J_z(t) J_k(t) : \rightarrow \frac{1}{J_0 \tau_R(\omega_0)} \langle J_z \rangle J_k(t) = \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} J_k(t) \quad , \quad k \in \{z; +; -\}, \quad (5.34)$$

na qual os sinais : : indicam o ordenamento normal. Esta aproximação já foi feita por Guéron, Leroy, Plateau e Decorps [72, 73] para estudar o efeito do amortecimento radiativo na detecção do ruído de spins de prótons da água. Assim as equações da amostra magnética ficam

$$\begin{aligned} \frac{dJ_z(t)}{dt} &= \frac{1}{\tau_1}(J_0 - J_z(t)) + \frac{igL\varepsilon_0}{4} \left(\frac{e^{i\varphi}}{Z^*(\nu)} J_+(t) - \frac{e^{-i\varphi}}{Z(\nu)} J_-(t) \right) + \\ &+ \frac{ig}{2} (\mathfrak{G}^\dagger(t) J_+(t) - J_-(t) \mathfrak{G}(t)) + \mathfrak{F}_z(t), \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\frac{dJ_+(t)}{dt} = -i\Delta\omega J_+(t) - \frac{1}{\tau_2} J_+(t) + \frac{igL\varepsilon_0 e^{-i\varphi}}{2Z(\nu)} J_z(t) + igJ_z(t) \mathfrak{G}(t) + \mathfrak{F}_+(t) \quad (5.36)$$

e

$$\frac{dJ_-(t)}{dt} = i\Delta\omega J_-(t) - \frac{1}{\tau_2} J_-(t) - \frac{igL\varepsilon_0 e^{i\varphi}}{2Z^*(\nu)} J_z(t) - igJ_z(t) \mathfrak{G}^\dagger(t) + \mathfrak{F}_-(t), \quad (5.37)$$

nas quais

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} \simeq \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} \quad (5.38)$$

e

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} \quad (5.39)$$

são os tempos de relaxação corrigidos pelo amortecimento radiativo; $\mathfrak{F}_z(t)$, $\mathfrak{F}_+(t)$ e $\mathfrak{F}_-(t)$ são as flutuações da rede material e

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}(t) &= -i\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}} e^{-\alpha t} e^{i(\nu-\Omega)t} a(0) + \\ &+ e^{i\nu t} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon_r^{(-)}(t') \end{aligned} \quad (5.40)$$

são as flutuações provenientes do circuito e do seu reservatório térmico.

Escrevendo a solução da corrente elétrica do circuito a partir da equação (5.31), temos

$$\begin{aligned}
I(t) = & -q(0)\frac{\Omega^2}{\beta}e^{-\alpha t}\sin(\beta t) + I(0)e^{-\alpha t}\left(\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta}\sin(\beta t)\right) + \\
& - \hbar g \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta}\sin(\beta(t-t')) \right] \frac{dJ_x(t')}{dt'} + \\
& + \frac{1}{L} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta}\sin(\beta(t-t')) \right] (\varepsilon_r(t') + \varepsilon_{\text{ap}}(t')).
\end{aligned} \tag{5.41}$$

Para estudarmos o ruído induzido pela tensão aplicada, vamos aplicar o teorema da regressão ao conjunto de equações (5.31), (5.35), (5.36) e (5.37), de modo a obtermos a função de autocorrelação da corrente e assim a respectiva densidade espectral. Em um dado instante t_0 a função de autocorrelação da corrente é

$$\Phi_I(t) = \langle I(t_0)I(t_0+t) \rangle, \tag{5.42}$$

com $t > 0$. Resolvidas as equações diferenciais, vamos nos ater apenas às contribuições estacionárias, para isto devemos fazer

$$t_0 \rightarrow \infty. \tag{5.43}$$

As densidades espectrais das respectivas funções de correlação podem ser obtidas pelas relações de Wiener-Khintchine, ou seja,

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t) e^{i\omega t} dt. \tag{5.44}$$

Escrevendo a solução (5.41) para o instante $t_0 + t$ e multiplicando-a por $I(t_0)$ pela esquerda, devemos obter,

$$\begin{aligned}
\Phi_I(t) = & \langle I^2 \rangle e^{-\alpha t} \left(\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t) \right) + \\
& - \hbar g \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \frac{d}{dt'} \langle I(t_0)J_x(t_0+t') \rangle + \\
& + \left[\frac{\varepsilon_0 e^{-i[\nu(t_0+t)+\varphi]}}{2Z(\nu)} + \frac{\varepsilon_0 e^{i[\nu(t_0+t)+\varphi]}}{2Z^*(\nu)} \right] \langle I(t_0) \rangle.
\end{aligned} \tag{5.45}$$

Notemos que, de acordo com o teorema da regressão, a contribuição $\langle I(t_0)\varepsilon_r(t_0+t') \rangle$ é nula pois o reservatório não pode atuar no circuito em instantes anteriores a $t_0 + t'$ (para uma demonstração da contribuição nula dos termos de ruído, veja o

apêndice 7.5). Além disso fizemos $\langle I(t_0)q(t_0) \rangle = \langle \dot{q}(t_0)q(t_0) \rangle = 0$, pois no estado estacionário devemos esperar que $\langle q^2(t_0) \rangle = \text{constante}$. De fato, segundo o princípio da equipartição de energia $\langle q^2 \rangle = k_B T C$ e $\langle I^2 \rangle = k_B T / L$, para altas temperaturas.

A expressão (5.45) depende da função de correlação $\langle I(t_0)J_x(t_0 + t) \rangle$, que por sua vez depende das funções de correlação

$$\Phi_{Ik}(t) = \langle I(t_0)J_k(t_0 + t) \rangle \quad , \quad k \in \{z; +; -\}. \quad (5.46)$$

As funções (5.46) obedecem ao seguinte sistema de equações

$$\frac{d\Phi_{Iz}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(J_0\langle I(t_0) \rangle - \Phi_{Iz}(t)) + \frac{\Theta}{2}\Phi_{I+}(t) + \frac{\Theta^*}{2}\Phi_{I-}(t), \quad (5.47)$$

$$\frac{d\Phi_{I+}(t)}{dt} = \left(-i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I+}(t) - \Theta^*\Phi_{Iz}(t) \quad (5.48)$$

e

$$\frac{d\Phi_{I-}(t)}{dt} = \left(i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I-}(t) - \Theta\Phi_{Iz}(t), \quad (5.49)$$

nas quais

$$\Theta = \frac{igL\varepsilon_0 e^{i\varphi}}{2Z^*(\nu)}. \quad (5.50)$$

Como podemos ver no sistema de equações anterior, as funções de correlação com termos de ruído são nulas (veja apêndice 7.5).

A função de correlação $\langle I(t_0)J_x(t_0 + t) \rangle = \Phi_{Ix}(t)$ é calculada no apêndice 7.6, usando as condições $1/\tau_2 \ll \alpha \ll \Omega; \omega_0; \nu$ e $1/T_2 \ll |\Theta|$ para fazer algumas aproximações necessárias. Logo

$$\Phi_{Ix}(t) = \frac{1}{2}[\mathcal{K}_0 + e^{-t/\tau_m}(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_- e^{i\mathcal{R}t} + \mathcal{K}_+ e^{-i\mathcal{R}t})]e^{-i\nu t} + \text{C.C.}, \quad (5.51)$$

sendo que

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{3\tau_1} + \frac{2}{3\tau_2} \simeq \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} + \frac{2}{3T_2} \quad (5.52)$$

é um tempo característico de decaimento da função de correlação e

$$\mathcal{R} = \sqrt{|\Theta|^2 + (\Delta\omega)^2} \quad (5.53)$$

é uma frequência de oscilação da função de correlação relacionada com as oscilações de Rabi induzidas pela tensão aplicada no circuito.

Obtida a função de correlação (5.51), podemos estudar o espectro da interação entre o circuito e a amostra. Como podemos ver na equação (5.31), a força eletromotriz induzida pela amostra é $\hbar g L \dot{J}_x(t)$. Assim a função de correlação que devemos calcular para estudarmos a influência da amostra nas flutuações de corrente do circuito é

$$\Phi_{Ix}^{(cor)}(t) = \hbar g L \langle I(t_0) \frac{dJ_x(t_0 + t)}{dt} \rangle = \hbar g L \frac{d}{dt} \Phi_{Ix}(t). \quad (5.54)$$

Usando a relação de Wiener-Khintchine (5.44), podemos encontrar a densidade espectral da função de correlação (5.54). Logo é possível mostrar que (veja apêndices 7.6 e 7.7)

$$\begin{aligned} G_{Ix}(\omega) = \Re \left[\frac{\hbar g L \mathcal{G}_0}{2\pi} \right] & \delta(\nu - \omega) + \frac{k_B T}{\pi} \mathcal{K}_{\text{inc}} \left[\frac{|\Theta|^2}{\mathcal{R}^2} \frac{1}{1 + (\nu - \omega)^2 \tau_m^2} + \right. \\ & + \frac{(\mathcal{R} - \Delta\omega)^2}{2\mathcal{R}^2} \frac{1}{1 + (\nu - \mathcal{R} - \omega)^2 \tau_m^2} + \frac{(\mathcal{R} + \Delta\omega)^2}{2\mathcal{R}^2} \frac{1}{1 + (\nu + \mathcal{R} - \omega)^2 \tau_m^2} \left. \right] \\ & + [\text{termos com } \omega \rightarrow -\omega], \end{aligned} \quad (5.55)$$

na qual

$$\mathcal{K}_{\text{inc}} = \frac{\nu M_z}{2\omega_0 M_0} \frac{\tau_m}{\tau_R} \quad (5.56)$$

e $\mathcal{G}_0$ é uma constante (veja apêndice 7.7). Notemos que as contribuições coerentes, isto é, as contribuições das funções de correlação e dos espectros associadas à resposta linear do circuito e da amostra não nos interessam, pois não trazem nenhum efeito novo.

Usando os mesmos dados da seção 4.3, isto é, um circuito com $Q = 9000$ e uma amostra magnética de cloro ^{35}Cl com $\gamma = 2,624 \times 10^3 \text{ rad/G} \cdot \text{seg}$, $R_s(\omega_0)/R = 0,12$ e $\eta = 0,35$, mas tomando $\chi_0 = 1.6 \times 10^{-10}$, $T_2 = 1 \text{ mseg}$ e com o circuito, a amostra e a tensão externa perfeitamente sintonizados na frequência de $\omega_0 = \Omega = \nu = 5 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$, elaboramos o gráfico da figura 5.3, levando em conta apenas os termos incoerentes de (5.55), isto é, sem o termo dependente de $\delta(\nu - \omega)$. Consideramos também uma tensão aplicada com potência de $5,2 \times 10^5 \text{ erg/s} = 0,052 \text{ Watt}$.

Podemos ver na figura 5.3 o espectro de absorção da amostra magnética. Este espectro de três picos é causado pelo campo magnético induzido pelo circuito devido à tensão externa aplicada. Quando a tensão externa é suficientemente grande, de modo que $|\Theta|$ é razoavelmente maior do que $1/T_2$, então surgem oscilações de Rabi com frequência $\mathcal{R}$. Isto leva cada estado de energia dos spins a se separar em outros dois com uma diferença de energia dada por $\hbar \mathcal{R}$. Logo os spin podem fazer

Figura 5.3: Densidade espectral da parte incoerente da função de correlação entre a corrente e o spin J_x , $\Phi_{I_x}^{(cor)}(t)$, com $\omega_0 = \Omega = \nu$ e dados apresentados no texto. A densidade espectral está em unidades arbitrárias.

transições (considerando que todos os dipolos magnéticos da amostra são iguais e de spin $1/2$) nas frequências ω_0 e $\omega_0 \pm \mathcal{R}$ (notemos que as transições entre os estados de energia sofrem variações de frequência em razão do contato dos spins com o ambiente, gerando a largura das linhas espectrais). Assim a figura 5.3 mostra a absorção da amostra levando em conta estes efeitos de separação dos estados de energia degenerados. Este resultado é análogo ao fenômeno da fluorescência ressonante, ou seja, a emissão de luz por átomos submetidos a um feixe de laser com frequência igual a transição de dipolo elétrico dos átomos [16, 17, 48]. Neste fenômeno da Óptica Quântica a separação dos níveis de energia atômicos é chamada de separação Stark dinâmica e os átomos emitem espontaneamente em forma de radiação. No caso estudado aqui, os spins emitem a energia absorvida principalmente para a sua rede material. Isto ocorre porque os campos magnéticos em questão são muito fracos para saturar a amostra, assim as componentes transversais da magnetização não são tão grandes, de modo a dissiparem energia relevante através do circuito.

Para podermos avaliar os efeitos da aplicação da tensão externa, podemos buscar a função de autocorrelação da corrente, substituindo (5.54) na equação (5.45) e efetuando a integral. Esta expressão é muito complicada e não vamos fazê-la aqui. Mais interessante para nós é a sua respectiva densidade espectral, que é feita no apêndice 7.7. Assim a densidade espectral da corrente do circuito é

Figura 5.4: Densidade espectral do ruído da corrente devido ao ruído de Nyquist e dos spins (veja a expressão (5.59)), com $\omega_0 = \Omega = \nu$ e dados apresentados no texto. A densidade espectral está em unidades arbitrárias.

$$G_I(\omega) = G_I^{(\text{coh})}(\omega) + G_I^{(\text{inc})}(\omega), \quad (5.57)$$

tal que há duas partes qualitativamente distintas. Uma é a contribuição da reação coerente do sistema à tensão aplicada,

$$G_I^{(\text{coh})}(\omega) = \frac{\varepsilon_0^2}{4|Z(\nu)|^2} \left[1 - \frac{\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} \left(2 + \frac{\tau_2 \Delta \omega X(\nu)}{R} \right) - \left(\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} \right)^2}{1 + (\Delta \omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2} \right] (\delta(\nu - \omega) + \delta(\nu + \omega)), \quad (5.58)$$

a outra é uma contribuição incoerente de ruído de Nyquist alterado pela amostra magnética,

$$G_I^{(\text{inc})}(\omega) = \frac{Rk_B T}{\pi|Z(\omega)|^2} \left\{ 1 - \mathcal{K}_{\text{inc}} \left[\frac{|\Theta|^2}{\mathcal{R}^2} \frac{1 + (\nu - \omega) \tau_m \frac{X(\omega)}{R}}{1 + (\nu - \omega)^2 \tau_m^2} + \frac{(\mathcal{R} - \Delta \omega)^2}{2\mathcal{R}^2} \frac{1 + (\nu - \mathcal{R} - \omega) \tau_m \frac{X(\omega)}{R}}{1 + (\nu - \mathcal{R} - \omega)^2 \tau_m^2} + \frac{(\mathcal{R} + \Delta \omega)^2}{2\mathcal{R}^2} \frac{1 + (\nu + \mathcal{R} - \omega) \tau_m \frac{X(\omega)}{R}}{1 + (\nu + \mathcal{R} - \omega)^2 \tau_m^2} \right] \right\} + [\text{termos com } \omega \rightarrow -\omega]. \quad (5.59)$$

Usando os mesmos dados da figura 5.3, podemos fazer um gráfico da densidade espectral do ruído da corrente (5.59) e apresentá-lo na figura 5.4. Assim como a

Figura 5.5: Esquema das separações dos níveis de energia de um dipolo magnético com spin $1/2$ da amostra magnética, se apenas o campo magnético constante $H_0\hat{z}$ é aplicado (separação à esquerda), ou se além deste campo também há o campo gerado pelo circuito ressonante com uma tensão externa, $H_\varepsilon\hat{x}$ (separações à direita). Veja o texto para uma explicação.

Figura 5.6: Comparação das densidades espectrais da corrente em equilíbrio térmico, entre o caso da seção anterior (linha pontilhada, veja expressão (5.30)) e o caso desta seção fazendo $\varepsilon_0 = 0$ (linha contínua, veja expressão (5.60)). Com $\omega_0 = \Omega$ e dados apresentados no texto. As densidades espectrais estão na mesma escala arbitrária.

amostra magnética absorve o ruído do circuito na forma da figura 5.3, podemos notar que o ruído da corrente do circuito é suprimido em torno das três frequências de transição dos spins. Medindo o espectro das flutuações da corrente dado pela expressão (5.59), podemos, então, inferir o comportamento de separação dos níveis de energia dos spins da amostra.

Para verificarmos a validade das aproximações feitas nesta seção, vamos comparar a densidade espectral da corrente no caso de equilíbrio térmico calculado da maneira da seção anterior com a maneira feita nesta seção. Fazendo a tensão externa nula, $\varepsilon_0 = 0$, logo $|\Theta| = 0$, resulta no caso de equilíbrio térmico da amostra e do circuito. Procedendo como fizemos anteriormente (veja apêndices 7.6 e 7.7) podemos calcular a respectiva densidade espectral da corrente,

$$G_I^{(eq)}(\omega) = \frac{Rk_B T}{\pi |Z(\omega)|^2} \left[1 - \frac{\tau_2}{2\tau_R} \frac{1 + (\omega_0 - \omega)\tau_2 \frac{X(\omega)}{R}}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau_2^2} \right]. \quad (5.60)$$

Com a expressão (5.60) podemos compará-la com a expressão (5.30) da seção anterior. Tal comparação pode ser vista na figura 5.6, na qual são usados os mesmos dados da figura 5.3. Nota-se que a influência da amostra no espectro da corrente é superestimada no método desta seção. Isto ocorre porque a aproximação (5.34), que adotamos, é válida para $1/\tau_R$ pequeno com relação a $1/T_2$. Logo quando consideramos $1/\tau_R$ não muito menor do que $1/T_2$, deveremos ter alguma discrepância. Por outro lado, pelo método da seção anterior, há uma subestimação do amortecimento radiativo, uma vez que descarta totalmente a contribuição da componente z dos spins. Portanto podemos esperar que as depressões calculadas nos espectros de corrente desta seção podem ser menos pronunciadas em uma situação real, mas podem ser medidas experimentalmente.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

Nesta tese de doutoramento pudemos estudar o fenômeno dissipativo em ressonância magnética conhecido como amortecimento radiativo através do método de equações de Langevin quânticas. Após uma exposição dos fenômenos básicos em ressonância magnética e uma discussão sobre as equações de Langevin clássicas e quânticas, deduzimos o amortecimento radiativo de uma amostra magnética acoplada a um circuito ressonante. Mostramos que, com as equações de Langevin quânticas da amostra magnética, além do amortecimento radiativo, a magnetização da amostra magnética pode apresentar um comportamento muito complexo, se considerarmos o caso em que o circuito ressonante está excitado em um estado inicial coerente. O movimento da magnetização que deduzimos destas condições pode ser bem variado, podendo apresentar o decaimento do amortecimento radiativo, oscilações de Rabi amortecidas, uma inversão da magnetização acompanhada de amortecimento ou oscilações acompanhadas de inversão e amortecimento, dependendo dos parâmetros escolhidos. Mostramos que este comportamento mais complexo ocorre quando o sinal do circuito é mais forte ou quando o fator de qualidade do circuito é maior. No caso contrário, a magnetização tende a seguir o amortecimento radiativo simples.

A partir das mesmas equações das quais derivamos o movimento macroscópico da magnetização da amostra, estudamos o ruído no circuito ressonante no caso estacionário. Aproximando o movimento da projeção em z do spin coletivo da amostra magnética pelo seu movimento médio, pudemos calcular a influência da amostra magnética no ruído da corrente flutuante do circuito. Assim, com o uso das equações de Langevin do circuito e da amostra chegamos à distribuição espectral da corrente flutuante e identificamos a contribuição do que é chamado de ruído de spins. Os nossos resultados são completamente compatíveis com os estudos anteriores

sobre o tema, como, por exemplo, os trabalhos de Sleator et al. [13, 14], com os quais fizemos uma comparação direta.

Feita esta verificação do método desenvolvido aqui, passamos a estudar o ruído de spins quando é aplicada uma tensão externa no circuito ressonante. Dois fatos motivaram a analisarmos este problema. Um deles é a dinâmica variada e complicada que encontramos quando a amostra está acoplada a um circuito com um estado inicial coerente. Uma vez que o teorema flutuação-dissipação vincula o comportamento dissipativo de um sistema às suas flutuações decorrentes do seu contato com o ambiente a sua volta, esperaríamos um ruído de spins não trivial associado ao seu comportamento dissipativo complicado. O outro fenômeno que motivou este estudo vem da área da Óptica Quântica, conhecido como fluorescência ressonante. Notando as várias similaridades entre a ressonância magnética e os fenômenos ópticos, estudamos qual seria a resposta da amostra magnética quando um sinal harmônico fosse aplicado no conjunto formado pelo circuito e a amostra. Usando basicamente as mesmas aproximações do caso do ruído de spins em equilíbrio térmico, obtivemos que a resposta da amostra à tensão aplicada produz um ruído no circuito composto de duas partes. Uma parte é um sinal coerente à tensão aplicada e corresponde à resposta linear do circuito e da amostra. A outra parte é a supressão do ruído de Nyquist acompanhando uma distribuição espectral de absorção da amostra com três picos. Este efeito da amostra sobre o ruído é devido a uma separação dupla dos estados de energia dos spins provocada pelo sinal externo. Esta separação leva a transições de energia dos spins em torno principalmente de três frequências. Assim a amostra magnética passa a absorver o ruído do circuito com um espectro de três picos, levando o espectro da corrente do circuito a ter três depressões, ao invés de uma como no caso de equilíbrio térmico. Pudemos notar a analogia deste fenômeno com a fluorescência ressonante, porém com a diferença que no regime estudado aqui, longe da saturação da amostra, os spins emitem irreversivelmente a energia absorvida para a sua rede material.

A partir dos estudos feitos nesta tese existem várias possibilidades de desenvolvimentos futuros. Uma linha de estudo seria analisar quais correções deveriam ser necessárias caso tomássemos um número reduzido de spins. Lembrado dos desenvolvimentos desta tese, sempre tomamos um número macroscópico de partículas com dipolos magnéticos. Com um número menor de partículas, as equações macroscópicas da amostra obtidas aqui deveriam ser corrigidas pelos termos de covariância entre os operadores de spin de cada partícula. Isto introduziria novos efeitos às nossas soluções do capítulo 4, que talvez tornassem os efeitos quânticos mais notáveis. Para

a possibilidade de observarmos os fenômenos de ressonância magnética em poucos spins veja o artigo de revisão [76].

Outro caminho mais imediato seria aprimorar os cálculos dos efeitos da amostra sobre o ruído do circuito a partir de possíveis soluções das equações não-lineares da amostra. Por esta linha de trabalho seria possível estudar os efeitos da saturação da amostra na produção do ruído de spins. Além disso, em vista da analogia do comportamento dos spins com a fluorescência ressonante, uma linha de pesquisa pode ser feita na investigação das propriedades do ruído do circuito sujeito à influência da amostra, podendo levar a consequências não-clássicas interessantes. Para as propriedades não-clássicas da fluorescência ressonante, os livros [47, 48] são recomendados.

Todos os cálculos que fizemos nesta tese não levam em conta interações ou considerações sobre estados emaranhados entre os spins da amostra. Partindo para casos em que haja interações entre os spins ou estados emaranhados, podemos esperar dinâmicas mais complexas e talvez comportamentos macroscópicos inusitados que revelem estados quânticos microscópicos da amostra. Isto seguiria estudos atuais que procuram testemunhos macroscópicos de estados quânticos [77, 78].

Além disso, estendendo estes estudos para regimes de frequências mais altas, como podemos encontrar na Eletrodinâmica de Cavidades, estaríamos aptos a calcular quais efeitos que a cavidade ressonante produziria nos estados coletivos de amostras de átomos excitados (veja os artigos de revisão sobre a superradiância [66] e a Eletrodinâmica de Cavidades [79]). Todos os aspectos estudados nesta tese poderiam ser estudados no regime óptico, tais como efeitos coletivos com estados emaranhados e a influência da dissipação e da decoerência.

Capítulo 7

Apêndices

7.1 Aproximação de onda girante

Na seção 2.1 a aproximação de onda girante é feita eliminando-se das equações da magnetização os termos que oscilam com frequências muito diferentes da frequência de Larmor. Em ressonância magnética, esta aproximação é conhecida efetuando-se a decomposição do campo linearmente polarizado em dois campos circularmente polarizados, assim apenas o campo que gira com frequência próxima da de Larmor é relevante, pois é o campo que pode efetivamente interagir com os spins da amostra. Para vermos isso vamos escrever a magnetização nos eixos x e y em termos das variáveis das variáveis $M^\pm$, isto é,

$$M^\pm = M_x \pm iM_y. \quad (7.1)$$

As respectivas variáveis da expressão (7.1) no referencial girante são

$$M_\pm(t) = e^{\mp i\omega_r t} M^\pm(t). \quad (7.2)$$

Assim as equações das respectivas componentes da magnetização são

$$\frac{dM_+(t)}{dt} = -i\delta\omega M_+(t) + \frac{i\omega_1}{2} [e^{-i(\nu-\omega_r)t} + e^{i(\nu+\omega_r)t}] M_z(t), \quad (7.3)$$

$$\frac{dM_-(t)}{dt} = i\delta\omega M_-(t) - \frac{i\omega_1}{2} [e^{i(\nu-\omega_r)t} + e^{-i(\nu+\omega_r)t}] M_z(t) \quad (7.4)$$

e

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{i\omega_1}{4} [e^{i(\nu-\omega_r)t} M_+(t) - e^{-i(\nu-\omega_r)t} M_-(t) + e^{-i(\nu+\omega_r)t} M_+(t) - e^{i(\nu+\omega_r)t} M_-(t)]. \quad (7.5)$$

Quando passamos para o referencial girante é interessante considerarmos o caso de ω_r ser igual ou próximo de ν . Assim podemos notar nas equações (7.3), (7.4) e (7.5) os termos com $e^{\pm i(\nu-\omega_r)t} \rightarrow 1$ contribuem para a dinâmica e os termos com $e^{\pm i(\nu+\omega_r)t}$ oscilam muito rapidamente, de modo que suas contribuições efetivas para o movimento da magnetização são em média desprezíveis nas frequências de interesse ($\approx \omega_0$). Logo podemos aproximar (7.3), (7.4) e (7.5) por

$$\frac{dM_+(t)}{dt} = -i\Delta\omega M_+(t) + \frac{i\omega_1}{2} M_z(t), \quad (7.6)$$

$$\frac{dM_-(t)}{dt} = i\Delta\omega M_-(t) - \frac{i\omega_1}{2} M_z(t) \quad (7.7)$$

e

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{i\omega_1}{4} [M_+(t) - M_-(t)]. \quad (7.8)$$

Analogamente devemos fazer o mesmo procedimento no caso quântico. A hamiltoniana (2.48) pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_s = -\hbar\omega_0 S_z - \frac{\hbar\omega_1}{2} (e^{i\nu t S_z} S_x e^{-i\nu t S_z} + e^{-i\nu t S_z} S_x e^{i\nu t S_z}). \quad (7.9)$$

Aplicando a rotação unitária (2.49) na hamiltoniana (7.9), devemos obter

$$U_r^{-1} \mathcal{H}_s U_r = -\hbar\omega_0 S_z - \frac{\hbar\omega_1}{2} (S_x + e^{2i\nu t S_z} S_x e^{-2i\nu t S_z}). \quad (7.10)$$

Logo o último termo do segundo membro de (7.10) pode ser aproximado por

$$U_r^{-1} \mathcal{H}_s U_r = -\hbar\omega_0 S_z - \frac{\hbar\omega_1}{2} S_x. \quad (7.11)$$

7.2 Aproximação markoviana

Na seção 4.1 foi dito que a solução da corrente canônica,

$$\begin{aligned}
p(t) = & -q(0)\frac{L\Omega^2}{\beta}e^{-\alpha t}\sin(\beta t) + p(0)e^{-\alpha t}\left(\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta}\sin(\beta t)\right) + \\
& + \hbar g L \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[2\alpha \cos(\beta(t-t')) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] J_x(t') + \\
& + \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon(t'), \tag{7.12}
\end{aligned}$$

teve seu terceiro termo do segundo membro, isto é,

$$\mathcal{I} = \hbar g L \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[2\alpha \cos(\beta(t-t')) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] J_x(t'), \tag{7.13}$$

simplificado pelo que foi chamado de aproximação markoviana ou adiabática. Para fazermos esta aproximação vamos primeiro escrever o operador $J_x(t')$ na forma

$$J_x(t') = \frac{1}{2}(J^+(t') + J^-(t')). \tag{7.14}$$

Assim, vamos supor que os spins da amostra possuem um movimento relativamente lento de dissipação e um movimento relativamente rápido de precessão de Larmor, de modo que podemos fazer

$$J^\pm(t') = J^\pm(t) e^{\pm i\omega_0(t-t')}. \tag{7.15}$$

Substituindo (7.15) na integral (7.13), podemos resolvê-la exatamente. O resultado é

$$\begin{aligned}
\mathcal{I} = & \frac{\hbar g L}{2} J^+(t) \frac{1}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} \left\{ (\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0) + \right. \\
& + e^{(-\alpha+i\omega_0)t} \left[-(\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0) \cos(\beta t) + \left(\frac{\alpha\Omega^2}{\beta} - \frac{i(\alpha^2 - \beta^2)\omega_0}{\beta} \right) \sin(\beta t) \right] \left. \right\} + \text{H.C.}. \tag{7.16}
\end{aligned}$$

Como as oscilações típicas do circuito são muito mais rápidas do que seu tempo de dissipação,

$$\Omega \gg \alpha, \tag{7.17}$$

a expressão (7.16) é bem aproximada por

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \frac{\hbar g L}{2} J^+(t) \frac{1}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} \{ (\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0) + \\ &- e^{-\alpha t} \left[\frac{\Omega(\Omega + \omega_0)}{2} e^{i(\omega_0 - \Omega)t} + \frac{\Omega(\Omega - \omega_0)}{2} e^{i(\omega_0 + \Omega)t} \right] \} + \text{H.C.}, \end{aligned} \quad (7.18)$$

que por sua vez pode ser aproximada novamente, notando que estamos interessados no caso próximo da ressonância entre o circuito e a amostra,

$$\omega_0 \approx \Omega. \quad (7.19)$$

Assim temos

$$\mathcal{I} = \frac{\hbar g L}{2} J^+(t) \frac{1}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} [(\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0) - \Omega^2 e^{-\alpha t}] + \text{H.C.} \quad (7.20)$$

A expressão é quase a usada nas equações (4.29), (4.30) e (4.31), a menos do termo espúrio $\Omega^2 e^{-\alpha t}$. No entanto esta contribuição também pode ser desprezada, basta verificar que no caso de sintonia perfeita do circuito com a amostra, $\omega_0 = \Omega$, o tempo característico de amortecimento radiativo fica

$$\tau_R^{-1}(t) = 2\pi\eta\gamma M_0 Q(1 + e^{-\alpha t}). \quad (7.21)$$

O movimento do ângulo de precessão da magnetização deve seguir a expressão

$$\tan\left(\frac{\theta(t)}{2}\right) = \tan\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{-u(t)}, \quad (7.22)$$

com

$$u(t) = \frac{t}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_R \alpha} (e^{-\alpha t} - 1). \quad (7.23)$$

Logo como

$$\frac{1}{\tau_R \alpha} \ll 1, \quad (7.24)$$

o expoente (7.23) se resume ao caso usual, $u(t) = t/\tau_R$.

7.3 Estados de Dicke e médias de produtos de operadores de spin

Os operadores coletivos de spin para N partículas idênticas de uma amostra são

$$J_k = \sum_{n=1}^N S_k^{(n)}, \quad k \in \{x; y; z\}, \quad (7.25)$$

de modo que o vetor de spin coletivo é

$$\vec{J} = (J_x \hat{x} + J_y \hat{y} + J_z \hat{z}), \quad (7.26)$$

logo

$$|\vec{J}|^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2. \quad (7.27)$$

A partir das relações de comutação dos spins simples podemos mostrar que

$$[J_j, J_k] = i\epsilon_{jkl} J_l, \quad j; k; l \in \{x, y, z\} \quad (7.28)$$

e

$$[|\vec{J}|^2, J_k] = 0, \quad k \in \{x, y, z\}. \quad (7.29)$$

A partir dos operadores de spin coletivos, Dicke estudou seus autoestados e autovalores [37]. Analogamente ao spins simples, podemos considerar estados coletivos tais que

$$|\vec{J}|^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad (7.30)$$

e

$$J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle. \quad (7.31)$$

Se os spins simples são todos de spin $1/2$, então temos a seguinte condição para os autovalores dos estados acima,

$$|m| \leq j \leq \frac{N}{2}. \quad (7.32)$$

O número quântico j é conhecido pelo nome de número de cooperação dos spins. No nosso caso de uma amostra magnética preparada por um pulso de Rabi a partir do equilíbrio térmico, o número de cooperação deve ser

$$j = J_0 = \frac{N}{2} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) \xrightarrow{\hbar\omega_0 \ll k_B T} \frac{N\hbar\omega_0}{4k_B T}. \quad (7.33)$$

Uma vez que a amostra magnética é preparada a partir do seu equilíbrio térmico, podemos esperar que o seu estado físico imediatamente antes do seu movimento de amortecimento é uma mistura complicada de vetores de estados bem diferente de simples autoestados de spin. No entanto não é necessário saber especificamente quais são estes estados, pois vamos estudar apenas a dinâmica média dos operadores.

Conhecidos estes aspectos dos estados coletivos dos spins, podemos calcular as médias dos produtos de spin do capítulo 4. Das relações de comutação (7.28) e (7.29), obtemos

$$[J_+, J_-] = 2J_z, \quad (7.34)$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm J_\pm \quad (7.35)$$

e

$$[J_+, J_-]_+ = 2(|\vec{J}|^2 - J_z^2). \quad (7.36)$$

Estas últimas relações são válidas tanto para operadores no referencial do laboratório como para os operadores no referencial girante. Os operadores de spin de abaixamento e levantamento aplicados a um estado de Dicke seguem a expressão

$$J_\pm |j, m\rangle = \sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)} |j, m \pm 1\rangle. \quad (7.37)$$

A partir das relações de comutação (7.34), (7.35) e (7.36) podemos calcular $\langle J_-(t)J_+(t) \rangle$. Assim

$$\begin{aligned} \langle J_-(t)J_+(t) \rangle &= \langle |\vec{J}|^2 - J_z^2(t) - J_z(t) \rangle = J_0(J_0 + 1) - \langle J_z(t) \rangle^2 - \langle J_z(t) \rangle \\ &= (J_0 - \langle J_z(t) \rangle)(J_0 + \langle J_z(t) \rangle + 1) \simeq J_0^2 + \langle J_z(t) \rangle^2 = \langle J_-(t) \rangle \langle J_+(t) \rangle, \end{aligned} \quad (7.38)$$

na qual a aproximação da penúltima passagem foi feita notando que o número de spins, N , é muito grande (ou até macroscópico), logo $J_0 \gg 1$. Similarmente devemos ter

$$\langle J_z(t)J_+(t) \rangle = \langle J_z(t) \rangle \langle J_+(t) \rangle \quad (7.39)$$

Caso tivéssemos optado por calcular a dinâmica das médias dos operadores construindo um hierarquia de equações acopladas, a aproximação para N grande corresponderia a truncarmos o sistema de equações na primeira ordem da hierarquia. Esta aproximação é consistente com a aproximação de campo auto-consistente feita por Bonifacio e Preparata [68] para estudar a emissão espontânea coerente de um conjunto macroscópico de átomos de dois níveis, isto é, suas superradiância e sub-radiância.

7.4 Solução da equação de Riccati generalizada

Para resolvermos a equação da projeção estereográfica da magnetização (4.64), vamos tomar a equação de Riccati generalizada,

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = \varsigma(t) + \varpi(t)\Gamma(t) + \vartheta(t)\Gamma^2(t), \quad (7.40)$$

e transformá-la em uma equação diferencial ordinária de segunda ordem com coeficientes variáveis, fazendo a função $\Gamma(t)$ como

$$\Gamma(t) = -\frac{1}{\vartheta(t)} \frac{d \ln(\Lambda(t))}{dt} = -\frac{1}{\vartheta(t)\Lambda(t)} \frac{d\Lambda(t)}{dt}. \quad (7.41)$$

Substituindo (7.41) em (7.40) obtemos

$$\frac{d^2\Lambda(t)}{dt^2} - \left(\varpi(t) + \frac{1}{\vartheta(t)} \frac{d\vartheta(t)}{dt} \right) \frac{d\Lambda(t)}{dt} + \varsigma(t)\vartheta(t)\Lambda(t) = 0. \quad (7.42)$$

Inversamente, qualquer equação diferencial ordinária de segunda ordem de coeficientes variáveis pode ser transformada em uma equação de Riccati. Dada a equação

$$k_0(t) \frac{d^2\Lambda(t)}{dt^2} + k_1(t) \frac{d\Lambda(t)}{dt} + k_2(t)\Lambda(t) = 0 \quad (7.43)$$

e fazendo

$$\Lambda(t) = \exp \left(\int_{t_0}^t \Gamma(t') dt' \right), \quad (7.44)$$

chegamos na equação de Riccati

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = -\frac{k_2(t)}{k_0(t)} - \frac{k_1(t)}{k_0(t)}\Gamma(t) - \Gamma^2(t). \quad (7.45)$$

Assim, aplicando (7.40) à nossa equação de interesse (4.64), notamos que os coeficientes de (7.40) devem ser

$$\varsigma(t) = B^* e^{-\alpha t} e^{i(\omega_r - \Omega)t}, \quad (7.46)$$

$$\varpi(t) = -\left(i\delta\omega' + \frac{1}{\tau_R}\right) \quad (7.47)$$

e

$$\vartheta(t) = B e^{-\alpha t} e^{-i(\omega_r - \Omega)t}. \quad (7.48)$$

Logo a equação de segunda ordem que obtemos é

$$\frac{d^2\Lambda(t)}{dt^2} + (\lambda + i\Delta)\frac{d\Lambda(t)}{dt} + |B|^2 e^{-2\alpha t}\Lambda(t) = 0, \quad (7.49)$$

tal que

$$\lambda = \alpha + \frac{1}{\tau_R(\omega_0)} \quad (7.50)$$

e

$$\Delta = \omega_0 - \Omega. \quad (7.51)$$

A equação (7.49) é uma equação de Bessel transformada e a sua solução deve ser obtida a partir de uma transformação da solução de tal equação não-transformada. A equação de Bessel é

$$t^2 \frac{d^2 F(t)}{dt^2} + t \frac{dF(t)}{dt} + (t^2 - v^2)F(t) = 0 \quad (7.52)$$

e sua solução geral é

$$F(t) = \mathcal{C}_v(t) = K_1 \mathcal{J}_v(t) + K_2 \mathcal{N}_v(t), \quad (7.53)$$

tal que K_1 a K_2 são constante a serem determinadas por condições iniciais, $\mathcal{J}_v(t)$ é

a função de Bessel de primeiro tipo e

$$\mathcal{N}_v(t) = \frac{\cos(v\pi)\mathcal{J}_v(t) - \mathcal{J}_{-v}(t)}{\sin(v\pi)} \quad (7.54)$$

é a função de Bessel de segundo tipo ou função de Neumann.

Equações da forma geral

$$\frac{d^2\Lambda(t)}{dt^2} - \left[\frac{\ddot{\Upsilon}(t)}{\dot{\Upsilon}(t)} + (2u-1)\frac{\dot{\Upsilon}(t)}{\Upsilon(t)} \right] \frac{d\Lambda(t)}{dt} + (u^2 - v^2 + \Upsilon^2(t)) \left(\frac{\dot{\Upsilon}(t)}{\Upsilon(t)} \right) \Lambda(t) = 0 \quad (7.55)$$

são equações modificadas de Bessel e possuem a seguinte solução geral

$$\Lambda(t) = \Upsilon^u(t) \mathcal{C}_v(\Upsilon(t)). \quad (7.56)$$

No nosso caso, a solução de (7.49) é dada por (7.56), com

$$u = \frac{\lambda + i\Delta}{2\alpha}, \quad (7.57)$$

$$\Upsilon(t) = \frac{|B|}{\alpha} e^{-\alpha t} \quad (7.58)$$

e

$$v = \pm \frac{\lambda + i\Delta}{2\alpha}. \quad (7.59)$$

Logo temos

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{\lambda+i\Delta}{2}t} \left(K_1 \mathcal{J}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}} \left(\frac{|B|}{\alpha} e^{-\alpha t} \right) + K_2 \mathcal{N}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}} \left(\frac{|B|}{\alpha} e^{-\alpha t} \right) \right). \quad (7.60)$$

Usando (7.41) chega-se a solução da projeção estereográfica da magnetização,

$$\begin{aligned} \Gamma(t) = & \frac{e^{i(\omega_r - \Omega)t}}{2B^*} [(\lambda + i\Delta)e^{\alpha t} + \\ & + |B| \frac{\mathcal{J}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}-1}(\Upsilon(t)) - \mathcal{J}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}+1}(\Upsilon(t)) + K_0(\mathcal{N}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}-1}(\Upsilon(t)) - \mathcal{N}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}+1}(\Upsilon(t)))}{\mathcal{J}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}}(\Upsilon(t)) + K_0\mathcal{N}_{\frac{\lambda+i\Delta}{2\alpha}}(\Upsilon(t))}] \end{aligned} \quad (7.61)$$

A expressão (7.61) está em sua forma mais geral, na qual o circuito não está

necessariamente em sintonia com a amostra magnética. Notemos que os índices das funções de Bessel são complexos. Funções de Bessel com índices imaginários foram estudadas por Bôcher [80] e o caso de índices complexos é apresentado por Watson [70]. Como estas funções são muito incomuns, o desenvolvimento da seção 4.3 é feito para o caso particular de $\Omega = \omega_0$.

7.5 Médias estacionárias de corrente, de spin e de ruído da seção 5.2

Estamos procurando as funções de correlação do sistema no estado estacionário, isto é, quando $t_0 \rightarrow \infty$. Assim devemos começar por calcular as médias estacionárias das componentes de spin e da corrente. Para as médias das equações da amostra magnética (5.35), (5.36) e (5.37), todos os termos de ruído devem ter contribuição nula, logo no estado estacionário temos

$$\frac{d\langle J_z(t_0) \rangle}{dt} = 0 = \frac{1}{\tau_1}(J_0 - \langle J_z(t_0) \rangle) + \frac{\Theta}{2}\langle J_+(t_0) \rangle + \frac{\Theta^*}{2}\langle J_-(t_0) \rangle, \quad (7.62)$$

$$\frac{d\langle J_+(t_0) \rangle}{dt} = 0 = \left(-i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\langle J_+(t_0) \rangle - \Theta^*\langle J_z(t_0) \rangle \quad (7.63)$$

e

$$\frac{d\langle J_-(t_0) \rangle}{dt} = 0 = \left(i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\langle J_-(t_0) \rangle - \Theta\langle J_z(t_0) \rangle, \quad (7.64)$$

nas quais

$$\Theta = \frac{igL\varepsilon_0 e^{i\varphi}}{2Z^*(\nu)}. \quad (7.65)$$

Rearranjando as equações (7.62), (7.63) e (7.64), obtemos

$$\langle J_z \rangle = J_0 \frac{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2}, \quad (7.66)$$

$$\langle J_+ \rangle = -J_0 \tau_2 \Theta^* \frac{1 - i\Delta\omega \tau_2}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2} \quad (7.67)$$

e

$$\langle J_- \rangle = -J_0 \tau_2 \Theta \frac{1 + i\Delta\omega \tau_2}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2}. \quad (7.68)$$

Notando que a média das flutuações de Nyquist é nula para qualquer instante, então a média da corrente elétrica deve ser

$$\begin{aligned}
\langle I(t_0) \rangle &= -\hbar g \langle J_x(t_0) \rangle + \\
&+ \hbar g \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} \left[2\alpha \cos(\beta(t_0-t')) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta} \sin(\beta(t_0-t')) \right] \langle J_x(t') \rangle + \\
&+ \left[\frac{\varepsilon_0 e^{-i(\nu t_0 + \varphi)}}{2Z(\nu)} + \frac{\varepsilon_0 e^{i(\nu t_0 + \varphi)}}{2Z^*(\nu)} \right]. \tag{7.69}
\end{aligned}$$

Aplicando a aproximação markoviana para o operador de spin $J_x(t')$ e reescrevendo-o em termos dos operadores no referencial girante,

$$\langle J_x(t') \rangle = \frac{1}{2} (e^{i\nu(t_0-t')} \langle J^+(t_0) \rangle + e^{-i\nu(t_0-t')} \langle J^-(t_0) \rangle) = \frac{1}{2} (e^{-i\nu t'} \langle J_+ \rangle + e^{i\nu t'} \langle J_- \rangle), \tag{7.70}$$

a expressão (7.69) fica, no limite de estado estacionário,

$$\langle I(t_0) \rangle = (i\hbar g L \nu \langle J_+ \rangle + \varepsilon_0 e^{-i\varphi}) \frac{e^{-i\nu t_0}}{2Z(\nu)} + \text{C.C.}, \tag{7.71}$$

que pode ser aproximado ainda para

$$\langle I(t_0) \rangle = \left(\frac{1}{Z(\nu)} - \frac{1}{R} \frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} \frac{1}{1 + i\Delta\omega\tau_2} \right) \frac{\varepsilon_0 e^{-i(\nu t_0 + \varphi)}}{2} + \text{C.C.} \tag{7.72}$$

Vamos agora calcular a média do produto $I(t_0)J_+(t_0)$. Multiplicando pela direita a expressão (5.41) por $J_+(t_0)$, obtemos

$$\begin{aligned}
\langle I(t_0)J_+(t_0) \rangle &= \hbar g \{ -\langle J_x(t_0)J_+(t_0) \rangle + \\
&+ \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} \left[2\alpha \cos(\beta(t_0-t')) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta} \sin(\beta(t_0-t')) \right] \langle J_x(t')J_+(t_0) \rangle \} + \\
&+ \frac{1}{L} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} \left[\cos(\beta(t_0-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t_0-t')) \right] \langle (\varepsilon_r(t') + \varepsilon_{\text{ap}}(t'))J_+(t_0) \rangle + \\
&- \langle q(0)J_+(t_0) \rangle \frac{\Omega^2}{\beta} e^{-\alpha t_0} \sin(\beta t_0) + \langle p(0)J_+(t_0) \rangle \frac{e^{-\alpha t_0}}{L} \left(\cos(\beta t_0) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t_0) \right). \tag{7.73}
\end{aligned}$$

Fazendo a aproximação markoviana para a integral com a média $\langle J_x(t')J_+(t_0) \rangle$ e notando que para um número grande de spins esta média pode ser fatorada, chega-

se a

$$\begin{aligned} \langle I(t_0)J_+(t_0) \rangle &= \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle + \\ &+ \frac{1}{L} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} \left[\cos(\beta(t_0-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t_0-t')) \right] \langle \varepsilon_r(t')J_+(t_0) \rangle. \end{aligned} \quad (7.74)$$

Para se calcular a média $\langle \varepsilon_r(t')J_+(t_0) \rangle$, devemos encontrar uma solução formal para $J_+(t)$. A partir de (5.36), podemos escrever

$$\begin{aligned} J_+(t) &= J_+(0)e^{-(i\Delta\omega+1/\tau_2)t} - g\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}} \int_0^t dt' e^{-(i\Delta\omega+1/\tau_2)(t-t')} e^{-\alpha t'} e^{-i\Delta\Omega t'} J_z(t') a(0) + \\ &+ i g e^{i\nu t} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dv \times \\ &\times J_z(v+t-t'') \varepsilon_r^{(-)}(t-t'') e^{-(i\omega_0+1/\tau_2)(t''-v)} e^{-\alpha v} \left[\cos(\beta v) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta v) \right]. \end{aligned} \quad (7.75)$$

Substituindo (7.75) em (7.74) e mantendo apenas os termos estacionários, segue que

$$\begin{aligned} \langle I(t_0)J_+(t_0) \rangle &= \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle + \\ &+ \frac{ig\langle J_z \rangle}{L} e^{i\nu t_0} \int_0^{t_0} dt' \int_0^{t_0} dt'' e^{-\alpha t'} \left[\cos(\beta t') - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t') \right] \langle \varepsilon_r(t_0-t') \varepsilon_r^{(-)}(t_0-t'') \rangle \times \\ &\times \int_0^{t''} dv e^{-(i\omega_0+1/\tau_2)(t''-v)} e^{-\alpha v} \left[\cos(\beta v) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta v) \right], \end{aligned} \quad (7.76)$$

na qual foi feita a aproximação de que o movimento de J_z é quase determinístico, logo, nas médias de produtos com outros operadores, podemos substituí-lo por seu valor médio.

Como a função de autocorrelação da tensão flutuante de Nyquist segue a expressão (3.39) para uma temperatura qualquer, então no limite que $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ podemos fazer $\langle \varepsilon_r(t)\varepsilon_r(t') \rangle_r = \langle \varepsilon_r(t')\varepsilon_r(t) \rangle_r = 2Rk_B T \delta(t-t')$. Logo

$$\begin{aligned} \langle I(t_0)J_+(t_0) \rangle &= \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle + \\ &+ \frac{ig\langle J_z \rangle Rk_B T}{L} e^{i\nu t_0} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha t'} \left[\cos(\beta t') - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t') \right] \times \\ &\times \int_0^{t'} dv e^{-(i\omega_0+1/\tau_2)(t'-v)} e^{-\alpha v} \left[\cos(\beta v) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta v) \right]. \end{aligned} \quad (7.77)$$

Tomando os limites da integral em t' de 0 a $t_0 \rightarrow \infty$, chega-se ao seguinte resultado

$$\langle I(t_0)J_+(t_0) \rangle = \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle + \Phi_{cs}, \quad (7.78)$$

no qual, levando em conta que $1/\tau_2 \ll \alpha$,

$$\Phi_{cs} = \frac{gL\langle J_z \rangle k_B T}{2\omega_0} \frac{(1/\tau_2 + i\omega_0)}{Z^*(\omega_0)} e^{i\nu t_0}. \quad (7.79)$$

Similarmente para $\langle I(t_0)J_-(t_0) \rangle$ devemos obter

$$\langle I(t_0)J_-(t_0) \rangle = \langle I(t_0) \rangle \langle J_- \rangle + \Phi_{cs}^*. \quad (7.80)$$

Estes valores médios são úteis nos cálculos do próximo apêndice.

Para podermos usar o teorema da regressão nos cálculos da seção 5.2, devemos mostrar que as funções de correlação de $I(t_0)$ com os termos de ruído das equações do sistema são todas nulas. Para o caso dos termos de ruído da rede material da amostra, por hipótese vamos considerar que os operadores da rede não são correlacionados com os operadores do circuito e do seu reservatório térmico e que sua interação com a amostra é markoviana, logo devemos esperar que $\langle I(t_0)\mathfrak{F}_k(t_0+t) \rangle = 0$ para $k = z; -; +$ e $t > 0$. Do mesmo modo devemos esperar isto para os operadores de ruído do circuito e do seu reservatório. Porém, para mostrar isto mais claramente, vamos tomar como exemplo o termo $ig\langle I(t_0)J_z(t_0+t)\mathfrak{G}(t_0+t) \rangle$, na qual

$$I(t_0) = \frac{p(t_0)}{L} - \hbar g J_x(t_0) = \frac{p(t_0)}{L} - \frac{\hbar g}{2} (e^{-i\nu t_0} J_+(t_0) + e^{i\nu t_0} J_-(t_0)), \quad (7.81)$$

$$\begin{aligned} \frac{p(t_0)}{L} &= i\sqrt{\frac{\hbar\Omega}{2L}} e^{-\alpha t_0} (e^{i\Omega t_0} a^\dagger(0) - e^{-i\Omega t_0} a(0)) + \\ &+ \frac{\hbar g}{2} \left[\frac{\Omega^2 + 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 + 2i\alpha\omega_0} e^{i\nu t_0} J_-(t_0) + \frac{\Omega^2 - 2i\alpha\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2i\alpha\omega_0} e^{-i\nu t_0} J_+(t_0) \right] + \\ &+ \frac{1}{L} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} \left[\cos(\beta(t_0-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t_0-t')) \right] \varepsilon_r(t'), \end{aligned} \quad (7.82)$$

$$\begin{aligned}
J_-(t_0) &= J_-(0)e^{(i\Delta\omega-1/\tau_2)t_0} + \\
&- g\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}} \int_0^{t_0} dt' e^{(i\Delta\omega+1/\tau_2)(t_0-t')} e^{-\alpha t'} e^{i\Delta\Omega t'} J_z(t') a^\dagger(0) + \\
&- ig \int_0^{t_0} dt' e^{(i\Delta\omega-1/T_2)(t_0-t')} e^{-i\nu t'} J_z(t') \times \\
&\times \int_0^{t'} dt'' e^{-\alpha(t'-t'')} \left[\cos(\beta(t'-t'')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t'-t'')) \right] \varepsilon_r^{(+)}(t'')
\end{aligned} \tag{7.83}$$

e

$$\begin{aligned}
\mathfrak{G}(t_0+t) &= -i\sqrt{\frac{\hbar\Omega L}{2}} e^{-\alpha(t_0+t)} e^{i(\nu-\Omega)(t_0+t)} a(0) + \\
&+ e^{i\nu(t_0+t)} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \varepsilon_r^{(-)}(t_0+t')
\end{aligned} \tag{7.84}$$

com

$$\varepsilon_r^{(-)}(t) = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar\omega_k^3 m_k}{2}} e^{-i\omega_k t} b_k(0). \tag{7.85}$$

Considerando novamente que $J_z \rightarrow \langle J_z \rangle = J_0$ temos

$$ig \langle I(t_0) J_z(t_0+t) \mathfrak{G}(t_0+t) \rangle \rightarrow ig J_0 \langle I(t_0) \mathfrak{G}(t_0+t) \rangle. \tag{7.86}$$

Assumindo a aproximação markoviana, $\rho(t) = \rho_s(t) \otimes \rho_c^{(th)} \otimes \rho_r^{(th)}$, podemos mostrar que os termos $\langle J_\pm(t_0) \mathfrak{G}(t_0+t) \rangle = 0$ de (7.86), notando que estas médias são idênticas às médias dos termos de ruído das equações de Langevin da amostra magnética do capítulo 4 (veja a expressão (4.36)). Usando as soluções formais de $J_\pm(t_0)$ (veja (7.83)), obtém-se o mesmo resultado.

Outros termos nulos são aqueles com $\langle a(0)a(0) \rangle = \langle a^\dagger(0)a^\dagger(0) \rangle = \langle \varepsilon_r^{(\pm)}(t') \varepsilon_r^{(\pm)}(t'') \rangle = 0$. Os termos cruzados entre os operadores do circuito e do reservatório também são nulos, por exemplo, $\langle a^\dagger(0) \varepsilon_r^{(\pm)}(t') \rangle = \langle a(0) \varepsilon_r^{(\pm)}(t') \rangle = 0$. Verifica-se isto fazendo apenas um cálculo direto das médias com as matrizes densidades $\rho_c^{(th)}$ e $\rho_r^{(th)}$. Os termos com $\langle a^\dagger(0)a(0) \rangle$ ou $\langle a(0)a^\dagger(0) \rangle$ só são nulos quando nos restringimos a estudar o ruído no estado estacionário, ou seja, quando fazemos $t_0 \rightarrow \infty$. Temos, por exemplo, para os operadores do circuito,

$$\begin{aligned}
& \lim_{t_0 \rightarrow 0} igJ_0 \frac{\hbar\Omega}{2} e^{-\alpha t_0} e^{i\Omega t_0} e^{-\alpha(t_0+t)} e^{i(\nu-\Omega)(t_0+t)} \langle a^\dagger(0)a(0) \rangle = \\
& = \lim_{t_0 \rightarrow 0} igJ_0 \frac{\hbar\Omega}{2} e^{-\alpha(2t_0+t)} e^{i(\nu-\Omega)t - i\Omega(2t_0+t)} \bar{n} = 0,
\end{aligned} \tag{7.87}$$

na qual $\bar{n} = 1/(e^{\hbar\Omega/k_B T} - 1)$ é o número médio de quanta do circuito no estado térmico. Enfim para calcularmos (7.86), resta os termos entre os operadores do reservatório. Para tal podemos usar a função de correlação para temperaturas altas

$$\langle \varepsilon_r^{(\mp)}(t) \varepsilon_r^{(\pm)}(t') \rangle = Rk_B T \delta(t - t'). \tag{7.88}$$

Logo temos, por exemplo,

$$\begin{aligned}
& \frac{igJ_0}{L} e^{i\nu(t_0+t)} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} e^{i\beta(t_0-t')} \int_0^t dt'' e^{-\alpha(t-t'')} e^{i\beta(t-t'')} \langle \varepsilon_r(t') \varepsilon_r^{(-)}(t_0 + t'') \rangle = \\
& = \frac{igJ_0 Rk_B T}{L} e^{i\nu(t_0+t)} \int_0^{t_0} dt' e^{-\alpha(t_0-t')} e^{i\beta(t_0-t')} \int_0^t dt'' e^{-\alpha(t-t'')} e^{i\beta(t-t'')} \delta(t' - t_0 - t'') = \\
& = \frac{igJ_0 Rk_B T}{L} e^{-\alpha t} e^{i\nu(t_0+t)} e^{i\beta t} \int_0^{t_0} dt' e^{-2\alpha(t_0-t')} e^{i2\beta(t_0-t')} D(t' - t_0) D(t_0 + t - t') = 0,
\end{aligned} \tag{7.89}$$

na qual $D(t)$ é a função degrau.

Assim as médias com os termos de ruído, como

$$ig \langle I(t_0) J_z(t_0 + t) \mathfrak{G}(t_0 + t) \rangle = 0, \tag{7.90}$$

são todas nulas. Portanto o teorema da regressão é válido no sistema que estudamos no capítulo 5.

7.6 A função de correlação $\Phi_{Ix}(t) = \langle I(t_0) J_x(t_0 + t) \rangle$

Mostramos na seção 5.2 que para calcularmos a função de autocorrelação da corrente devemos saber como são as funções de correlação

$$\Phi_{Ik}(t) = \langle I(t_0) J_k(t_0 + t) \rangle \quad , \quad k \in \{z; +; -\}. \tag{7.91}$$

Para isto devemos resolver o sistema de equações formado pelas equações (5.47), (5.48) e (5.49),

$$\frac{d\Phi_{Iz}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(J_0\langle I(t_0)\rangle - \Phi_{Iz}(t)) + \frac{\Theta}{2}\Phi_{I+}(t) + \frac{\Theta^*}{2}\Phi_{I-}(t), \quad (7.92)$$

$$\frac{d\Phi_{I+}(t)}{dt} = \left(-i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I+}(t) - \Theta^*\Phi_{Iz}(t) \quad (7.93)$$

e

$$\frac{d\Phi_{I-}(t)}{dt} = \left(i\Delta\omega - \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I-}(t) - \Theta\Phi_{Iz}(t). \quad (7.94)$$

Uma maneira de fazermos isto é usarmos as transformadas de Laplace destas equações. Indicando as respectivas funções transformadas de Laplace de $\Phi_{Ik}(t)$ com o acréscimo do sinal $\hat{\cdot}$, obtemos

$$\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right)\hat{\Phi}_{Iz}(s) = \Phi_{Iz}(0) + \frac{1}{\tau_1}\frac{J_0}{s}\langle I(t_0)\rangle + \frac{\Theta}{2}\hat{\Phi}_{I+}(s) + \frac{\Theta^*}{2}\hat{\Phi}_{I-}(s), \quad (7.95)$$

$$\hat{\Phi}_{I+}(s) = \frac{1}{\left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)}(\Phi_{I+}(0) - \Theta^*\hat{\Phi}_{Iz}(s)) \quad (7.96)$$

e

$$\hat{\Phi}_{I-}(s) = \frac{1}{\left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)}(\Phi_{I-}(0) - \Theta\hat{\Phi}_{Iz}(s)). \quad (7.97)$$

Fazendo algumas manipulações algébricas chegamos que as funções de correlação transformadas $\hat{\Phi}_{Ik}(s)$ são

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{Iz}(s) &= \frac{1}{\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right)\left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)\left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + |\Theta|^2\left(s + \frac{1}{\tau_2}\right)} \times \\ &\times \left[\left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)\left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)\left(\Phi_{Iz}(0) + \frac{1}{\tau_1}\frac{J_0}{s}\langle I(t_0)\rangle\right) + \right. \\ &\left. + \frac{\Theta}{2}\left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I+}(0) + \frac{\Theta^*}{2}\left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right)\Phi_{I-}(0) \right] \end{aligned} \quad (7.98)$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Phi}_{I+}(s) &= \frac{1}{\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + |\Theta|^2 \left(s + \frac{1}{\tau_2}\right)} \times \\
&\times \left\{ -\Theta^* \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) \left(\Phi_{Iz}(0) + \frac{1}{\tau_1} \frac{J_0}{s} \langle I(t_0) \rangle\right) - \frac{(\Theta^*)^2}{2} \Phi_{I-}(0) + \right. \\
&+ \left. \left[\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + \frac{|\Theta|^2}{2} \right] \Phi_{I+}(0) \right\} \quad (7.99)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Phi}_{I-}(s) &= \frac{1}{\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + |\Theta|^2 \left(s + \frac{1}{\tau_2}\right)} \times \\
&\times \left\{ -\Theta \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) \left(\Phi_{Iz}(0) + \frac{1}{\tau_1} \frac{J_0}{s} \langle I(t_0) \rangle\right) - \frac{\Theta^2}{2} \Phi_{I+}(0) + \right. \\
&+ \left. \left[\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + \frac{|\Theta|^2}{2} \right] \Phi_{I-}(0) \right\} \quad (7.100)
\end{aligned}$$

Como estamos interessados na função de correlação $\Phi_{Ix}(t)$, necessitamos apenas de (7.99) e (7.100). Uma vez que o tempo de relaxação T_1 é muito grande, o movimento da componente $\langle J_z(t_0) \rangle$ é praticamente determinístico, de modo que podemos considerar que a função $\Phi_{Iz}(0)$ é

$$\Phi_{Iz}(0) = \langle I(t_0) \rangle \langle J_z(t_0) \rangle. \quad (7.101)$$

Assim obtemos

$$\begin{aligned}
\hat{\Phi}_{I+}(s) &= \frac{1}{s} \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle + \\
&+ \frac{-\frac{(\Theta^*)^2}{2} \Phi_{cs}^* + \left[\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + \frac{|\Theta|^2}{2} \right] \Phi_{cs}}{\left(s + \frac{1}{\tau_1}\right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}\right) + |\Theta|^2 \left(s + \frac{1}{\tau_2}\right)} \quad (7.102)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{I-}(s) = & \frac{1}{s} \langle I(t_0) \rangle \langle J_- \rangle + \\ & + \frac{-\frac{\Theta^2}{2} \Phi_{cs} + \left[\left(s + \frac{1}{\tau_1} \right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2} \right) + \frac{|\Theta|^2}{2} \right] \Phi_{cs}^*}{\left(s + \frac{1}{\tau_1} \right) \left(s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2} \right) \left(s - i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2} \right) + |\Theta|^2 \left(s + \frac{1}{\tau_2} \right)}. \end{aligned} \quad (7.103)$$

As respectivas funções de correlação temporais de (7.102) e (7.103) podem ser obtidas através da transformada inversa de Laplace. Para isto é necessário saber quais são as raízes dos denominadores de (7.102) e (7.103) (veja [81]). Estas raízes são soluções de uma equação algébrica de terceiro grau e são muito complicadas. No entanto notando que para podermos observar a função de correlação $\Phi_{Ix}(t)$ com 3 picos devemos ter $|\Theta| \gg 1/T_2$, então as raízes podem ser aproximadas por $-1/\tau_m \pm i\mathcal{R}$ e $-1/\tau_m$. Assim as funções de correlação $\Phi_{I+}(t)$ e $\Phi_{I-}(t)$ são

$$\Phi_{I+}(t) = \mathcal{K}_0 + \mathcal{K}_1 e^{-t/\tau_m} + \mathcal{K}_- e^{-t/\tau_m + i\mathcal{R}t} + \mathcal{K}_+ e^{-t/\tau_m - i\mathcal{R}t} \quad (7.104)$$

e

$$\Phi_{I-}(t) = (\Phi_{I+}(t))^*, \quad (7.105)$$

nas quais

$$\mathcal{K}_0 = \langle I(t_0) \rangle \langle J_+ \rangle, \quad (7.106)$$

$$\mathcal{K}_1 = \frac{\Phi_{cs} |\Theta|^2}{2\mathcal{R}^2}, \quad (7.107)$$

$$\mathcal{K}_- = \frac{\Phi_{cs} (\mathcal{R} - \Delta\omega)^2}{4\mathcal{R}^2} \quad (7.108)$$

e

$$\mathcal{K}_+ = \frac{\Phi_{cs} (\mathcal{R} + \Delta\omega)^2}{4\mathcal{R}^2}. \quad (7.109)$$

Nas expressões (7.104) e (7.105) já foram descartados os termos que eventualmente contribuiriam com um fator $e^{i\nu(t_0+\varphi)}$ em $\Phi_{Ix}(t)$, pois estes termos têm contribuição média nula no estado estacionário. Este tipo de aproximação é similar à aproximação de onda girante (RWA).

Por outro lado, quando fazemos o limite em que o sinal externo é nulo, ou seja,

$|\Theta| = 0 = \varepsilon_0$, obtemos

$$\hat{\Phi}_{I+}(s) = \frac{\Phi_{cs}}{s + i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_2}}, \quad (7.110)$$

logo

$$\Phi_{I+}(t) = \Phi_{cs} e^{-(1/\tau_2 + i\Delta\omega)t}. \quad (7.111)$$

A função de correlação $\Phi_{Ix}(t)$ pode, então, ser construída fazendo

$$\Phi_{Ix}(t) = \langle I(t_0)J_x(t_0 + t) \rangle = \frac{1}{2}[\langle I(t_0)J^+(t_0 + t) \rangle + \langle I(t_0)J^-(t_0 + t) \rangle]. \quad (7.112)$$

Uma vez que os operadores no referencial do laboratório e os no referencial girante se relacionam por

$$J^\pm(t) = J_\pm(t) e^{\mp i\nu t}, \quad (7.113)$$

então devemos ter

$$\Phi_{Ix}(t) = \langle I(t_0)J_x(t_0 + t) \rangle = \frac{1}{2}[e^{-i\nu(t_0+t)}\Phi_{I+}(t) + e^{i\nu(t_0+t)}\Phi_{I-}(t)], \quad (7.114)$$

que é a função de correlação (5.51). Já no caso em que não há tensão externa aplicada, $\varepsilon_0 = 0$, temos

$$\Phi_{Ix}(t) = \Re [\Phi_{cs} e^{-i\nu t_0} e^{-(1/\tau_2 + i\omega_0)t}]. \quad (7.115)$$

7.7 Cálculo do espectro da corrente da seção 5.2

Para calcularmos a densidade espectral da corrente a partir de (5.45), primeiro devemos fazer

$$\frac{d\Phi_{Ix}(t)}{dt} = [\mathcal{G}_0 + e^{-t/\tau_m}(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_- e^{i\mathcal{R}t} + \mathcal{G}_+ e^{-i\mathcal{R}t})]e^{-i\nu t} + \text{C.C.}, \quad (7.116)$$

na qual

$$\mathcal{G}_0 = -i\nu \mathcal{K}_0, \quad (7.117)$$

$$\mathcal{G}_1 = -(1/\tau_m + i\nu) \mathcal{K}_1, \quad (7.118)$$

$$\mathcal{G}_+ = -[1/\tau_m + i(\nu + \mathcal{R})]\mathcal{K}_+ \quad (7.119)$$

e

$$\mathcal{G}_- = -[1/\tau_m + i(\nu - \mathcal{R})]\mathcal{K}_-. \quad (7.120)$$

A título de cálculo, podemos separar a função de autocorrelação (5.45) em duas partes,

$$\Phi_I(t) = \Phi_c(t) + \Phi_s(t), \quad (7.121)$$

tais que

$$\Phi_c(t) = \langle I^2 \rangle e^{-\alpha t} \left(\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t) \right) + \left[\frac{\varepsilon_0 e^{-i[\nu(t_0+t)+\varphi]}}{2Z(\nu)} + \frac{\varepsilon_0 e^{i[\nu(t_0+t)+\varphi]}}{2Z^*(\nu)} \right] \langle I(t_0) \rangle \quad (7.122)$$

é a contribuição proveniente do circuito elétrico, cuja densidade espectral pode ser calculada simplesmente tomando a sua transformada de Fourier, isto é,

$$G_c(t) = \frac{Rk_B T}{\pi |Z(\omega)|^2} + \frac{\varepsilon_0^2}{4 |Z(\nu)|^2} \left[1 - \frac{\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} \left(1 + \frac{\tau_2 \Delta \omega X(\nu)}{R} \right)}{1 + (\Delta \omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2} \right] (\delta(\nu - \omega) + \delta(\nu + \omega)). \quad (7.123)$$

A outra contribuição de (7.121) é proveniente da interação do circuito com a amostra,

$$\Phi_s(t) = \hbar g \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \left[\cos(\beta(t-t')) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta(t-t')) \right] \frac{d}{dt'} \Phi_{Ix}(t'). \quad (7.124)$$

Para calcularmos a densidade espectral de 7.124 devemos notar que esta integral é uma convolução inversa de Laplace das funções

$$u(t) = e^{-\alpha t} \left[\cos(\beta t) - \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta t) \right] \quad (7.125)$$

e

$$v(t) = \frac{d}{dt} \Phi_{Ix}(t). \quad (7.126)$$

Escrevendo em termos da transformada de Laplace, $\mathcal{L}$, e sua inversa, $\mathcal{L}^{-1}$, temos

$$\Phi_s(t) = \mathcal{L}^{-1} [\mathcal{L}[u(t); s] \mathcal{L}[v(t); s]]. \quad (7.127)$$

Como a transformada de Laplace e sua inversa, para uma função qualquer $F(t)$, são

$$\hat{F}(s) = \int_0^\infty F(t) e^{-st} dt \quad (7.128)$$

e

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\zeta-i\infty}^{\zeta+i\infty} \hat{F}(s) e^{st} ds, \quad (7.129)$$

podemos fazer uma transformação na integral (7.129), de modo a obtermos uma transformada inversa de Fourier, e assim conseguirmos obter a densidade espectral, notando que

$$\Phi_I(t) = \int_{-\infty}^\infty G_I(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (7.130)$$

Logo fazendo $s \rightarrow -i\omega$ em (7.127) e levando $i\zeta \rightarrow 0$, temos

$$G_s(\omega) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{L}[u(t); s \rightarrow -i\omega] \mathcal{L}[v(t); s \rightarrow -i\omega]. \quad (7.131)$$

Todos os polos de $G_s(\omega)$ são simples e têm parte imaginária menor que zero, com exceção de um polo em $\omega_{polo} = \nu$, logo não há problemas com o contorno de integração com exceção do polo mencionado. Este problema é resolvido deslocando o polo com $\omega_{polo} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \nu - i\epsilon$. Então obtemos

$$\begin{aligned} G_s(\omega) = & \frac{\hbar g L}{\pi} \Re \left(\frac{1}{Z(\omega)} \left[\mathcal{G}_0 \left(\pi \delta(\nu - \omega) - i \text{P.V.} \frac{1}{\nu - \omega} \right) + \frac{\mathcal{G}_1}{1/\tau_m + i(\nu - \omega)} + \right. \right. \\ & + \left. \frac{\mathcal{G}_-}{1/\tau_m + i(\nu - \mathcal{R} - \omega)} + \frac{\mathcal{G}_+}{1/\tau_m + i(\nu + \mathcal{R} - \omega)} \right] \Big) \\ & + [\text{termos com } \omega \rightarrow -\omega], \end{aligned} \quad (7.132)$$

na qual P.V. indica o valor principal de Cauchy [82].

Para chegarmos, enfim, à densidade espectral da corrente devemos agora apenas determinar as constantes de (7.132). Temos assim que

$$\frac{\hbar g L \mathcal{G}_0}{\pi} = \frac{\varepsilon_0^2}{4\pi R} \frac{\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} (1 - i\Delta\omega\tau_2) - \left(\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} \right)^2 \frac{Z^*(\nu)}{R}}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2}, \quad (7.133)$$

$$\frac{\hbar g L \mathcal{G}_1}{\pi} = \frac{|\Theta|^2}{\mathcal{R}^2} \frac{k_B T}{\pi \omega_0^2 \tau_R(\omega_0)} \frac{M_z}{M_0} \left(1 - i \frac{X(\omega_0)}{R}\right) \left(\frac{1}{\tau_2} + i \omega_0\right) \left(-\frac{1}{\tau_m} - i \nu\right) \quad (7.134)$$

e similarmente para $\mathcal{G}_+$ e $\mathcal{G}_-$. Podemos simplificar as constantes acima usando as condições $1/\tau_2; 1/\tau_R \ll \alpha \ll \omega_0; \nu$ e tomando as frequências natural do circuito, de Larmor e da tensão externa bem próximas $\omega_0 \approx \Omega \approx \nu$. Temos assim

$$\frac{\hbar g L \mathcal{G}_0}{\pi} = \frac{\varepsilon_0^2}{4\pi R L} \frac{\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)} - \left(\frac{\tau_2}{\tau_R(\nu)}\right)^2}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau_2^2 + |\Theta|^2 \tau_1 \tau_2} \quad (7.135)$$

e

$$\frac{\hbar g L \mathcal{G}_1}{\pi} = \frac{|\Theta|^2}{\mathcal{R}^2} \frac{k_B T}{\tau_R} \frac{\nu M_z}{\omega_0 M_0}. \quad (7.136)$$

Por fim, a densidade espectral da corrente quando a tensão externa é nula, $\varepsilon_0 = 0$, pode obtida de (7.115). Temos assim

$$G_I^{(eq)}(\omega) = \frac{R k_B T}{\pi |Z(\omega)|^2} - \Re \left[\frac{\hbar g L}{2\pi Z(\omega)} \frac{(-1/\tau_2 - i\omega_0)\Phi_{cs}}{1/\tau_2 + i(\omega_0 - \omega)} \right], \quad (7.137)$$

o que resulta na expressão (5.60) se fizermos aproximações segundo as condições apresentadas anteriormente.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
- [2] N. Bloembergen and R. V. Pound, Phys. Rev. **95**, 8 (1954).
- [3] A. Szöke and S. Meiboom, Phys. Rev. **113**, 585 (1959).
- [4] M. A. McCoy and W. S. Warren, J. Chem. Phys. **93**, 858 (1990).
- [5] D. Abergel, M. A. Delsuc, and J.-Y. Lallemand, J. Chem. Phys. **96**, 1657 (1992).
- [6] W. S. Warren, Q. He, M. McCoy, and F. C. Spano, J. Chem Phys. **96**, 1659 (1992).
- [7] Q. He, W. Richter, S. Vathyam, and W. S. Warren, J. Chem. Phys. **98**, 6779 (1993).
- [8] D. Abergel and J.-Y. Lallemand, J. Magn. Reson. A **110**, 45 (1994).
- [9] T. M. Barbara, J. Magn. Reson. **98**, 608 (1992).
- [10] D. E. Rourke, M. J. W. Prior, P. G. Morris, and J. A. B. Lohman, J. Magn. Reson. A **107**, 203 (1994).
- [11] D. E. Rourke and M. P. Augustine, Phys. Rev. Lett. **84**, 1685 (2000).
- [12] D. E. Rourke, Concepts Magn. Reson. **14**, 112 (2002).
- [13] T. Sleator, E. L. Hahn, C. Hilbert, and J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **55**, 1742 (1985).
- [14] T. Sleator, E. L. Hahn, C. Hilbert, and J. Clarke, Phys. Rev. B **36**, 1969 (1987).
- [15] N. Müller and A. Jerschow, PNAS **103**, 6790 (2006).
- [16] B. R. Mollow, Phys. Rev. **188**, 1969 (1969).

- [17] H. J. Kimble and L. Mandel, Phys. Rev. A **13**, 2123 (1976).
- [18] P. L. Knight and P. W. Milonni, Phys. Rep. **66**, 21 (1980).
- [19] E. L. Hahn, Concepts Magn. Res. **9**, 69 (1997).
- [20] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., (Springer, Berlin, 1996).
- [21] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, (Oxford, Oxford, 2006).
- [22] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., (John Wiley & Sons, Berkeley, 1999).
- [23] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, (McGraw-Hill, Boston, 1965).
- [24] F. Bloch and A. Siegert, Phys. Rev. **57**, 522 (1940).
- [25] I. I. Rabi, N. F. Ramsey, and J. Schwinger, Rev. Mod. Phys. **26**, 167 (1954).
- [26] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, revised ed., (Addison-Wesley, Reading, 1994).
- [27] T. H. Boyer, Phys. Rev. A **29**, 2389 (1984).
- [28] A. V. Barranco, S. A. Brunini, and H. M. França, Phys. Rev. A **39**, 5492 (1989).
- [29] L. de la Peña and A. M. Cetto, *The Quantum Dice: An Introduction to Stochastic Electrodynamics*, (Kluwer, Reading, 1995).
- [30] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [31] R. K. Wangsness and F. Bloch, Phys. Rev. **89**, 728 (1953).
- [32] F. Bloch, Phys. Rev. **102**, 104 (1956).
- [33] F. Bloch, Phys. Rev. **105**, 1206 (1957).
- [34] A. G. Redfield, IBM J. Res. Develop. **1**, 19 (1957).
- [35] A. G. Redfield, in: *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. **1**, pg. 1; ed. J. S. Waugh (Academic, New York, 1965).
- [36] H. C. Torrey, Phys. Rev. **76**, 1059 (1949).

- [37] R. H. Dicke, Phys. Rev. **93**, 99 (1954).
- [38] E. M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [39] S. Bloom, J. Appl. Phys. **28**, 800 (1957).
- [40] W. S. Warren, S. L. Hammes, and J. L. Bates, J. Chem. Phys. **91**, 5895 (1989).
- [41] X. Mao and C. Ye, J. Chem. Phys. **99**, 7455 (1993).
- [42] A. Vlassenbroek, J. Jenner, and P. Broekaert, J. Chem. Phys. **103**, 5886 (1995).
- [43] M. P. Augustine, Prog. Nuc. Magn. Reson. Spec. **40**, 111 (2002).
- [44] D. I. Hoult and N. S. Ginsberg, J. Magn. Reson. **148**, 182 (2001).
- [45] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Revised and enlarged ed., (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [46] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, 3rd ed., (Springer, Berlin, 2004).
- [47] C. W. Gardiner and P. Zoller, *Quantum Noise*, 3rd ed., (Springer, Berlin, 2004).
- [48] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg, *Atom-Photon Interactions, Basic Processes and Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [49] R. Zwanzig, J. Stat. Phys. **9**, 215 (1973).
- [50] G. W. Ford and M. Kac, J. Stat. Phys. **46**, 803 (1987).
- [51] G. W. Ford, J. T. Lewis, and R. F. O'Connell, Phys. Rev. A **37**, 4419 (1988).
Veja também referências inclusas.
- [52] P. Hänggi, in: *Stochastic Dynamics*, Lectures Notes in Physics, Vol. 484, pg. 15; eds. L. Schimansky-Geier and T. Pöschel (Springer, Berlin, 1997).
- [53] W. Bez, Z. Phys. B - Condensed Matter **39**, 319 (1980).
- [54] H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 97 (1928).
- [55] J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 110 (1928).
- [56] R. Blanco, H. M. França, E. Santos, and R. C. Sponchiado, Phys. Lett. A **282**, 349 (2001).

- [57] A. J. Faria, H. M. França, and R. C. Sponchiado, Phys. Lett. A **295**, 8 (2002).
- [58] T. H. Boyer, Phys. Rev. D **11**, 809 (1975).
- [59] A. J. Faria, H. M. França, and R. C. Sponchiado, Found. Phys. **36**, 307 (2006).
- [60] A. J. Faria, H. M. França, C. P. Malta, and R. C. Sponchiado, Phys. Lett. A **305**, 322 (2002).
- [61] A. J. Faria, H. M. França, G. G. Gomes, and R. C. Sponchiado, Found. Phys. **37**, 1278 (2007).
- [62] A. J. Faria, a ser publicado.
- [63] J. R. Ackerhalt, P. L. Knight, and J. H. Eberly, Phys. Rev. Lett. **30**, 456 (1973).
- [64] P. W. Milonni, J. R. Ackerhalt, and W. A. Smith, Phys. Rev. Lett. **31**, 958 (1973).
- [65] I. R. Senitzky, Phys. Rev. Lett. **31**, 955 (1973).
- [66] M. Gross and S. Haroche, Phys. Rep. **93**, 301 (1982).
- [67] S. Haroche, "Rydberg atoms and radiation in a resonant cavity", in: *Les Houches, Session XXXVIII, New Trends in Atomic Physics*, Vol. 1, eds. G. Grynberg and R. Stora, pg. 281 (North-Holland Physics, Amsterdam, 1984). Veja as páginas 284 a 288.
- [68] R. Bonifacio and G. Preparata, Phys. Rev. A **2**, 336 (1970).
- [69] C. R. Stroud, Jr., J. H. Eberly, W. L. Lama, and L. Mandel, Phys. Rev. A **5**, 1094 (1972).
- [70] G. N. Watson, *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, 2nd ed., (Cambridge, London, 1966). Veja capítulos 3, 4 e 5.
- [71] M. A. McCoy and R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **159**, 587 (1989).
- [72] M. Guéron and J. L. Leroy, J. Magn. Reson. **85**, 209 (1989).
- [73] M. Guéron, P. Plateau, and M. Decorps, Prog. Nuc. Magn. Reson. Spec. **23**, 135 (1991).
- [74] R. Kubo, Prog. Theor. Phys. Supplement **46**, 210 (1970).

- [75] A. J. Faria and H. M. França, a ser publicado.
- [76] J. Köhler, Phys. Rep. **310**, 261 (1999).
- [77] M. Wieśniak, V. Vedral, and Č. Brukner, New J. Phys. **7**, 258 (2005).
- [78] Č. Brukner, V. Vedral, and A. Zeilinger, Phys. Rev. A **73**, 012110 (2006).
- [79] J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, Rev. Mod. Phys. **73**, 565 (2001).
- [80] M. Bôcher, Ann. Math., Vol. **VI**, N. 6, 137 (1892).
- [81] A. Erdélyi, ed., *Tables of Integral Transforms, Staff of the Bateman Manuscript Project*, Volume I, (McGraw-Hill, New York, 1954). Capítulos 4 e 5.
- [82] R. V. Churchill, *Complex Variables and Applications*, (McGraw-Hill, New York, 1960). Capítulos 5 e 7.