

**André Gavini Viana**

# **Aspectos da Informação Quântica na Relaxação Magnética Nuclear**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas.

Orientador:

Ivan dos Santos Oliveira Júnior

Co-orientador:

Tito José Bonagamba

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

Março de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ao meu pai, minha mãe e minha irmã  
à memória do meu avô Dodô

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Ivan S. Oliveira, pela paciência, amizade, auxílio, estímulo e orientação.

Ao Tito J. Bonagamba, que me possibilitou desfrutar da estrutura do Instituto de Física de São Carlos - USP. Agradeço pela amizade e orientação.

Agradeço ao Roberto S. Sarthour pela amizade, e a boa vontade para discutir o trabalho e fornecer alguns códigos de Matlab.

Ao Eduardo R. de Azevedo, também pela amizade, paciência, e por dividir seu vasto e preciso conhecimento de RMN e da “indomável” máquina de pulsos de RF.

Aos amigos do grupo de Informação Quântica do CBPF: Ruben, Juan, Alexandre, Suenne, Valter e Diogo. Não só pelo trabalho, mas pelo dia-a-dia sempre proveitoso e agradável.

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução do IFSC-USP: João Teles, André (caçula), Fábio Bonk, Alvielér, Brasil, Tozzoni, Gregório. Agradeço pela ótima recepção ao “carioca” em terras são-carlenses, e pelos ótimos momentos durante o período em que eu estive por aí.

Enfim, pela paciência e amizade, eu agradeço à todos.

Aliás, por falar em paciência, às pessoas mais importantes de toda a minha existência, minha mãe, meu pai e minha irmã, eu agradeço demais por tudo. Pelo amor, pela alegria, zelo e carinho. Amos vocês. Deixo meus agradecimentos às minhas avós, e aos meus tios, tias, primos e primas. Vocês também fazem parte disso. Especialmente, deixo meus agradecimentos à tia Jussara e ao tio Beto, pelo incentivo e carinho.

Aos amigos da convivência ociosa mas produtiva: Rômulo, Érico, Fabrício, Raphael, Jean, Nemésio, Dudú, Boiúna, Tovar, Wanderson e Rômulo Ballestê.

Aos amigos: Maria João, Carolina Cronemberger, Marcela Campista, Maria Borba, Zélia Virgínia, Augusto (baiano), Alexis, Zambrano, Nuno, Perez, Aranha (Vasco!!), Gabriel, Alexandre Ramos (tranquilo, no pasa nada!), Carlos Alessandro (desde os tempos

de UFES), Bianca e família Squaris, Priscila e família Martinho, agradeço a todos pela ótima convivência que tivemos durante esse período.

Aos funcionários e pesquisadores / professores do CBPF, à equipe do Manel (vulgo sujinho), e ao pessoal do Hot Tiger (hamburgão), meus sinceros agradecimentos.

Ao CNPq eu agradeço por me conceder a bolsa.

# Trabalhos relacionados a esta tese

**Título:** Normalization procedure for relaxation studies in NMR quantum information processing,

**Autores:** A. Gavini-Viana, A. M. Souza, D. O. Soares-Pinto, J. Teles, R. S. Sarthour, E. R. Azevedo, T. J. Bonagamba e I. S. Oliveira,

Aceito para publicação em *Quantum Information Processing*, Springer.

Disponível desde 19 de dezembro de 2009 no endereço:

<http://www.springerlink.com/content/w2166r24038u26x7/>.

**Título:** Nuclear Electric Quadrupole Relaxation as a Quantum Computation Process,

**Autores:** A. M. Souza, R. Auccaise, A. Gavini-Viana, J. Teles, E. R. deAzevedo, T. J. Bonagamba, I.S. Oliveira e R. S. Sarthour,

Submetido para publicação em *Quantum information and computation*, Rinton Press (dezembro de 2009).

# Resumo

Esta tese apresenta um estudo da relaxação magnética nuclear de estados conhecidos na literatura de informação quântica como *estados pseudopuros*. Estes são estados do tipo  $\rho_\epsilon = (1 - \epsilon)/2^n \mathbf{1} + \epsilon|\psi\rangle\langle\psi|$ , onde  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade,  $|\psi\rangle$  é um estado puro, e  $\epsilon$  um parâmetro que mede a polarização nuclear, e pode variar de 0 a 1. Em Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tais estados são obtidos através de transformações unitárias e não-unitárias aplicando-se pulsos de radiofrequência sobre conjuntos de spins nucleares interagindo entre si e com um campo magnético uniforme, de um líquido inicialmente em equilíbrio à temperatura ambiente. Tal estado é um estado de não-equilíbrio, que retorna para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann após um tempo característico  $T_1$ , conhecido como tempo de relaxação spin-rede.

O estudo apresentado aqui desenrola-se em duas direções: na primeira, mostramos que processos de relaxação baseados unicamente na interação quadrupolar elétrica (característica de spins nucleares que possuem um momento de quadrupolo elétrico interagindo com as flutuações do gradiente de campo elétrico produzido pelas cargas ao seu redor) podem ser interpretados como processos computacionais. Apresentamos um exemplo explícito desta situação obtendo um circuito quântico que descreve tal processo de relaxação em termos de portas lógicas quânticas elementares. Os resultados são comparados com os dados experimentais obtidos através de medidas de relaxação magnética nuclear do  $^{23}\text{Na}$ , que possui spin nuclear  $I = 3/2$ , e momento de quadrupolo elétrico nuclear  $Q = 0,104$  Barn ( $1 \text{ Barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ), em um cristal líquido.

Na segunda vertente do trabalho, desenvolvemos um método de normalização dependente do tempo para a matriz de desvio de estados pseudopuros. Um dos aspectos mais importantes do processamento da informação quântica por RMN é a habilidade da técnica para implementar a chamada *Tomografia de Estado Quântico*, que consiste na determinação completa de todos os elementos, partes real e imaginária, da matriz densidade de um sistema. É a partir deste tipo tomografia que se constroem os estados pseudopuros mencionados acima. Desta forma através da RMN podemos estudar não apenas a dinâmica do espaço de Hilbert sob transformações unitárias, como também sob processos de relaxação, uma peculiaridade da técnica muito interessante para estudos de descoerência de estados quânticos. No entanto, o parâmetro  $\epsilon$ , na matriz de desvio,  $\epsilon|\psi\rangle\langle\psi|$ , que pode ser considerado constante sob transformações unitárias realizadas em um tempo pequeno comparado ao tempo de relaxação  $T_1$ , não o será sob tempos mais longos, comparáveis com  $T_1$ , o que afeta a normalização da matriz densidade de desvio. Neste trabalho mostramos que não existe um esquema de normalização fixo, e que, qualquer tentativa de se impor tal esquema, leva a matrizes que, ou são não-físicas, ou não reproduzem os dados experimentais. Propomos então um esquema de normalização dependente do tempo, que permite acompanhar a relaxação completa de estados pseudopuros, mantendo o caráter de matriz densidade da matriz de desvio. Nosso esquema é comparado com dados experimentais de relaxação obtidos no mesmo sistema mencionado

acima. Aplicamos o esquema a duas situações de interesse em estudos de descoerência: a morte súbita de um estado emaranhado, simulada em um experimento de RMN, e a relaxação de uma função de Wigner no espaço de fases, construída a partir da tomografia de estados quânticos.

As amostras foram preparadas e os experimentos realizados em um espectrômetro Varian 400 MHz, junto ao Grupo de RMN do IFSC da USP São Carlos.



# Abstract

This thesis reports a study of nuclear magnetic relaxation of states known in the literature of quantum information as *pseudopure states*. These are states which can be written as  $\rho_\epsilon = (1 - \epsilon)/2^n \mathbf{1} + \epsilon|\psi\rangle\langle\psi|$  where  $\mathbf{1}$  is the identity matrix,  $|\psi\rangle$  a pure quantum state, and  $\epsilon$  a parameter which is related to the nuclear polarization, and varies between 0 and 1. In Nuclear Magnetic Resonance (NMR) such states are obtained through unitary and non-unitary transformations generated by radiofrequency pulses applied over nuclear spin ensembles in a liquid initially at thermal equilibrium at room temperature, in a static and homogeneous magnetic field. Pseudopure states are non-equilibrium states which return to a Maxwell-Boltzmann distribution after a characteristic time,  $T_1$ , known as spin-lattice relaxation time.

The study presented here develops in two directions: on the first one, we show that relaxation processes based only on electric quadrupole interactions (characteristic of nuclei with electric quadrupole moment interacting with fluctuations of electric field gradients produced by local environments), can be interpreted as quantum computation processes. We present an explicit example of this situation by working out a quantum circuit written in terms of elementary quantum gates for the quadrupole relaxation of a spin  $I = 3/2$ . The results are compared to experimental data of relaxation obtained on  $^{23}\text{Na}$ , which has electric quadrupole moment  $Q = 0,104$  Barn ( $1 \text{ Barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ), in a liquid crystal.

In the second relaxation study, we present a method of normalization of pseudopure states which is time-dependent. One of the most important aspects of NMR quantum information processing is the ability of the technique to implement the so-called *Quantum State Tomography*, an experimental method to obtain all elements, real and imaginary parts, of a density matrix. From Quantum State Tomography pseudopure states can be built, which allows us to follow the evolution of Hilbert space under unitary and non-unitary transformation. However, the parameter  $\epsilon$  on the deviation matrix  $\epsilon|\psi\rangle\langle\psi|$  can be considered constant only for unitary transformations occurring in a time short compared to  $T_1$ . For non-unitary transformation, like relaxation, occurring on a time comparable to  $T_1$ ,  $\epsilon$  will change in time, affecting the normalization of the deviation density matrix. We show that in this case fixed normalization procedures lead to either non-physical matrix or matrices which do not reproduce correctly experimental data. Then, we work out a method of time-dependent normalization which allows to follow the deviation density matrix from pure to equilibrium state. The method is applied to two situations of interest for studies of decoherence of quantum states: the phenomenon of sudden death, which we simulated by NMR, and the relaxation of a Wigner function in phase-space, built from Quantum State Tomography.

Samples were prepared and experimental data obtained in a Varian 400 MHz NMR spectrometer, in the NMR Group of the IFSC at USP São Carlos.

# Sumário

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 19
<b>2</b>	<b>Caracterização da descoerência</b>	p. 22
2.1	Exemplos de descoerência . . . . .	p. 22
2.2	Descoerência e dissipação no espaço de fases . . . . .	p. 33
2.3	A dinâmica do emaranhamento . . . . .	p. 38
2.4	Ressonância magnética nuclear: excitação e relaxação . . . . .	p. 41
2.4.1	Modelo vetorial . . . . .	p. 44
2.4.2	Medindo os tempos de relaxação . . . . .	p. 48
2.4.3	A descrição quântica da RMN . . . . .	p. 53
<b>3</b>	<b>Manipulando a informação quântica por ressonância magnética nuclear</b>	p. 56
3.1	Os spins nucleares como bits quânticos . . . . .	p. 56
3.1.1	Inicialização dos registros quânticos . . . . .	p. 58
3.1.2	Controle coerente . . . . .	p. 59
3.1.3	Sequências de múltiplos pulsos . . . . .	p. 64
3.1.4	Inomogeneidade do campo magnético . . . . .	p. 72
3.2	Simulação quântica . . . . .	p. 73
3.3	Aspectos experimentais de ressonância magnética nuclear . . . . .	p. 79

3.3.1	Aspectos sobre os tipos de núcleos e amostras . . . . .	p. 83
<b>4</b>	<b>Delineamento da relaxação de estados quânticos discretos</b>	<b>p. 87</b>
4.1	Manipulando a informação quântica de um spin $I = \frac{3}{2}$ . . . . .	p. 87
4.1.1	Preparação de um estado PPS . . . . .	p. 91
4.1.2	A tomografia de estado quântico . . . . .	p. 94
4.2	A relaxação dos spins nucleares e os bits quânticos . . . . .	p. 98
4.2.1	Matrizes densidades . . . . .	p. 98
4.2.2	Representação de operador-soma . . . . .	p. 100
4.2.3	O modelo de Redfield . . . . .	p. 105
4.3	A descoerência e a transição quântico-clássico . . . . .	p. 107
4.3.1	Função de Wigner discreta . . . . .	p. 109
4.3.2	Circuito de espalhamento para medida da função de Wigner discreta	p. 114
4.3.3	Função de Wigner discreta e a relaxação . . . . .	p. 115
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>p. 118</b>
5.1	A amostra de cristal líquido . . . . .	p. 118
5.2	Relaxação quadrupolar elétrica nuclear como um processo computacional	p. 122
5.2.1	Canais quânticos . . . . .	p. 122
5.2.2	Modelo de computação quântica para a relaxação quadrupolar .	p. 127
5.3	O método de normalização das matrizes de desvio . . . . .	p. 131
5.3.1	Procedimento de normalização independente do tempo para a matriz densidade de desvio . . . . .	p. 133
5.3.2	Método de normalização dependente do tempo . . . . .	p. 135
5.3.3	Resultados experimentais . . . . .	p. 136
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>p. 143</b>
	<b>Apêndice A – O bit quântico</b>	<b>p. 145</b>

A.1 Medida quântica . . . . .	p. 146
<b>Apêndice B - Circuitos quânticos e matrizes</b>	p. 147
<b>Referências</b>	p. 150

# Lista de Figuras

- 1 Ilustração cartunesca da fronteira que separa o mundo clássico do mundo quântico da forma concebida por Bohr. Retirado de [1]. . . . . p. 19
- 2 Distribuições de Wigner para (a) uma mistura estatística de dois estados localizados, e (b) para uma superposição dos mesmos dois estados localizados. Também estão mostradas as formas das distribuições marginais (fora de escala em relação as distribuições de Wigner) da posição e do momentos nos dois casos. . . . . p. 36
- 3 Esquema ilustrativo do teleporte quântico. O par EPR forma o canal quântico e o canal clássico está associado ao envio para o BOB de dois bits resultantes de medidas que ALICE realiza sobre os dois sistemas quânticos que ela possui. Com isso, BOB pode teleportar o estado  $|\psi\rangle$ , que é desconhecido até mesmo de ALICE, e que inicialmente é o estado de um dos seus sistemas. . . . . p. 39
- 4 Circuito quântico para o teleporte. As operações que devem ser aplicadas por ALICE e BOB sobre os seus respectivos bits quânticos estão destacadas. Para entender cada um dos elementos do circuito, consulte o apêndice A. . . . . p. 40
- 5 Comportamento da concorrência no tempo para diferentes matrizes densidades  $(\kappa|00\rangle\langle 00| + (1 - \kappa)|11\rangle\langle 11| + 2|\Phi\rangle\langle \Phi|)/3$  sobre efeito de ruídos que atenuam as coerências. O estado  $|\Phi\rangle = (|01\rangle + |10\rangle)/\sqrt{2}$  está emaranhado e a comparação entre o decaimento assintótico e a morte súbita estão em destaque. . . . . p. 42

- 6 A dinâmica do momento magnético  $\mu$  sob efeito de campos magnéticos:  $\mathbf{B}_0$  (em Tesla) constante e  $\mathbf{B}_1$  (em unidades ou dezenas de Gauss: 1 Gauss =  $10^{-4}$  Tesla) girante. Em (a), o movimento é uma precessão em torno de  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$  que gira em torno do eixo definido por  $\mathbf{B}_0$ , isto visto no referencial do laboratório  $S$ . Em (b), na condição de ressonância, o movimento é uma rotação em torno do campo magnético  $\mathbf{B}_1$ , visto do referencial  $S'$  que gira na frequência de Larmor  $\gamma B_0/2\pi$ . . . . . p. 47
- 7 Experimento de inversão-recuperação para medir o tempo de relaxação longitudinal. (a) Equilíbrio (magnetização em  $+\hat{z}$ ). (b) Depois do pulso de  $180^\circ$ . (c) Depois dos quatro diferentes valores de tempo sem pulso:  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$ . (d) Depois do pulso de  $90^\circ$ . (e) A sequência de pulso. (f) O sinal observado em RMN  $I(\tau)$  como função do tempo livre de pulso  $\tau$ . . . . . p. 51
- 8 Experimento de ecos de spin para medir o tempo de relaxação transversal. (a) Magnetização de equilíbrio. (b) Depois do pulso de  $90^\circ$ . (c) O mesmo que em (b), porém, visto no plano  $xy$ . (d) Após um tempo  $\tau$  onde nenhum pulso é aplicado. (e) Depois do pulso de  $180^\circ$ . (f) Após um segundo tempo  $\tau$  onde nenhum pulso é aplicado (tempo idêntico ao de (d)). (g) A sequência de pulso. Cabe ressaltar que nenhum mecanismo de relaxação está incluído, e que os três vetores de magnetização (a,b,c) surgem devido a coleção de núcleos que experimentam diferentes campos magnéticos locais  $B_0$ . . . . . p. 52
- 9 Fluxograma para o algoritmo de simulação quântica. . . . . p. 75
- 10 Representação em forma de circuitos quânticos de alguns processos quânticos unitário e não-unitários: (a) Operadores de permutação  $P_1$  e  $P_2$  utilizados para a criação de estados pseudopuros; (b) criação de um estado emaranhado GHZ; (c) Teleporte quântico com medidas na base de estados emaranhados (base de Bell); (d) Procedimento de correção quântica de erros para o caso da atenuação de fase; (e) Transformada quântica de Fourier. Sobre as portas quânticas básicas, consulte o apêndice A. . . . . p. 77
- 11 Esquema mostrando os elementos essenciais de um espectrômetro de RMN, adequado para trabalhar conjuntamente com a transformada de Fourier implementada no computador. Abreviações: RF é radiofrequência, e AF é frequência de áudio. . . . . p. 82

- 12 Simulação dos espectros para a tomografia de alguns estados de um sistema de dois q-bits. No primeiro gráfico tem-se o espectro de equilíbrio obtido a partir da aplicação de uma rotação de  $\pi/2$  nos dois q-bits. Em (a) os espectros para a tomografia do estado de equilíbrio, em (b) para o estado pseudopuro  $|00\rangle$ , e em (c) para o estado pseudo-emaranhado  $(|00\rangle+|11\rangle)/\sqrt{2}$ , todos eles com as amplitudes normalizadas pela maior amplitude do espectro do primeiro gráfico e com a seguinte notação:  $IX = X_{(2)}$ . . . . . p. 97
- 13 Representação das operações quânticas sobre a esfera de Bloch. Em (a) está mostrada a esfera inicial. Em (b) o efeito da atenuação de amplitude com  $\gamma = 0,8$ ; em (c) o efeito da atenuação de fase com  $\lambda = 0,6$ ; e em (d) o canal de despolarização para  $p = 0,5$ . . . . . p. 104
- 14 Simulação numérica do efeito da relaxação puramente quadrupolar sobre os elementos de matriz de estados pseudopuros. Em (a) o PPS é o estado da base computacional  $|11\rangle$ , enquanto em (b) o PPS é uma superposição uniforme onde a evolução temporal se dá nas populações e das coerências.p. 108
- 15 Uma superposição de dois estados coerentes representados no espaço de fases discreto. A imagem referente aos estados tem localização no quadrante mais à esquerda e embaixo. As demais são imagens espelhadas para dentro do espaço de fases pelas condições de contorno periódicas, e são essenciais para se obter as distribuições marginais corretas. . . . . p. 112
- 16 Linhas localizadas e termos oscilantes na representação de estados quânticos no espaço de fases discreto. Em cima à esquerda está o estado  $|000\rangle$ . Nas seguintes, este estado é superposto a outros, e cada superposição apresenta uma localização em  $q$  e  $q'$ , e linhas que oscilam na posição  $(q+q')/2$  com período  $2N/|q-q'|$ . As imagens espelhadas destas linhas e oscilações podem ser vistas como aquela que oscilam com período 2 e aquelas que tem sinal invertido para as oscilações entre as linhas localizadas. . . . . p. 113
- 17 Representação da transformada de Fourier sobre um estado localizado na coordenada  $q$ . A primeira aplicação representa uma rotação de  $90^\circ$  da Wigner discreta. Uma segunda aplicação, portanto, representa uma rotação de  $180^\circ$  que é uma reflexão na coordenada posição. . . . . p. 115

18	Circuito de espalhamento usado para medir a função de Wigner discreta. Em (a) o circuito completo e em (b) a porta $U$ controlada para a obtenção da Wigner discreta no ponto definido pelo operador $A(1, 1) = U R V^{-1}$ (a menos de uma porta de fase global). . . . .	p. 116
19	Cristal líquido liotrópico nemático. (a) uma única molécula do sistema. (b) Diferentes fases do cristal líquido: A – cilíndrica anisotrópica; B – micelar isotrópica; C – vesicular isotrópica; D – lamelar isotrópica. Retirado de [2]. . . . .	p. 119
20	Esquema da sequência de pulsos utilizada para observar a relaxação de cada elemento da matriz densidade. O intervalo de tempo $\tau$ é escolhido de forma que o sistema evolui sob efeito dos mecanismo de relaxação. . .	p. 120
21	Modelo de circuito para a interação sistema-ambiente. $\rho_S$ e $\rho_A$ representam, respectivamente, os estados iniciais do sistema e do ambiente . . .	p. 123
22	Circuito quântico para o canal de atenuação de amplitude generalizado. O estado inicial do sistema é $\rho$ enquanto que o ambiente é inicializado no estado puro $ 0\rangle \otimes  \Phi_{eq}\rangle$ , onde $ \Phi_{eq}\rangle = \sqrt{\mathcal{P}} 0\rangle + \sqrt{1 - \mathcal{P}} 1\rangle$ . A notação $R_y$ representa uma rotação em torno do eixo $y$ , cujos ângulos são: $\alpha = 2 \arcsen(\sqrt{\gamma})$ e $\beta = \alpha + \pi$ . . . . .	p. 124
23	Circuito quântico para o canal de atenuação de fase. O estado inicial do sistema é representado por $\rho$ enquanto o ambiente é inicializado no estado puro $ 0\rangle$ . A notação $R_y(\theta)$ representa um rotação em torno do eixo $y$ cujo ângulo é $\theta = 2 \arccos(2\lambda - 1)$ . . . . .	p. 125
24	Circuito quântico equivalente a descrição da relaxação de um spin $\frac{1}{2}$ através das equações de Bloch. Isto foi obtido através da combinação dos circuitos das figuras 22 e 23. . . . .	p. 126
25	Circuito quântico para o canal de atenuação de fase global. Os dois primeiros q-bits (aqueles na parte de cima) correspondem aos q-bits do spin quadrupolar. O ambiente está representado em um único q-bit que é inicializado no estado puro $ 0\rangle$ . A notação $R_y(\theta)$ representa um rotação em torno do eixo $y$ cujo ângulo é $\theta = 2 \arccos(2\lambda - 1)$ . . . . .	p. 128



26	Descrição do circuito quântico da relaxação quadrupolar do spin nuclear $\frac{3}{2}$ . Os dois primeiros q-bits (aqueles em cima da figura) correspondem aos q-bits do spin nuclear. Os outros cinco q-bits restantes correspondem ao ambiente que é inicializado no estado $ 000\rangle \otimes  \Phi\rangle_{eq}$ , onde $ \Phi\rangle_{eq} = (\sqrt{\mathcal{P}_A} 0\rangle + \sqrt{1 - \mathcal{P}_A} 1\rangle) \otimes (\sqrt{\mathcal{P}_B} 0\rangle + \sqrt{1 - \mathcal{P}_B} 1\rangle)$ . . . . .	p. 129
27	As populações ( $\circ$ - $\rho_{00}$ , $\nabla$ - $\rho_{11}$ , $\square$ - $\rho_{22}$ , $\triangle$ - $\rho_{33}$ ) obtidas pelo circuito quântico da figura 26 para diferentes estados iniciais (PPS), comparadas com os dados obtidos experimentalmente. . . . .	p. 130
28	As populações e as coerências de um estado inicial de superposição uniforme ( $\frac{1}{2}( 00\rangle +  01\rangle +  10\rangle +  11\rangle)$ ) comparados com os dados obtidos experimentalmente. . . . .	p. 132
29	Valores das populações calculadas do estado inicial da base computacional $ 11\rangle$ evoluindo no tempo sob a relaxação puramente quadrupolar. Os dois gráficos representam dois tipos diferentes de normalização fixa no tempo para a matriz de desvio, da qual se obtém a parte do estado pseudo-puro. Em cima, uma população da matriz se torna negativa depois de 10 ms. Embaixo, todas as populações são positivas todo o tempo, porém tem valores iniciais incorretos para o estado inicial. . . . .	p. 135
30	Evolução temporal da polarização e as respectivas populações normalizadas para o spin nuclear $3/2$ estado inicial $ 11\rangle\langle 11 $ . . . . .	p. 137
31	Polarização para os estados da base computacional emulados no spin nuclear $3/2$ . Estão mostradas também os limites para a polarização inicial e a de equilíbrio. Note que as polarizações iniciais são $\epsilon$ , enquanto que as finais (de equilíbrio) são $2I\epsilon$ . Estes dados experimentais foram obtidos de um experimento anterior a esta tese [3]. . . . .	p. 138
32	Decaimento da concorrência do estado inicial pseudo-emaranhado $ \psi^+\rangle = ( 00\rangle +  11\rangle)/\sqrt{2}$ . Os dados foram obtidos de matrizes de desvio da relaxação do núcleo $^{23}\text{Na}$ , normalizado pelo procedimento descrito na seção 5.3.2. A linha sólida é um ajuste exponencial, incluído para comparação. No gráfico interno, a curva de polarização $\alpha$ utilizada para normalizar a relaxação do estado pseudo-emaranhado é exibida. . . . .	p. 139

33 A descoerência do estado pseudo-emaranhado observado sob efeito da relaxação quadrupolar. Em (a) e (b) são exibidas as funções de Wigner discretas teóricas e experimentais, onde os quadrados azuis (vermelhos) representam valores positivos (negativos) e quadrados brancos são valores nulos. Eixos horizontais (verticais) representam a coordenada posição (momento). A evolução temporal está mostrada em (c) para a distribuição discreto dos momentos e em (d) para o termo oscilante  $W(7, p)$ . Pontos vermelhos (azuis) são os valores inicial (final) e o pequeno gráfico interno mostra a distribuição dos momentos inicial (vermelho) e final (azuis) somente para os momentos pares. . . . . p. 142

# Lista de Tabelas

- 1 Ordem de grandezas do tempo de descoerência  $\tau_Q$  (em segundos), tempo de operação unitária elementar  $\tau_{op}$  (em segundos) e o número máximo de operações  $n_{op}$  para vários candidatos à implementação física de sistemas de processamento de informação quântica. Retirado de [4]. . . . . p. 23
- 2 Valores do momento angular de spin nuclear ( $I$ ) de alguns núclídeos mais comuns em ressonância magnética nuclear [5]. . . . . p. 43
- 3 Razão giromagnética, frequência de RMN (para um campo magnético de 9,4 Tesla) e abundância natural de alguns núclídeos. Retirado de [5]. . . . . p. 44
- 4 hamiltonianos internos na representação de interação do operador  $U_{RF}(t) = e^{-i\mathcal{H}_{RF}t}$ , constante em intervalos de tempo e com a condição  $U_{RF}(4\tau) = \mathbf{1}$ , definido para a sequência de pulsos CPMG:  $\tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - \tau$ , cuja a fase para os pulsos foi escolhida como  $+y$ . Três hamiltonianos internos são analisados: (I) proporcional a  $I_z$ ; (II) homonuclear ( $J_y = I_y + S_y$ ); e (III) heteronuclear secular (pulsando sobre  $\mathbf{I}$ ). . . . . p. 70

# 1 Introdução

A perda da informação quântica envolvendo mecanismos de interação entre o sistema e o ambiente é um assunto atual, vasto e complexo. A descoerência é apresentada como um dos mecanismos para explicar a relação entre a perda de informação quântica e os domínios das físicas clássica e quântica (veja a figura 1). No processamento da informação quântica (PIQ) busca-se a redução, ou até mesmo a eliminação dessa perda, desde que existam as condições para isso.

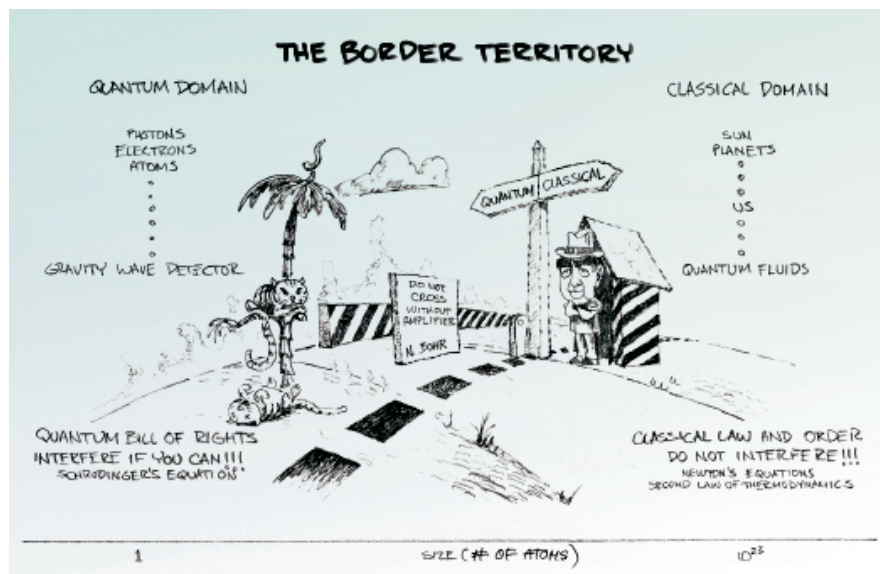


Figura 1: Ilustração cartunesca da fronteira que separa o mundo clássico do mundo quântico da forma concebida por Bohr. Retirado de [1].

As propriedades dinâmicas de sistemas quânticos abertos tem sido por muito tempo utilizadas para estudar a física das medidas quânticas e descoerência [6]. Por exemplo, a manutenção por longos intervalos de tempos, das coerências de superposições quânticas aparecem como aspectos essenciais para a computação e informação quântica. A relaxação aparece como resultado do acoplamento do sistema com o ambiente, produzindo a perda de coerência por introduzir aleatoriedade nas fases do estado, e o retorno ao estado de equilíbrio através da dissipação de energia. É nesse cenário onde se desenrolou este tra-

balho.

A presente pesquisa começou pelo estudo da implementação do protocolo de teleporte, realizado experimentalmente por RMN já nessa época em uma amostra de tricloroetileno [7]. Pouco tempo depois, o artigo de Miquel *et al.* [8] chamou a atenção para as distribuições de Wigner discreta, também obtidas de um experimento de RMN. A molécula utilizada foi novamente o tricloroetileno. Porém, o grupo do CBPF junto com o pessoal do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução do Instituto de Física de São Carlos - USP avançava na implementação de algoritmos e procedimentos de PIQ em núcleos de spin  $3/2$ .

Entre os trabalhos desta pesquisa de sistemas de spins  $3/2$  que apresentam relação com o presente trabalho destaco: i) a preparação de estados pseudopuros [9, 10] (base computacional, base de Bell (emaranhados) e outras superposições); ii) o desenvolvimento de tomografias de estado quântico (pulsos seletivos para  $I = \frac{3}{2}$  [11], e não-seletivos para  $I$  qualquer ou spins acoplados homonucleares [12]); e iii) o estudo da relaxação quadrupolar através de técnicas de PIQ [3, 9].

Os experimentos do grupo com sistemas de spins  $1/2$  tiveram êxito no estudo sobre o emaranhamento [13, 14], e eu acabei me dedicando a análise de dados dos experimentos de relaxação em um cristal líquido, cujo núcleo observado em RMN era o  $^{23}\text{Na}$  (spin  $3/2$ ) em um cristal líquido, amostra da qual saiu todos os trabalhos citados acima. Em colaboração direta com Alexandre M. Souza e Ruben A. Estrada, foi possível abordar a relaxação puramente quadrupolar sob ótica da informação quântica.

Esta tese se insere na seguinte linha de pesquisa: “Processamento da informação quântica no espaço de fases - uma abordagem pela RMN”, do grupo de informação quântica do CBPF. Abaixo, segue a organização dos capítulos deste trabalho.

O capítulo 2 é dedicado a uma revisão dos exemplos da literatura de descoerência, as distribuições de Wigner, o fenômeno interessante da morte súbita do emaranhamento, e uma introdução à relaxação da RMN.

No capítulo 3 será apresentada a manipulação de estados quânticos através de técnicas de RMN. A simulação quântica, enquanto uma tarefa muito importante dentro do contexto da computação quântica, e alguns aspectos experimentais da RMN, também tem destaque neste capítulo.

O capítulo 4 é dedicado à descrição da perda de coerência, especialmente para sistemas de spin  $3/2$ . As funções de Wigner discretas também são apresentadas neste capítulo como

---

uma maneira para se exibir a descoerência em sistemas de estados quânticos discretos.

O capítulo 5 mostra os dois resultados deste trabalho: o primeiro referente à obtenção de um modelo para a relaxação quadrupolar de um spin  $3/2$ , a partir de um conjunto de portas lógicas quânticas que simulam o efeito de canais quânticos ruidosos. O outro envolve o desenvolvimento de um método de normalização de matrizes tomografadas em um experimento de relaxação de núcleo quadrupolar de spin  $3/2$ , a partir de estados iniciais pseudopuros, de onde pode-se observar o fenômeno da morte súbita de estados pseudo-emaranhados, e também, a descoerência desses estados no espaço de fases utilizando as funções de Wigner discreta.

Por fim, o capítulo 6 sintetiza este trabalho e esboça as perspectivas para projetos futuros.

## 2 Caracterização da descoerência

O estudo da descoerência está presente em várias abordagens da física quântica, desde as questões de interpretação filosófica até problemas em montagens experimentais e aplicações de engenharia. Neste capítulo trataremos alguns exemplos que ilustram, em vários aspectos, o que podemos entender sobre a descoerência<sup>1</sup>. E além disso, seremos capazes de notar que em ressonância magnética nuclear o fenômeno da descoerência atua e está sempre presente.

Na seção 2.1 alguns modelos simples serão apresentados. Já na seção 2.2 a descoerência é representada no espaço de fases pela função de Wigner, e será responsável pela transição destas distribuições de probabilidade do quântico para o clássico. Na seção 2.3 é o comportamento da evolução temporal do emaranhamento quântico que será discutido sob o efeito da descoerência. E finalmente, na seção 2.4 a ressonância magnética nuclear será utilizada para ilustrar o lado experimental da descoerência na relaxação de spins nucleares.

### 2.1 Exemplos de descoerência

Possivelmente o maior obstáculo para a construção de um processador de informação quântica de grande porte é a perda da informação quântica antes do fim de uma tarefa computacional. Nem mesmo os esquemas de detecção e correção de erros utilizados em computadores atuais terão validade no caso quântico. E isso tem relação com propriedades fundamentais da mecânica quântica.

De acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg [15,16], uma medida quântica de uma variável não pode ser realizada sem perturbar a outra variável que é conjugada a esta primeira, e o conhecimento de ambas é o que define o estado completo do sistema (por exemplo, posição e momento). Ou seja, não é possível realizar uma medida enquanto

---

<sup>1</sup>Aqui o termo *descoerência* será relacionado com a perda da informação quântica.

a tarefa computacional estiver sendo executada. Isso dificulta a detecção dos erros e correção destes durante o tempo de processamento da informação.

Já o teorema de não-clonagem [17] trata da impossibilidade de duplicação de maneira exata de estados dos sistemas quânticos. De fato, é *impossível* fazer uma cópia fiel de um estado quântico desconhecido. Isto torna impossível procedimentos que são utilizados atualmente como a duplicação da informação e a detecção de erros entre as múltiplas cópias. Além disso, um ponto positivo é que esse teorema possibilita a segurança na distribuição de chaves criptográficas em protocolos de criptografia quântica [4], que já estão sendo comercializados.

Por outro lado, a descoerência tem importância para selecionar os bons candidatos potenciais para a manipulação da informação quântica. Para se avaliar o mérito de uma implementação particular deve-se conhecer quais os processos que corrompem a evolução desejada do sistema. Isso porque a duração do processo mais longo de computação é, *grosso modo*, igual à razão entre o tempo durante o qual o sistema se mantém coerente ( $\tau_Q$ ), e o tempo necessário para realizar uma operação unitária elementar ( $\tau_{op}$ ). De fato, esses dois intervalos de tempo estão relacionados um com o outro em muitos sistemas, pois ambos são determinados pela intensidade do acoplamento do sistema com o mundo externo. Para se ter uma idéia, a Tabela 1 mostra alguns desses tempos característicos e a variação surpreendente da razão entre eles para vários candidatos a implementação de um processador de informação quântica.

Tabela 1: Ordem de grandezas do tempo de descoerência  $\tau_Q$  (em segundos), tempo de operação unitária elementar  $\tau_{op}$  (em segundos) e o número máximo de operações  $n_{op}$  para vários candidatos à implementação física de sistemas de processamento de informação quântica. Retirado de [4].

<b>Sistema</b>	$\tau_Q$ (s)	$\tau_{op}$ (s)	$n_{op} = \tau_Q/\tau_{op}$
Spin nuclear	$10^{-2} - 10^8$	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^5 - 10^{14}$
Spin eletrônico	$10^{-3}$	$10^{-7}$	$10^4$
Armadilha iônica (In <sup>+</sup> )	$10^{-1}$	$10^{-14}$	$10^{13}$
Elétron - Au	$10^{-8}$	$10^{-14}$	$10^6$
Elétron - GaAs	$10^{-10}$	$10^{-13}$	$10^3$
Ponto quântico	$10^{-6}$	$10^{-9}$	$10^3$
Cavidade óptica	$10^{-5}$	$10^{-14}$	$10^9$
Cavidade de Microondas	$10^0$	$10^{-4}$	$10^4$

Alguns modelos simples podem ilustrar certos aspectos da descoerência [18–20]. A



noção de macroscópico para um estado quântico, o detector quântico e abordagens da dinâmica de um sistema quântico simples (como um spin 1/2) com ruído, serão utilizados na sequência para contextualizar alguns desses aspectos da descoerência.

**O gato de Schrödinger** [4, 19] é uma forma de ilustrar o aspecto macroscópico de um estado quântico. A idéia é que a vida ou morte de um gato depende de um aparelho automático que quebra um frasco de veneno se for observado que um estado atômico excitado decaiu. O gato, o frasco e o aparelho se encontram dentro de uma caixa. O frasco de veneno quebrado implicará na morte do gato.

A representação dos estados quânticos do átomo será  $|0\rangle$  para o estado fundamental, e  $|1\rangle$  para o estado excitado. Já os estados quânticos que representam o gato serão  $|vivo\rangle$  e  $|morto\rangle$ . O sistema inicialmente se encontra no estado  $|vivo\rangle|1\rangle$ . Já no caso da morte do gato a representação será  $|morto\rangle|0\rangle$  (o produto tensorial  $|morto\rangle \otimes |0\rangle$  é omitido para simplificar a notação). Schrödinger considerou o que aconteceria quando o átomo estivesse em uma superposição de estados, tipo  $(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ . Então, o estado do sistema (átomo  $\oplus$  gato) neste caso seria  $|vivo\rangle(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ , o que representa uma simplificação da situação física que é certamente bastante complexa. Agora, uma vez que o dispositivo matará o gato se o átomo estiver no estado  $|0\rangle$  e caso contrário o gato sobrevive, o estado resultante do sistema (átomo  $\oplus$  gato) passará a ser  $(|morto\rangle|0\rangle + |vivo\rangle|1\rangle)/\sqrt{2}$ . Isto parece indicar que o gato está simultaneamente vivo e morto dentro da caixa, o que certamente desagrade o senso comum.

Este paradoxo é enfraquecido com a observação de que é muito improvável ocorrer tal estado por causa da extrema sensibilidade de superposições macroscópicas à descoerência. É praticamente impossível isolar perfeitamente o átomo e o gato na caixa, e a informação sobre o estado de superposição vazará para o mundo externo. Por exemplo, o calor do corpo do gato pode atravessar a parede da caixa e fornecer alguma indicação sobre o estado dele lá dentro.

Quando Schrödinger apresentou esse seu paradoxo do gato (em 1930), foi considerado como um *Gedankenexperiment* (um experimento pensado). Fenômenos quânticos, como os efeitos de interferência, eram nessa época observados somente no domínio microscópico. Assim a mecânica quântica foi considerada desnecessária para a descrição do mundo macroscópico, e inclusive isso foi postulado no que ficou conhecido como a interpretação de Copenhague da mecânica quântica. Nessa interpretação existe um dualismo fundamental entre um domínio microscópico quântico e uma realidade clássica macroscópica. Porém, essa situação tem mudado recentemente com os efeitos quânticos

de interferência observados em laboratórios, sendo produzidos experimentalmente “gatos de Schrödinger” mesoscópicos e macroscópicos.

Além disso, a condição de sistema isolado tem sido um obstáculo para a compreensão da transição quântico-clássico. A possibilidade de se considerar o sistema quântico como aberto, ou seja, que interage com um ambiente, tem assumido um papel central para que a experiência diária seja observada, aonde os gatos são encontrados ou vivos ou mortos e nunca em uma superposição dessas duas realidades classicamente.

**O detector quântico** foi um conceito utilizado por von Neumann para estudar medidas quânticas, o que contrariava Bohr, pois este considerava o aparato experimental como sendo clássico. Esta é a reprodução, feita por Zurek [1], da análise de von Neumann para o caso mais simples: uma medida sobre um sistema  $\mathcal{S}$  de dois estados (um átomo com spin  $1/2$ ) registrada por um detector quântico  $\mathcal{D}$  de dois estados. O espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_{\mathcal{S}}$  do sistema é expandido pelos estados ortonormais  $|\uparrow\rangle$  e  $|\downarrow\rangle$ , enquanto que os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  expandem o espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_{\mathcal{D}}$  do detector, estados que são absolutamente o mínimo necessário para registrar as possíveis saídas da medida (um bit de informação).

Pode-se imaginar que o detector quântico, quando interage com o sistema  $\mathcal{S}$ , inverte o seu estado somente quando  $\mathcal{S}$  estiver em  $|\uparrow\rangle$ . Por exemplo:  $|\uparrow\rangle|1\rangle \longrightarrow |\uparrow\rangle|0\rangle$ ; e caso contrário ( $|\downarrow\rangle$ ), ele não faz nada. Agora assuma que, antes de interagir com o detector quântico, o sistema esteja num estado  $|\psi_{\mathcal{S}}\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$ , com os coeficientes complexos satisfazendo  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Assim, o sistema composto ( $\mathcal{H}_{\mathcal{S}} \oplus \mathcal{H}_{\mathcal{D}}$ ) tem como estado inicial  $|\Phi^i\rangle = |\psi_{\mathcal{S}}\rangle|1\rangle = \alpha |\uparrow\rangle|1\rangle + \beta |\downarrow\rangle|1\rangle$ . Como consequência da interação do sistema  $\mathcal{S}$  como o detector quântico  $\mathcal{D}$ , o estado  $|\Phi^i\rangle$  evoluirá para o estado correlacionado  $|\Phi^c\rangle = \alpha |\uparrow\rangle|0\rangle + \beta |\downarrow\rangle|1\rangle$  (que é exatamente o mesmo estado do caso do gato de Schrödinger). Consequentemente, o estado correlacionado  $|\Phi^c\rangle$  implica que, se o detector estiver no estado  $|0\rangle$ , o sistema certamente será encontrado no estado  $|\uparrow\rangle$ . E no outro caso, se o detector estiver em  $|1\rangle$  o sistema estará em  $|\downarrow\rangle$ .

Por outro lado, um observador que ainda não consultou o aparelho de medida, apresenta uma ignorância sobre o resultado dada as possibilidades de saída deste ( $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ ). Uma forma de expressar isso é através da matriz densidade, que então pode descrever a distribuição de probabilidade sobre as alternativas de leituras para o resultado da medida.

A matriz densidade para o estado puro  $|\Phi^c\rangle$  pode ser escrita como [4]:

$$\rho^c = |\Phi^c\rangle\langle\Phi^c| \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} &= (\alpha |\uparrow\rangle|0\rangle + \beta |\downarrow\rangle|1\rangle) \otimes (\alpha^* \langle\uparrow| \langle 0| + \beta^* \langle\downarrow| \langle 1|) \\ &= |\alpha|^2 |\uparrow\rangle\langle\uparrow| |0\rangle\langle 0| + \alpha\beta^* |\uparrow\rangle\langle\downarrow| |0\rangle\langle 1| + \\ &\quad \beta\alpha^* |\downarrow\rangle\langle\uparrow| |1\rangle\langle 0| + |\beta|^2 |\downarrow\rangle\langle\downarrow| |1\rangle\langle 1|, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde os produtos tensoriais ( $\otimes$ ) foram omitidos para simplificar a expressão. É importante dizer que não existe o produto  $\langle\uparrow|0\rangle$ , nem seus similares, pois são estados das bases de espaços de Hilbert diferentes. Na nomenclatura de matrizes, os termos da equação (2.2) com um único e mesmo coeficiente são os elementos da diagonal (populações), enquanto os outros são os termos de fora da diagonal (coerências).

Contudo, não é uma consideração segura e também é equivocada para o sistema descrito por  $|\Phi^c\rangle$  dizer que: quando não se conhece o resultado da medida pode-se pelo menos conhecer quais as possibilidades de saída do detector, e que a ocorrência de uma dessas possibilidades é o resultado da medida. O que se almeja é uma correlação como a do exemplo da moeda dividida ao meio, e colocadas cada metade dentro de um envelope e enviadas para dois observadores independentes. Um desses envelopes, ao ser aberto, informa ao observador a sua metade da moeda, e conseqüentemente, já traz a informação sobre a outra metade que está no outro envelope com o outro observador. Se nenhum deles for aberto, cada observador tem 50% de chances de ter a sua metade da moeda no envelope sendo ou cara ou coroa.

Von Neumann, atento a essas questões sobre as possibilidades de ocorrência de uma medida, postulou que além da evolução unitária (obtida da equação de Schrödinger) o processo de medida envolveria uma redução não-unitária do vetor de estado. Ele chamou esse procedimento *ad hoc* de “processo 1” que será responsável por levar o estado puro correlacionado  $|\Phi^c\rangle$  em um estado de mistura estatística apropriada, o qual terá informações sobre as probabilidades das saídas independentes da medida. Essa mistura é obtida da equação (2.2) cancelando os termos de fora da diagonal que expressam correlações puramente quânticas (emaranhamento), de modo que ao final a matriz densidade reduzida será

$$\rho^r = |\alpha|^2 |\uparrow\rangle\langle\uparrow| |0\rangle\langle 0| + |\beta|^2 |\downarrow\rangle\langle\downarrow| |1\rangle\langle 1|, \quad (2.3)$$

a qual traz somente correlações clássicas: se o estado do detector for  $|0\rangle$ ,  $|\alpha|^2$  é a probabilidade do sistema estar em  $|\uparrow\rangle$ . Caso contrário, se o estado do detector for  $|1\rangle$ ,  $|\beta|^2$  é a

probabilidade do sistema estar em  $|\downarrow\rangle$ . E essa é a vantagem de  $\rho^r$  em relação à  $\rho^c$ , pois essa matriz densidade reduzida pode assegurar que o aparato de medida quântica, assim como o sistema de dois níveis, está cada um separadamente em um estado definido porém desconhecido (para quaisquer números complexos  $\alpha$  e  $\beta$  satisfazendo  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ ) e que as correlações entre eles ainda existem na base preferida definida pelos estados aparecendo na diagonal da matriz densidade.

Outra informação importante, que também favorece  $\rho^r$ , é que  $\rho^c$  não pode garantir populações corretas para um estado correlacionado qualquer. Isso por conta da liberdade de escolha de bases para representar o estado  $|\Phi^c\rangle$ . Ou seja, considere  $\alpha = -\beta = 1/\sqrt{2}$ , e conseqüentemente,

$$|\Phi^c\rangle = (|\uparrow\rangle|0\rangle - |\downarrow\rangle|1\rangle) / \sqrt{2}$$

é o estado correlacionado. Agora, considere a seguinte base para o espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_S$  do sistema de dois níveis:

$$|\odot\rangle = (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) / \sqrt{2} \quad \text{e} \quad |\otimes\rangle = (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) / \sqrt{2}$$

de onde se pode escrever

$$|\Phi^c\rangle = -(|\odot\rangle|d_0\rangle - |\otimes\rangle|d_1\rangle) / \sqrt{2}$$

para a nova base do espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_D$  do detector

$$|d_0\rangle = (|1\rangle - |0\rangle) / \sqrt{2} \quad \text{e} \quad |d_1\rangle = (|0\rangle + |1\rangle) / \sqrt{2}.$$

Como os estados acima para o detector são legítimos, pois são superposições de outros estados, e pelo fato de  $|\Phi^c\rangle$  ser invariante sobre rotações (mudança de base), a matriz densidade  $\rho^c = |\Phi^c\rangle\langle\Phi^c|$  pode apresentar muitos estados diferentes dos subsistemas para a diagonal da matriz densidade. Ou seja,  $\rho^c$  não pode decidir quais serão as alternativas de ocorrência para a medida, tornando impossível que este seja interpretado como uma “ignorância clássica”.

**A atenuação de fase** [4] é um processo de ruído quântico que descreve a perda da informação quântica sem perda de energia. Ele é um dos processos mais sutis e importantes no estudo da computação quântica e informação quântica. E também tem sido objeto de muitos estudos e especulações, particularmente no que diz respeito ao fato do mundo ao nosso redor parecer clássico, sem estados superpostos como parte da nossa experiência diária. Fisicamente, ele descreve, por exemplo, o que ocorre quando

um fóton é espalhado aleatoriamente à medida que viaja por um guia de onda, ou como estados eletrônicos em um átomo são perturbados pela interação com cargas elétricas distantes. Os autoestados de energia de um sistema quântico não mudam com o tempo, mas acumulam uma fase que é proporcional ao autovalor. Quando o sistema evolui por um tempo que não é conhecido com precisão, a informação parcial sobre essa fase quântica – a fase *relativa* entre autoestados de energia – é perdida.

Suponha como um modelo simples para esse ruído, um sistema de dois autoestados ( $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ ), e que se encontra no estado  $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$  sobre o qual uma operação de rotação  $R_z(\theta)$  é aplicada, em que o ângulo de rotação  $\theta$  é aleatório. Tal aleatoriedade poderia se originar, por exemplo, de uma interação determinística com um ambiente que nunca interage novamente com o sistema e é, portanto, implicitamente medido. Suponha ainda que o ângulo  $\theta$  seja bem representado por uma distribuição gaussiana com média 0 e variância igual a  $2\lambda$ .

O estado de saída desse processo é dado pela matriz densidade que resulta da média sobre  $\theta$ :

$$\rho = \frac{1}{4\pi\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} R_z(\theta) |\psi\rangle\langle\psi| R_z^\dagger(\theta) e^{-\theta^2/4\lambda} d\theta \quad (2.4)$$

$$= \begin{bmatrix} |a|^2 & ab^*e^{-\lambda} \\ a^*be^{-\lambda} & |b|^2 \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Os pulos aleatórios de fase fazem com que o valor esperado dos elementos de fora da diagonal da matriz densidade decaiam exponencialmente para zero com o tempo. Esse é um resultado característico da atenuação de fase.

**A equação mestra** [4] é a abordagem que descreve o ruído quântico em *tempo contínuo* usando equações diferenciais. O seu principal objetivo é a descrição da evolução temporal de um sistema quântico aberto por meio de uma equação diferencial que descreve o comportamento não-unitário de forma apropriada. Tal descrição é fornecida pela equação mestra, que na *forma de Lindblad* é:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \sum_j \left( 2L_j\rho L_j^\dagger - L_j^\dagger L_j\rho - \rho L_j^\dagger L_j \right) \quad (2.6)$$

em que  $[H, \rho] = H\rho - \rho H$  denota um comutador,  $H$  é o hamiltoniano do sistema - um operador hermitiano representado a parte coerente da dinâmica - e  $L_j$  são os operadores de Lindblad, que representam o acoplamento do sistema ao ambiente. A equação diferencial é tomada dessa forma a fim de que o processo seja positivo completo. Note que, na

abordagem de equações mestras,  $\text{Tr}[\rho(t)] = 1$  durante todo o tempo.

Como um exemplo de equação de Lindblad, considere um átomo de dois níveis acoplado ao vácuo sofrendo uma emissão espontânea. A parte coerente da evolução do átomo é descrito pelo hamiltoniano  $H = -\hbar\omega\sigma_z/2$ , onde  $\hbar\omega$  é a diferença de energia entre os níveis do átomo. A emissão espontânea faz com que o átomo no estado excitado  $|1\rangle$  decaia para o estado fundamental  $|0\rangle$ , emitindo um fóton no processo. Essa emissão é descrita pelo operador de Lindblad  $\sqrt{\gamma}\sigma_-$ , em que  $\sigma_- = |0\rangle\langle 1|$  é o operador atômico de redução, e  $\gamma$  é a taxa de emissão espontânea. A equação mestra que descreve o processo é

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \gamma (2\sigma_- \rho \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \rho - \rho \sigma_+ \sigma_-) \quad (2.7)$$

em que  $\sigma_+ \equiv \sigma_-^\dagger$  é o operador atômico de aumento. Esse é um exemplo do modelo de spin-bóson, no qual um sistema quântico pequeno de dimensão finita interage com um banho de osciladores harmônicos simples. Fisicamente, ele é importante para a descrição da interação de átomos com a radiação eletromagnética, como em eletrodinâmica quântica de cavidades ou átomos em armadilhas atômicas.

Para resolver essa equação será útil mudar para a descrição de interação, através da mudança de variáveis:

$$\tilde{\rho}(t) \equiv e^{iHt} \rho(t) e^{-iHt} \quad (2.8)$$

a equação de movimento de  $\tilde{\rho}$  pode ser facilmente obtida:

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \gamma (2\tilde{\sigma}_- \tilde{\rho} \tilde{\sigma}_+ - \tilde{\sigma}_+ \tilde{\sigma}_- \tilde{\rho} - \tilde{\rho} \tilde{\sigma}_+ \tilde{\sigma}_-), \quad (2.9)$$

em que

$$\tilde{\sigma}_- \equiv e^{iHt} \sigma_- e^{-iHt} = e^{-i\omega t} \sigma_- \quad (2.10)$$

$$\tilde{\sigma}_+ \equiv e^{iHt} \sigma_+ e^{-iHt} = e^{i\omega t} \sigma_+. \quad (2.11)$$

A equação de movimento final será, portanto:

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \gamma (2\sigma_- \tilde{\rho} \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho} - \tilde{\rho} \sigma_+ \sigma_-). \quad (2.12)$$

Essa equação pode ser resolvida usando-se a seguinte representação vetorial de Bloch para  $\tilde{\rho}$ ,

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \frac{1}{2} (r_x \sigma_x + r_y \sigma_y + r_z \sigma_z), \quad (2.13)$$

onde  $r_k = \text{Tr}[\tilde{\rho}\tilde{\sigma}_k]$  para  $k = 0, 1, 2$ , e de onde se obtém a seguinte solução

$$r_x = r_x(0)e^{-\gamma t} \quad (2.14)$$

$$r_y = r_y(0)e^{-\gamma t} \quad (2.15)$$

$$r_z = r_z(0)e^{-2\gamma t} + 1 - e^{-2\gamma t} \quad (2.16)$$

Essa solução representa o mesmo efeito da operação quântica de **atenuação de amplitude**, que pode ser visto rescrevendo a matriz densidade na representação vetorial de Bloch para um estado inicial arbitrário  $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ :

$$\tilde{\rho} = \begin{bmatrix} 1 - (1 - |a|^2)(1 - p) & ab^*\sqrt{1 - p} \\ a^*b\sqrt{1 - p} & |b|^2(1 - p) \end{bmatrix}, \quad (2.17)$$

onde  $p = 1 - \exp(-2\gamma t)$  pode ser visto como a probabilidade do estado excitado  $|1\rangle$  ter decaído para o estado fundamental  $|0\rangle$ . A atenuação de amplitude é a descrição da dissipação de energia em sistemas quânticos. Exemplos físicos disto são a dinâmica de um átomo que espontaneamente emite um fóton, um sistema de spins que a altas temperaturas se aproximando do equilíbrio com o ambiente, e um fóton quando está sujeito a espalhamento e atenuação em um interferômetro ou cavidade. Cada um desses processos tem características particulares, mas o comportamento geral de todos eles é bem caracterizado pela atenuação de amplitude.

**A tomografia de processo quântico** [4] é a tarefa de identificação do sistema quântico a partir da caracterização de sua dinâmica, que pode ser obtida com um conjunto de medidas que podem ser observadas experimentalmente.

Para caracterizar a dinâmica de um sistema quântico deve-se ser capaz de preparar alguns estados do mesmo, de modo a cobrir todo o espaço de Hilbert associado ao sistema. Para o caso cujo espaço de estados tenha dimensão  $N$ , serão necessários  $N^2$  estados quânticos puros ( $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_N\rangle$ ), escolhidos de modo que as matrizes densidades correspondentes ( $|\psi_1\rangle\langle\psi_1|, \dots, |\psi_N\rangle\langle\psi_N|$ ) formem uma base no espaço das matrizes. A partir disso, cada estado  $|\psi_j\rangle$  será sujeito ao processo que se deseja caracterizar. E, após a finalização do processo, o estado de saída será  $\mathcal{E}(|\psi_j\rangle\langle\psi_j|)$ . De posse dessas informações é possível reconstruir um operador que se aplica ao espaço das matrizes densidades e que representa o processo quântico.

Como exemplo, considere o caso  $N = 2$  cujos estados são  $|0\rangle$  (fundamental) e  $|1\rangle$  (excitado). Os estados de entrada preparados para se submeter ao processo quântico

serão  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$ ,  $|+\rangle = (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$  e  $|-\rangle = (|0\rangle + i|1\rangle)/\sqrt{2}$ , cujas matrizes densidades são

$$|0\rangle\langle 0| = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

$$|1\rangle\langle 1| = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

$$|+\rangle\langle +| = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

$$|-\rangle\langle -| = \begin{bmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

de onde pode-se escrever qualquer matriz densidade como:

$$\rho = c_0|0\rangle\langle 0| + c_1|1\rangle\langle 1| + c_+|+\rangle\langle +| + c_-|-\rangle\langle -|. \quad (2.22)$$

Agora, ao final do processo quântico  $\mathcal{E}$ , a respectiva matriz densidade da equação (2.22) pode ser escrita da forma

$$\mathcal{E}(\rho) = c_0\mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) + c_1\mathcal{E}(|1\rangle\langle 1|) + c_+\mathcal{E}(|+\rangle\langle +|) + c_-\mathcal{E}(|-\rangle\langle -|), \quad (2.23)$$

onde cada  $\mathcal{E}(|j\rangle\langle j|)$  pode ser expandida da mesma forma como (2.22). Considerando a expansão para cada um dos estados de entrada, podemos escrever matricialmente

$$\begin{bmatrix} \mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) \\ \mathcal{E}(|1\rangle\langle 1|) \\ \mathcal{E}(|+\rangle\langle +|) \\ \mathcal{E}(|-\rangle\langle -|) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{00} & \lambda_{01} & \lambda_{0+} & \lambda_{0-} \\ \lambda_{10} & \lambda_{11} & \lambda_{1+} & \lambda_{1-} \\ \lambda_{+0} & \lambda_{+1} & \lambda_{++} & \lambda_{+-} \\ \lambda_{-0} & \lambda_{-1} & \lambda_{-+} & \lambda_{--} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} |0\rangle\langle 0| \\ |1\rangle\langle 1| \\ |+\rangle\langle +| \\ |-\rangle\langle -| \end{bmatrix}. \quad (2.24)$$

A tomografia de processo quântico é obtida pela caracterização dos elementos de matriz  $\lambda_{kl}$ . Para isso, cada  $\mathcal{E}(|j\rangle\langle j|)$  pode ser determinado experimentalmente por um procedimento chamado *tomografia de estado quântico*. Basicamente, esse procedimento é medir o valor esperado  $\text{Tr}[\rho I_k]$  (interpretados como valores médios) para um conjunto ortonormal de matrizes  $I_k$  (observáveis) que geram qualquer matriz densidade através da expressão  $\rho = \sum \text{Tr}[\rho I_k] I_k$ .



Para dar um exemplo de operação quântica  $\mathcal{E}$ , a seguinte matriz  $\lambda$  ilustra o que seria obtido de uma tomografia de processo quântico,

$$\lambda = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 - \gamma & 0 & 0 \\ -(1 - i)\sqrt{1 - \gamma} & -(1 - i)\sqrt{1 - \gamma} & \sqrt{1 - \gamma} & -i\sqrt{1 - \gamma} \\ -(1 + i)\sqrt{1 - \gamma} & -(1 + i)\sqrt{1 - \gamma} & \sqrt{1 - \gamma} & i\sqrt{1 - \gamma} \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

a partir da tomografia dos estados  $\mathcal{E}(|j\rangle\langle j|)$ , e onde  $\gamma$  é um parâmetro numérico. Para a interpretação do efeito desse processo  $\mathcal{E}$  acima, pode-se analisar as seguintes matrizes densidades

$$\mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

$$\mathcal{E}(|1\rangle\langle 1|) = \begin{bmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & 1 - \gamma \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

$$\mathcal{E}(|+\rangle\langle +|) - i\mathcal{E}(|-\rangle\langle -|) - (1 - i) [\mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) + \mathcal{E}(|1\rangle\langle 1|)] = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1 - \gamma} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

$$\mathcal{E}(|+\rangle\langle +|) + i\mathcal{E}(|-\rangle\langle -|) - (1 + i) [\mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) + \mathcal{E}(|1\rangle\langle 1|)] = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{1 - \gamma} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

Da comparação dessas matrizes com as matrizes referentes aos estados iniciais (2.18-2.21) podem ser feitas várias observações importantes: o estado fundamental  $|0\rangle$  permanece invariante sob  $\mathcal{E}$ , o estado excitado  $|1\rangle$  decai parcialmente para o estado fundamental, e os estados superpostos são atenuados.

Com os exemplos acima a descoerência pôde ser apresentada quanto à perda da informação quântica, que quando pura é representada pelo vetor de estado  $|\psi\rangle$ , e quando considerada uma mistura estatística de estados é representado pela matriz densidade  $\rho$ . A abordagem da descoerência a partir de um sistema quântico bipartido (envolvendo os espaços de Hilbert do sistema e do ambiente) será feita no capítulo 4, aonde será tratada sobre o formalismo das operações quânticas (operadores de Krauss).

## 2.2 Descoerência e dissipação no espaço de fases

A descoerência também está no centro das discussões da chamada transição do quântico para o clássico, isto é, a questão de como se pode explicar a “emergência” clássica do mundo macroscópico a partir de um substrato quântico.

A equação de Schrödinger pode ser deduzida da mecânica clássica na formulação de Hamilton-Jacobi. Logo, não é nada surpreendente que ela já forneça equações clássicas de movimento quando a constante de Planck puder ser considerada suficientemente pequena. Este fato, junto com o teorema de Ehrenfest, o princípio de correspondência de Bohr, e a relação entre os comutadores na mecânica quântica com os parênteses de Poisson da mecânica clássica, são elementos sempre presentes no contexto da junção entre as mecânicas clássica e quântica. Porém, estabelecer essa correspondência quântica-clássica envolve tanto estados quanto as equações de movimento. A mecânica quântica é formulada no espaço de Hilbert, o qual permite pacotes de ondas localizados com sensíveis limites clássicos, assim como as mais estranhas superposições de estados. Por outro lado, a dinâmica clássica atua sobre o espaço de fases.

O princípio de incerteza de Heisenberg torna a representação de estados quânticos no espaço de fases problemática: uma partícula não pode simultaneamente ter posição e momento bem definidos. Isto é, não se pode definir uma probabilidade da partícula ter a posição  $q$  e um momento  $p$ , e conseqüentemente, não se pode definir uma distribuição de probabilidades no espaço de fases verdadeira para uma partícula no contexto da mecânica quântica (rigorosamente, a probabilidade é de encontrar a partícula entre, por exemplo,  $q$  e  $q + dq$ , porém classicamente não existe nenhuma restrição aos infinitesimais).

O que se consegue fazer é definir distribuições de “quase-probabilidades”, o que significa que se pode calcular médias de modo similar ao que é feito com distribuições de probabilidades clássicas. Classicamente, a partícula (em uma dimensão) pode ser descrita por uma distribuição no espaço de fases  $\mathcal{P}(q, p)$ <sup>2</sup>. O valor médio de uma função da posição e do momento  $\mathcal{A}(q, p)$  pode ser obtido da seguinte maneira

$$\langle A \rangle_C = \int dq \int dp \mathcal{A}(q, p) \mathcal{P}(q, p), \quad (2.30)$$

onde as integrações são feitas de  $-\infty$  até  $+\infty$ . Na descrição quântica para a mesma partícula, a probabilidade é dada pelo operador densidade  $\hat{\rho}$  que fornece o valor médio do

<sup>2</sup>Nesta tese, somente será considerado um grau de liberdade para a partícula, ou seja, o espaço de fases terá duas dimensões.

operador  $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$  através da operação de traço da seguinte forma

$$\langle A \rangle_Q = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}). \quad (2.31)$$

Deve-se admitir que, dada uma expressão clássica  $\mathcal{A}(q, p)$ , o operador autoadjunto correspondente  $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$  não seja unicamente definido - e não está muito claro qual a proposta que seria utilizada para defini-lo. Porém, o uso de uma distribuição de quase-probabilidade,  $\mathcal{W}(q, p)$ , dá uma definição através da expressão para o cálculo do valor médio quanticamente como

$$\langle A \rangle_Q = \int dq \int dp \mathcal{A}(q, p) \mathcal{W}(q, p), \quad (2.32)$$

onde a função  $\mathcal{A}(q, p)$  pode ser derivado do operador  $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$  por uma regra de correspondência bem definida.

Em 1932, Eugene Wigner introduziu as distribuições de quase-probabilidades para estudar as correções quânticas para a mecânica estatística clássica. Ele propôs que para representar um sistema em uma mistura estatística dada pela matriz densidade  $\hat{\rho}$ , a distribuição de quase-probabilidade seria obtida da seguinte expressão

$$\mathcal{W}(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \langle q - y | \hat{\rho} | q + y \rangle e^{2ipy/\hbar}. \quad (2.33)$$

Pode ser conveniente para o estudo da transição do quântico para o clássico, considerar o caso em que se quer calcular a distribuição de Wigner para o caso da função de onda  $\psi(q)$ . Nesse caso, a transformação (2.33) fica

$$\mathcal{W}(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{2ipy/\hbar} \psi^*(q + y) \psi(q - y), \quad (2.34)$$

que expressa o estado quântico como função da posição e do momento.

A distribuição de Wigner,  $\mathcal{W}(q, p)$ , é real, mas ela pode ser negativa. Logo, ela não pode ser considerada uma distribuição de probabilidade (apesar de  $\int \mathcal{W}(q, p) dq dp = 1$ ). Contudo, quando integrado sobre uma das variáveis, ela fornece a distribuição de probabilidade marginal da outra variável (por exemplo,  $\int \mathcal{W}(q, p) dp = |\psi(q)|^2$ , que é a distribuição de probabilidade da variável  $q$ ).

Para um pacote de onda de incerteza mínima, cuja expressão é

$$\psi(q) = \frac{1}{\pi^{1/4} \delta^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(q - q_0)^2}{2\delta^2} + i\frac{p_0 q}{\hbar} \right], \quad (2.35)$$

a respectiva distribuição de Wigner é uma Gaussiana em ambas variáveis  $q$  e  $p$ :

$$\mathcal{W}(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{(q - q_0)^2}{\delta^2} - \frac{(p - p_0)^2 \delta^2}{\hbar^2} \right\}. \quad (2.36)$$

A natureza de espaço de fases da distribuição de Wigner sugere uma estratégia para a exibição do comportamento clássico: quando  $\mathcal{W}(q, p)$  representa uma mistura estatística de pacotes de onda localizados - como este na equação (2.36) - ela pode ser considerada como uma distribuição de probabilidade clássica no espaço de fases. Porém, quando o estado subjacente é verdadeiramente quântico, como é o caso de uma superposição de dois estados localizados, a distribuição de Wigner terá alterações de sinal (positivo e negativo) em algumas regiões do espaço de fases. Para este último caso da superposição, a função de Wigner pode ser escrita como

$$\mathcal{W}(q, p) \sim \frac{(\mathcal{W}^+ + \mathcal{W}^-)}{2} + \frac{1}{\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{p^2 \delta^2}{\hbar^2} - \frac{q^2}{\delta^2} \right\} \cdot \cos \left( \frac{\Delta q}{\hbar} p \right), \quad (2.37)$$

onde as gaussianas  $\mathcal{W}^+$  e  $\mathcal{W}^-$  são as distribuições de Wigner para dois pacotes de onda localizados (tipo (2.35)) em pontos diferentes do espaço de fases, separados  $\Delta q$  um do outro. Se o estado for uma mistura dos dois estados localizados, ao invés de uma superposição, a função de Wigner será descrita pelas mesmas duas gaussianas  $\mathcal{W}^+$  e  $\mathcal{W}^-$ , porém o termo oscilante não se fará mais presente. Isto está mostrado na figura 2.

Os dois picos principais da figura 2(b), às vezes chamados de *picos diretos*, estão localizados em regiões esperadas do espaço de fases (isto é, separados por  $\Delta q$  na posição e de mesmo valor para sua extensão na direção do momento  $p$ ). Pode-se assim ver estes picos como semelhantes no sentido em que descrevem a distribuição clássica no espaço de fases (como o que é mostrado na figura 2(a)). Claramente também pode-se ver um significativo alongamento na direção do momento, que é consequência de uma maior localização na direção da posição. E de acordo com o princípio de incerteza - que não permite a perfeita localização para a distribuição de probabilidades em ambas as direções do espaço de fases - quanto melhor a localização na direção da posição mais larga será a distribuição na direção do momento, e vice-versa.

Já o padrão oscilatório na figura 2(b) com seus cumes paralelos a linha que junta os dois picos diretos, é o indicador da presença de interferência quântica entre os dois pacotes de onda localizados. Quando a interação com um ambiente se dá pelo acoplamento na variável posição do sistema, um supressão da coerência espacial aparecerá, o que fará com que esses padrões oscilatórios sejam atenuados [1]. Seria como se inicialmente a

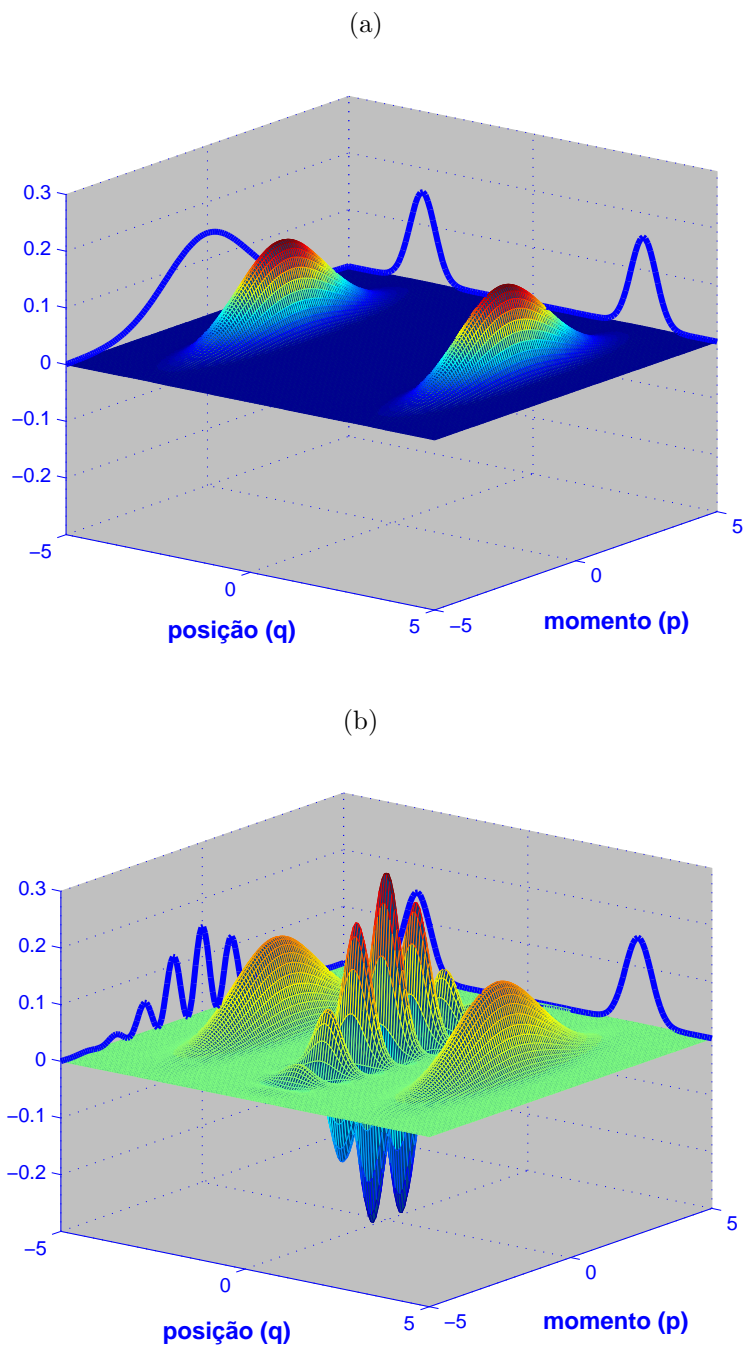


Figura 2: Distribuições de Wigner para (a) uma mistura estatística de dois estados localizados, e (b) para uma superposição dos mesmos dois estados localizados. Também estão mostradas as formas das distribuições marginais (fora de escala em relação as distribuições de Wigner) da posição e do momentos nos dois casos.

distribuição fosse a da figura 2(b), e com o passar do tempo, o acoplamento com o ambiente levasse a distribuição para a figura 2(a). Isso seria a maneira, por esse método intuitivo, para visualizar a ação da descoerência no espaço de fases, e é assim verificado através da utilização de equações mestras [1].

É interessante dizer que, para a superposição de dois estados localizados espacialmente separados, que a frequência  $f$  do padrão oscilatório na função de Wigner da figura 2(b) está diretamente relacionada com a separação  $\Delta q$  entre os dois picos diretos, pela relação:  $f = \Delta q/\hbar$ . Logo, as oscilações na função de Wigner ficarão mais rápidas quando as superposições se tornarem menos clássicas.

A distribuição de Wigner tem também relevância no estudo de estados quânticos puros no limite semiclássico, que seriam as situações onde a constante de Planck  $\hbar$  tende a zero em comparação com outros parâmetros do sistema [21]. Esta abordagem se dá na identificação das características distinguíveis dos movimentos integrável e o caótico da mecânica clássica, que se manifestam de modo claro nas figuras que podem ser observadas para estes movimentos no espaço de fases. A chamada função de Wigner semiclássica tem sido bastante estudada, juntamente com os estados gaussianos [22–24].

Outra aplicação interessante são os chamados mapas quânticos [25], que são os análogos quânticos de mapas (clássicos) que preservam a área do espaço de fases. Ou seja, para um intervalo de tempo finito, é possível encontrar uma transformação unitária apropriada que corresponde ao mapa clássico. Alguns mapas clássicos são utilizados como modelos para se estudar algumas questões importantes, por exemplo, a possibilidade da dinâmica ser caótica, e fornecem assim valiosas informações para o estudo de dinâmicas em geral [26, 27]. Os análogos quânticos desses mapas trazem então esses elementos para o estudo das dinâmicas quânticas, além de fornecerem novas abordagens para propriedades que não tem equivalente clássico como o emaranhamento [28], e possíveis conexões entre descoerência e sistemas caóticos [29].

Por fim, a abordagem de espaço de fases pode ser utilizada para analisar teorias de dissipação quântica [30–32]. A presença de atratores e outras “anomalias” dinâmicas são estímulos para o estudo das formas de como ocorre essa dissipação, assim como os efeitos dessa dissipação sobre as propriedades quânticas de sistemas macroscópicos como junções supercondutoras, condensados de Bose-Einstein, líquidos quânticos, etc.

## 2.3 A dinâmica do emaranhamento

O emaranhamento quântico, recurso essencial para o processamento da informação quântica, é um tipo especial de correlação. Sua aparição remete ao tempo de Schrödinger [33] e ao famoso artigo do EPR (de Einstein, Podolsky e Rosen) [34]. Esse recurso só pode ser dividido entre sistemas quânticos e pode ser degradado por ruídos provenientes do ambiente, de modo ainda não previsto pelos estudos já conhecidos de dissipação em sistemas quânticos [35].

Mas antes de descrever alguns efeitos da descoerência sobre os estados emaranhados, pode-se mostrar como esses tais estados podem ser bastante interessantes. Como um exemplo da utilização do emaranhamento em protocolos de informação quântica, aqui será discutido um exemplo muito importante, já bastante conhecido da literatura. O **teleporte quântico** [36, 37] é um processo através do qual o estado de um sistema quântico é transferido para um outro sistema, similar a este primeiro, utilizando as propriedades não-locais de estados emaranhados. Deve-se deixar claro que o teleporte quântico não envolve a transferência de sistemas quânticos (como pensariam os fãs do teletransporte da ficção), mas apenas transferência de estados quânticos.

A Figura 3 ilustra os canais de informação por onde acontece a comunicação entre entre dois personagens: a ALICE e o BOB. Dois bits quânticos (q-bits, veja no apêndice A) são preparados em um estado emaranhado (Par EPR) e enviados, um para a ALICE e o outro para o BOB. Assim se estabelece um canal quântico de comunicação. Um outro canal, clássico agora, é estabelecido pelo envio de dois bits que ALICE obtém a partir de medidas projetivas que ela realiza sobre o estado desconhecido  $|\psi\rangle$  e sobre o q-bit do par EPR que ficou com ela. Assim, aplicando transformações unitárias sobre o seu q-bit do par EPR, essas controladas pelos bits clássicos enviados por ALICE, BOB pode teleportar o estado  $|\psi\rangle$ .

Agora, matematicamente, o teleporte quântico é assim descrito: considere o seguinte estado puro inicial para três q-bits  $A$ ,  $B$  e  $C$ :  $|\Psi\rangle = |\psi_A\rangle|\psi_{BC}\rangle$ , onde  $|\psi_A\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$  e  $|\psi_{BC}\rangle = 2^{-1/2}(|00\rangle + |11\rangle)$  que é a representação de um estado emaranhamento entre os q-bits  $B$  e  $C$ . Uma observação é que esse estado  $|\psi_{BC}\rangle$  não pode ser separado como um produto tensorial entre dois estados individuais do sistema  $B$  e  $C$ , ou seja,  $|\psi_{BC}\rangle$  não pode ser escrito como  $|\psi_B\rangle|\psi_C\rangle$ . Essa é uma característica de estados emaranhados, a sua não-separabilidade. Dito isso, pode-se escrever o seguinte

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a|000\rangle + a|011\rangle + b|100\rangle + b|111\rangle). \quad (2.38)$$

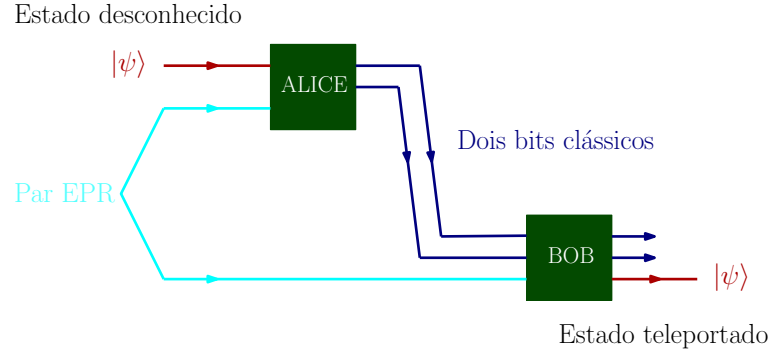


Figura 3: Esquema ilustrativo do teleporte quântico. O par EPR forma o canal quântico e o canal clássico está associado ao envio para o BOB de dois bits resultantes de medidas que ALICE realiza sobre os dois sistemas quânticos que ela possui. Com isso, BOB pode teleportar o estado  $|\psi\rangle$ , que é desconhecido até mesmo de ALICE, e que inicialmente é o estado de um dos seus sistemas.

É possível mostrar que existe uma transformação unitária (ou seja, que pode ser obtido da equação de Schrödinger) que leva esse estado (2.38) para o seguinte estado

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} [a|000\rangle + a|100\rangle + a|011\rangle + a|111\rangle + b|010\rangle - b|110\rangle + b|001\rangle - b|101\rangle], \quad (2.39)$$

que é uma superposição específica de todas as possíveis combinações entre os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  dos três q-bits. Ainda, esse estado pode ser agrupado adequadamente para ficar da seguinte forma

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} [|00\rangle (a|0\rangle + b|1\rangle) + |01\rangle (b|0\rangle + a|1\rangle) + |10\rangle (a|0\rangle - b|1\rangle) + |11\rangle (-b|0\rangle + a|1\rangle)]. \quad (2.40)$$

Para se obter informações desse estado, ou seja, realizar medidas, considere os operadores de projeção  $P_\xi = |\xi\rangle\langle\xi|$ , onde  $\xi = 00, 01, 10, 11$  referentes aos rótulos para os estados dos sistemas  $A$  e  $B$ . A aplicação deles sobre o estado (2.40) pode fornecer o estado referente ao sistema  $C$ .

Para evidenciar na expressão (2.40) quais serão os estados depois da aplicação dos operadores de projeção, considere as seguintes expressões:

$$\langle 00|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} (a|0\rangle + b|1\rangle) = |\psi_{\mathcal{A}}\rangle \quad (2.41)$$

$$\langle 01|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} (b|0\rangle + a|1\rangle) = X|\psi_{\mathcal{A}}\rangle \quad (2.42)$$

$$\langle 10|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} (a|0\rangle - b|1\rangle) = Z|\psi_{\mathcal{A}}\rangle \quad (2.43)$$

$$\langle 11|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} (-b|0\rangle + a|1\rangle) = XZ|\psi_{\mathcal{A}}\rangle, \quad (2.44)$$



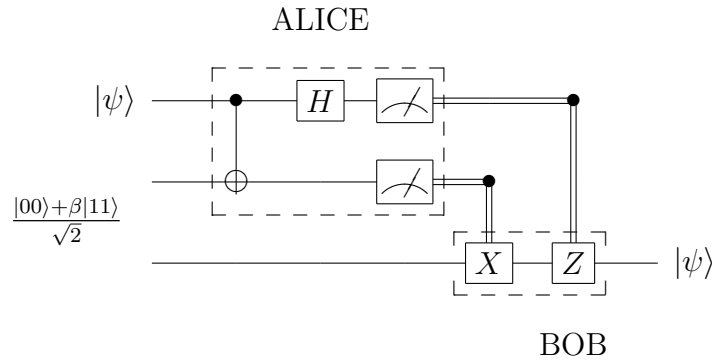


Figura 4: Circuito quântico para o teleporte. As operações que devem ser aplicadas por ALICE e BOB sobre os seus respectivos bits quânticos estão destacadas. Para entender cada um dos elementos do circuito, consulte o apêndice A.

e a partir delas pode-se escrever o estado  $|\tilde{\Psi}\rangle$  na forma

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \frac{1}{2} [|00\rangle|\psi_{\mathcal{A}}\rangle + |01\rangle X|\psi_{\mathcal{A}}\rangle + |10\rangle Z|\psi_{\mathcal{A}}\rangle + |11\rangle XZ|\psi_{\mathcal{A}}\rangle]. \quad (2.45)$$

Nessa expressão fica claro quais serão as operações que o BOB terá que aplicar no seu q-bit dependendo de quais são os bits enviados pela ALICE (por exemplo, se a ALICE mandar a sequência de bits 01, BOB deverá aplicar a porta  $X$  no seu q-bit). Isso também pode ser mostrado na representação do teleporte como um circuito quântico na Figura 4.

Agora, o sucesso do teleporte se dá pela manutenção do estado emaranhado durante todo o tempo em que o protocolo acima estiver sendo aplicado. Mas a possibilidade de existir ruídos no sistema influencia a eficiência desse procedimento. Portanto, há uma necessidade de entender como se dá a dinâmica do emaranhamento, que passa pelo estudo de suas propriedades estatísticas. Conforme já se sabe, as correlações clássicas e quânticas sofrem sempre um decaimento resultante de ruídos de fundo e de agentes que se encontram também nesses ambientes externos ao sistema [38], e que removem essas correlações, fazendo assim com que a degradação do emaranhamento dividido por duas ou mais partes do sistema quântico seja inevitável [39–41].

Um exemplo importante de decaimento é a emissão espontânea em um sistema atômico. O estado de vácuo desse sistema pode sofrer flutuações, isso descrito através da quantização do campo eletromagnético. O fato que importa aqui é que esse tipo de emissão apresenta uma lei de decaimento tipo meia-vida, ou seja, algo do tipo  $\exp(-\Gamma t)$  para uma taxa de decaimento  $\Gamma$ , que se anula assintoticamente para grandes valores de tempo. Contudo, uma nova forma de decaimento surpreende e chama a atenção da comunidade

científica. A **morte súbita do emaranhamento** acontece quando, mesmo para uma interação fraca entre o sistema e o ambiente, a descoerência / dissipação é capaz de levar a porção quântica da correlação à zero em um tempo finito, ao invés de anular a correlação após sucessivos decaimentos de meia-vida. Esse comportamento do emaranhamento já foi previsto para uma ampla gama de sistemas (referências 19–32 em [42]), e experimentalmente detectado em alguns contextos [43, 44].

A descoerência é o resultado do mecanismo que atenua as correlações no sistema. O emaranhamento é um tipo de correlação tipicamente quântica. Mas deve-se deixar claro que a perda de emaranhamento não significa a perda completa das coerências (elementos da matriz densidade que não pertencem a diagonal principal). Um único elétron, quando seu spin precessa num campo magnético, exibe uma forma de coerência. Com o acoplamento de um ambiente externo que influencie seu movimento, o elétron pode ter assim reduzida a sua coerência. Ou seja, existe aí a descoerência, e nada precisa ser dito para essa perda de coerência sobre o fato do elétron estar ou não emaranhado (geralmente existirá um emaranhamento com o ambiente).

A Figura 5 ilustra o que foi dito sobre a dinâmica do emaranhamento, a partir da utilização de um modelo de relaxação (apêndice) onde cada q-bit sofre uma atenuação de amplitude e de fase, e cuja matriz densidade inicial pode ser escrita como

$$\rho^{AB} = \frac{1}{3} (\kappa|00\rangle\langle 00| + (1 - \kappa)|11\rangle\langle 11| + 2|\Phi\rangle\langle \Phi|),$$

onde o estado emaranhado é escolhido como  $|\Phi\rangle = (|01\rangle + |10\rangle)/\sqrt{2}$ . Para valores diferentes de  $\kappa$ , a matriz densidade  $\rho^{AB}$  terá uma certa quantidade de emaranhamento dado pelo valor de sua concorrência [45]. Como pode se ver, para os valores de  $\kappa$  entre 0 e 1/3 é a região em que o decaimento da concorrência é do tipo assintótico. Já para os valores de  $\kappa$  entre 1/3 e 1, é onde a concorrência se anula para valores de tempos finitos (morte súbita).

## 2.4 Ressonância magnética nuclear: excitação e relaxação

Os momentos magnéticos dos núcleos dos átomos podem ser utilizados como sondas para se obter informações sobre estruturas, movimentos e reações químicas das moléculas. Além disso, essas informações são obtidas sem alterar as propriedades moleculares e de maneira versátil o suficiente para uma ampla variedade de moléculas.

Os núcleos que são observados em ressonância magnética nuclear são os que apre-

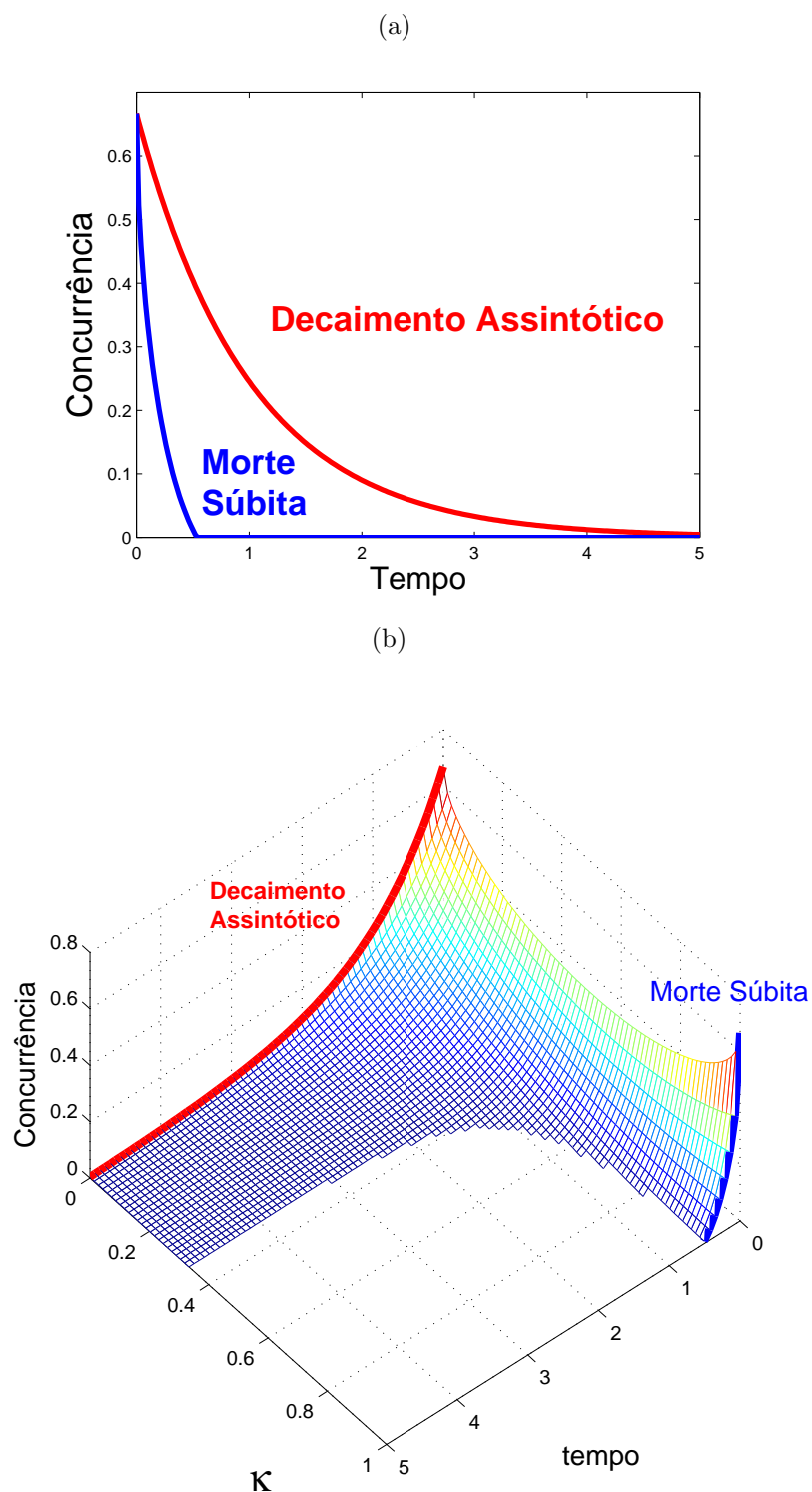


Figura 5: Comportamento da concorrência no tempo para diferentes matrizes densidades  $(\kappa|00\rangle\langle 00| + (1 - \kappa)|11\rangle\langle 11| + 2|\Phi\rangle\langle \Phi|)/3$  sobre efeito de ruídos que atenuam as coerências. O estado  $|\Phi\rangle = (|01\rangle + |10\rangle)/\sqrt{2}$  está emaranhado e a comparação entre o decaimento assintótico e a morte súbita estão em destaque.

Tabela 2: Valores do momento angular de spin nuclear ( $I$ ) de alguns nuclídeos mais comuns em ressonância magnética nuclear [5].

$I$	Nuclídeos
0	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$
$\frac{1}{2}$	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$
1	$^2\text{H}$ , $^{14}\text{N}$
$\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}$ , $^{23}\text{Na}$ , $^{35}\text{Cl}$ , $^{37}\text{Cl}$
$\frac{5}{2}$	$^{17}\text{O}$ , $^{27}\text{Al}$
3	$^{10}\text{B}$
$\frac{7}{2}$	$^{133}\text{Cs}$

sentam momento magnético não nulo. Essa propriedade magnética está associada ao momento angular intrínseco do núcleo chamado de *spin nuclear*. Para um dado elemento químico da tabela periódica (classificados pelo número de elétrons ou prótons) em geral existem muitos nuclídeos estáveis, que se diferenciam entre eles pelo números de nêutrons (esses são chamados de isótopos do núcleo), e que podem assim ter diferentes valores de spin nuclear [46]. Na tabela 2 alguns desses nuclídeos são mostrados com o seu respectivo valor de momento angular de spin. A representação dos nuclídeos é  $^A\text{X}$ , onde X é a espécie nuclear (definida pelo número de prótons) e A é o número de massa, que é basicamente a soma do número de prótons e nêutrons do nuclídeo. Além disso, é importante mencionar que prótons, nêutrons e elétrons tem todos eles  $I = 1/2$  (férmions), e são ditas partículas de spin 1/2. No caso nuclear, o momento angular de spin  $\mathbf{I}$  é geralmente determinado pelo número prótons e nêutrons desemparelhados do caroço nuclear, supondo um modelo nuclear de camadas.

Conforme foi dito, o momento magnético nuclear está relacionado intrinsecamente com o valor do spin nuclear. De modo quantitativo, isso pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}, \quad (2.46)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento magnético,  $\mathbf{I}$  é o spin do núcleo atômico, ambos vetores; e  $\gamma$  é o chamado *fator giromagnético* do nuclídeo. Essa proporcionalidade entre o momento magnético e o spin nuclear pode ser explicada como consequência do movimento uniforme da distribuição de carga elétrica em torno do centro de massa do nuclídeo, sendo que o momento magnético que mais contribui nessa situação é o momento dipolar. Na tabela 3 estão mostrados alguns valores do fator giromagnético para diferentes nuclídeos. Cabe

Tabela 3: Razão giromagnética, frequência de RMN (para um campo magnético de 9,4 Tesla) e abundância natural de alguns núclídeos. Retirado de [5].

	$\gamma/10^7 T^{-1} s^{-1}$	$\nu/MHz$	Abundância Natural (%)
$^1H$	26.75	400.0	99.985
$^2H$	4.11	61.4	0.015
$^{13}C$	6.73	100.6	1.108
$^{14}N$	1.93	28.9	99.63
$^{15}N$	-2.71	40.5	0.37
$^{17}O$	-3.63	54.3	0.037
$^{19}F$	25.18	376.5	100.0
$^{29}Si$	-5.32	79.6	4.70
$^{31}P$	10.84	162.1	100.0

ressaltar que o núclídeo  $^{13}C$ , que é um dos isótopos do carbono que tem spin nuclear não nulo, possui uma abundância natural menor em relação ao isótopo  $^{12}C$ , cujo valor do spin nuclear é nulo.

O momento magnético do núcleo interage com um campo magnético  $\mathbf{B}$ . A energia de interação entre o momento de magnético  $\boldsymbol{\mu}$  e o campo magnético  $\mathbf{B}$  pode ser escrita como:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.47)$$

Assim, pela a definição do produto escalar, pode-se dizer que essa energia possui qualquer valor entre os seus extremos, e será mínima (máxima) para o caso em que  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{B}$  sejam colineares e de mesmo (oposto) sentido, enquanto será nula caso os vetores sejam perpendiculares. Contudo, experimentos dos primórdios da mecânica quântica mostraram que essa energia deveria ter caráter discreto.

Este caráter discreto será, formalmente, obtido através da quantização do momento angular  $\mathbf{I}$ . Mas antes disso, será interessante tratar o caso clássico, onde o momento magnético de um dipolo pode ter a sua dinâmica (clássica) descrita como um giroscópio.

### 2.4.1 Modelo vetorial

Em um experimento de ressonância magnética nuclear não se tem um único núcleo, mas sim um conjunto enorme deles sendo isto determinado pelo volume da amostra consi-

derada. Assim, o que se consegue medir é a magnetização da amostra, que consequentemente, é originada pelos momentos magnéticos ali contidos.

**A magnetização** é uma grandeza vetorial macroscópica que pode ser escrita como uma quantidade que representa a soma dos momentos de dipolo magnéticos  $\boldsymbol{\mu}_i$  num pequeno elemento de volume  $\Delta V$ . Assim,

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (2.48)$$

onde o limite é feito sobre  $\Delta V$  muito pequeno, do ponto de vista macroscópico, porém não tão pequeno que não possa conter um número estatisticamente grande de momentos magnéticos. Deste modo,  $\mathbf{M}$  torna-se uma função vetorial pontual, que será nula quando for resultado de uma orientação aleatória dos  $\boldsymbol{\mu}_i$ , e geralmente na presença de um campo magnético externo,  $\mathbf{M}$  se orienta de acordo com este campo.

Especificamente no caso do magnetismo nuclear, somente o aspecto paramagnético da amostra será considerado [47]. O surgimento de uma magnetização macroscópica em uma amostra que contém um número muito grande de spins elementares, após a amostra ficar submetida a um campo magnético  $B_0$  por um certo tempo, é devido ao fato que diferentes orientações são assumidas pelos spins com relação a tal campo. E como só interessa aqui o aspecto paramagnético, a maior parte dos spins nucleares se alinharão na direção e no mesmo sentido do campo  $B_0$  (situação de menor energia, vide a equação 2.47). A magnetização (no sentido do campo) poderá ser escrita como  $M = \chi_0 B_0$ , onde  $\chi_0$  é a susceptibilidade magnética. Esta depende da temperatura  $T$  de forma paramagnética, ou seja,  $\chi_0$  será proporcional à  $1/T$  como manda a conhecida lei de Curie [48].

A descrição do comportamento de um spin livre submetido a um campo magnético uniforme é um problema básico e fundamental para o magnetismo nuclear, e ajudará a encontrar a equação de movimento para a magnetização. O tratamento clássico é adequado, pois, trará um conceito visual / vetorial para o efeito do movimento do spin devido a aplicação do campo magnético. Nessa abordagem, do eletromagnetismo, o momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  experimenta um torque  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ , devido a presença do campo magnético  $\mathbf{B}$ . Classicamente, o torque é equivalente a variação temporal do momento angular  $d\mathbf{I}/dt$ , e pela equação 2.46 pode-se escrever daí que

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \quad (2.49)$$

O movimento decorrente desta dinâmica é uma precessão em torno do campo magnético  $\mathbf{B}$ , com o sentido (horário ou anti-horário) definido pelo sinal de  $\gamma$ .

O **referencial girante** pode ser entendido como um recurso utilizado para encontrar a solução da equação 2.49 para um campo magnético girante no tempo. Considere  $S'$  como um referencial girante em relação ao referencial do laboratório  $S$ , cuja velocidade angular é representada por  $\boldsymbol{\omega}$ . De acordo com as relações de movimento entre esses dois referenciais ( $S$  e  $S'$ ), uma derivada temporal  $d\mathbf{A}/dt$  de uma grandeza qualquer  $\mathbf{A}(t)$ , calculada no referencial que gira  $S'$ , pode ser escrita como

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A}. \quad (2.50)$$

Logo, o movimento do momento magnético pode ser visto no referencial girante  $S'$  a partir da combinação das equações 2.49 e 2.50, resultando na seguinte equação

$$\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial t} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \left( \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right). \quad (2.51)$$

Note que a equação 2.51 apresenta a mesma forma de 2.49, porém com um campo magnético efetivo escrito como:  $\mathbf{B}_e = \mathbf{B} + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ .

Quando o campo magnético aplicado for  $\mathbf{B}_0$ , constante no tempo, e escolhendo para o referencial girante  $S'$ :  $\boldsymbol{\omega} = -\gamma\mathbf{B}_0$ , pode-se obter da equação 2.51 que  $\partial\boldsymbol{\mu}/\partial t = 0$ , o que significa que o momento magnético está parado com relação ao referencial  $S'$ . Já com respeito ao referencial do laboratório  $S$ ,  $\boldsymbol{\mu}$  executa um movimento de precessão com uma velocidade angular  $\omega_0 = \gamma B_0$ , que é a chamada frequência ( $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ ) de Larmor do spin no campo magnético aplicado  $\mathbf{B}_0$ . Algumas dessas frequências estão mostradas na tabela 3 para alguns núclídeos sujeitos a um campo magnético para uma intensidade de 9,4 Tesla.

Outro caso importante é um campo magnético efetivo  $\mathbf{B}_e$  que pode ser visto, a partir do referencial do laboratório  $S$ , como a soma de um campo constante  $\mathbf{B}_0 = B_0\hat{\mathbf{z}}$ , e o outro campo  $\mathbf{B}_1$  é perpendicular a  $\mathbf{B}_0$  e gira em relação ao eixo definido por  $\hat{\mathbf{z}}$  com uma velocidade angular  $\omega$ . Assim,

$$\mathbf{B}_e = \left( B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{\mathbf{z}} + B_1\hat{\mathbf{x}}. \quad (2.52)$$

é a expressão para o campo magnético experimentado pelo momento magnético no referencial girante  $S'$ . Quando a velocidade angular de  $S'$  for  $\omega = -\gamma B_0$ , o spin  $\boldsymbol{\mu}$  evoluirá somente sobre o efeito do campo  $\mathbf{B}_e = B_1\hat{\mathbf{x}}$ . Assim, como anteriormente para o caso de um  $\mathbf{B}_0$  constante,  $\boldsymbol{\mu}$  executará um movimento de precessão em torno do campo  $B_1\hat{\mathbf{x}}$ , porém com uma velocidade angular dada por  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Por outro lado, para outros valores de frequência, o movimento do momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  no referencial girante  $S'$  é

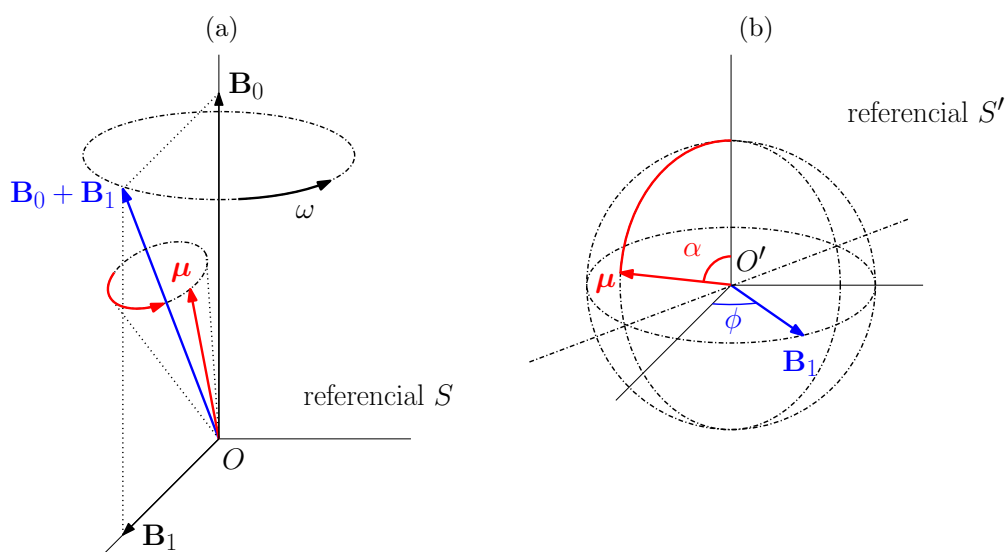


Figura 6: A dinâmica do momento magnético  $\mu$  sob efeito de campos magnéticos:  $\mathbf{B}_0$  (em Tesla) constante e  $\mathbf{B}_1$  (em unidades ou dezenas de Gauss: 1 Gauss =  $10^{-4}$  Tesla) girante. Em (a), o movimento é uma precessão em torno de  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$  que gira em torno do eixo definido por  $\mathbf{B}_0$ , isto visto no referencial do laboratório  $S$ . Em (b), na condição de ressonância, o movimento é uma rotação em torno do campo magnético  $\mathbf{B}_1$ , visto do referencial  $S'$  que gira na frequência de Larmor  $\gamma B_0/2\pi$ .

uma precessão em torno do campo efetivo dado pela equação 2.52.

**Os pulsos de radiofrequência** são característicos do que é chamado de ressonância magnética nuclear pulsada. Estes são campos magnéticos aplicados à amostra, tal qual o  $\mathbf{B}_1$  definido acima, porém em intervalos de tempo curtos e normalmente muito intensos. Abaixo estão listados os parâmetros importantes dos pulsos de radiofrequência (RF):

- *Amplitude*

Pode ser associada à frequência angular do momento magnético, quando este evolui somente sobre a ação do campo magnético devido ao pulso de RF (isso no referencial girante). Pode-se falar da amplitude  $B_1$  em unidades de frequência (Hertz) através da expressão  $\gamma B_1/2\pi$ .

- *Frequência*

Este é o parâmetro responsável pelo o que se chama de condição de ressonância. Ou seja, quando a frequência do pulso de RF é selecionada para um valor muito próximo do valor da frequência de Larmor do spin nuclear, tal que o desvio  $B_0 - \omega/\gamma \ll B_1$ , o campo experimentado pelo spin é somente o campo do pulso de RF (de intensidade  $B_1$ ).



- *Tempo de pulso*

Associado com a amplitude do pulso de RF, este parâmetro ajusta qual será o ângulo de rotação do momento magnético do spin. Como a amplitude pode ser vista como uma velocidade angular, para um determinado intervalo de tempo (tempo de pulso  $\tau_p$ ), o movimento do spin percorre um determinado arco  $\beta = \gamma B_1 \tau_p$  sobre a esfera, cujo raio é dado pelo próprio módulo do vetor associado ao spin. Geralmente, um intervalo de tempo para um ângulo de  $90^\circ$  é muito utilizado em experimentos típicos de RMN.

- *Fase*

O campo magnético associado ao pulso de RF é um campo girante<sup>3</sup>. O parâmetro fase é aquele que diz em qual ângulo azimutal começa a rotação deste campo.

A Figura 6 mostra os vetores para os campos magnéticos aplicados ao momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  e seus respectivos movimentos. Na Figura 6(a) estão exibidos os dois campos aplicados no referencial do laboratório  $S$ :  $\mathbf{B}_0$ , um constante no tempo e na direção  $\hat{\mathbf{z}}$ ; e  $\mathbf{B}_1$ , um campo que gira com frequência  $\omega$  e fase  $\hat{\mathbf{x}}$ . A precessão de  $\boldsymbol{\mu}$  nesse caso é em torno do campo resultante  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$ , e portanto, tem-se na verdade um movimento de nutação em torno do eixo  $\hat{\mathbf{z}}$ . Já na Figura 6(b), no referencial girante  $S'$  e o pulso de RF sendo aplicado na ressonância,  $\boldsymbol{\mu}$  precessa em torno do campo  $\mathbf{B}_1$  com fase  $\phi$ , e durante um determinado tempo, tal movimento corresponde a um arco na esfera proporcional ao ângulo  $\alpha$ .

## 2.4.2 Medindo os tempos de relaxação

Agora que foi dito como os momentos magnéticos se movimentam devido a campos magnéticos externos, procura-se entender como se apresenta o comportamento coletivo de um conjunto de spins nucleares, cada um deles expostos à gradientes de campos elétricos e magnéticos de natureza estocástica. Uma sensibilidade significativa é observada nos momentos magnéticos nucleares devido aos seus arredores, e os mesmos interagem muito fracamente entre eles. Equações simples podem ser derivadas, a partir de argumentos fenomenológicos, para descrever o comportamento da magnetização originada por esse conjunto de spins nucleares. Além disso, estas equações se mostram muito adequadas, e em muitos casos para amostras líquidas, fornecem a descrição quantitativa correta do comportamento detalhado do fenômeno. Os argumentos heurísticos para a obtenção dessas equações seguem abaixo [47]:

<sup>3</sup>Experimentalmente, o campo é oscilante. Mais detalhes serão dados no próximo capítulo.

- Para um campo magnético arbitrário e homogêneo  $\mathbf{B}$ , a equação de movimento da magnetização nuclear  $\mathbf{M}$  originada por um conjunto de spins isolados pode ser descrito pela equação:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (2.53)$$

- Num campo magnético estático  $\mathbf{B}_0 = B_0\hat{\mathbf{z}}$ , a tendência da componente  $z$  da magnetização retornar para o seu valor de equilíbrio  $\mathbf{M}_0 = M_0\hat{\mathbf{z}} = \chi_0 B_0\hat{\mathbf{z}}$  pode muitas vezes ser descrito com uma boa precisão pela equação

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (2.54)$$

onde  $T_1$  é chamado de tempo de relaxação longitudinal.

- Se por algum motivo (após um pulso de RF, por exemplo), a magnetização nuclear apresentar componentes no plano transversal ao campo estático  $\mathbf{B}_0$ , os vários campos locais, incluindo o fato de que os spins nucleares não estão na realidade isolados, e pelo contrário, interagem um com o outro e também com seus arredores, são capazes de gerar um decaimento da componente transversal da magnetização nuclear em taxas dadas muitas vezes por

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}, \quad (2.55)$$

onde  $T_2$  é chamado de tempo de relaxação transversal.

- E como uma nova afirmação, ao invés de uma consequência dos três pontos anteriores, na presença de um campo aplicado, a soma de um campo magnético constante e um outro de radiofrequência cuja intensidade é muito mais fraca que o primeiro, o movimento da magnetização  $\mathbf{M}$  devido a relaxação pode ser colocado juntamente com o movimento dos spins isolados, levando à seguinte equação:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x\hat{\mathbf{x}} + M_y\hat{\mathbf{y}}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\hat{\mathbf{z}}. \quad (2.56)$$

Os vetores unitários são em relação ao referencial do laboratório  $S$ , e estas são as conhecidas **Equações de Bloch**.

O estudo e a obtenção dos tempos de relaxação são fundamentais para a RMN. Seria interessante dizer algo sobre a medição destes tempos, e a seguir isto será feito sem entrar em detalhes sobre quais são os processos envolvidos na relaxação [5], que serão discutidos nos próximos capítulos.

- *Medindo  $T_1$  - Experimento de Inversão-Recuperação*

O tempo de relaxação longitudinal pode ser medido por uma sequência ordenada de pulsos de RF e de alguns intervalos de tempo sem pulso. Chama-se de **sequência de pulsos** um ordenamento temporal destes. Aqui, para o experimento de inversão-recuperação, será utilizada a seguinte sequência de pulsos (na ressonância):  $180^\circ - \tau - 90^\circ$ , que pode ser visto na Figura 7, bem como o que ela causa na magnetização  $\mathbf{M}$ .

A partir do sinal medido pelo aparato de RMN<sup>4</sup>,  $I(\tau)$ , para diversos valores de tempo  $\tau$  e da solução das Equações de Bloch para esse experimento, que é  $M_z(t) = M_0[1 - 2 \exp(-t/T_1)]$  com  $M_z$  proporcional a  $I$ , pode-se encontrar o valor de  $T_1$  pelo ajuste numérico da expressão

$$\ln[I(\infty) - I(\tau)] = -\tau/T_1 + \ln(2)$$

com os dados experimentais, onde  $I(\infty)$  é o valor da intensidade do sinal de RMN para uma relaxação completa da magnetização  $M_z$  ( $\tau \gg T_1$ ).

- *Medindo  $T_2$  - Experimento de Ecos de Spin*

Antes de discutir a medição do tempo de relaxação transversal  $T_2$ , é interessante explicar a importante função que as não-homogeneidades de campo magnético desempenham. Suponha que a amostra seja composta de um pequeno número de regiões, cada uma experimentando um campo magnético uniforme diferente. Nessa condição, pode-se ver o que acontece com uma sequência de pulsos importante:  $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ , chamada de ecos de spin, na Figura 8.

Assim, nessa sequência de pulsos, a defasagem da magnetização no plano transversal gerada pelas não-homogeneidades é *refocalizada* por um pulso de  $180^\circ$ . Isso representa o fato de que o sinal de RMN que decai rapidamente após um pulso de  $90^\circ$ , reaparece após um intervalo de tempo  $2\tau$ , por isso chamado de eco.

Para encontrar o valor de  $T_2$ , um ajuste numérico pode ser feito com os dados experimentais mais a solução da equação de Bloch para a relaxação das componentes transversais (um decaimento exponencial), que agora serão proporcionais às intensidades do sinal de RMN  $I(\tau)$  para diferentes intervalos de tempo. Ou seja, a função à ser ajustada é

$$\ln[I(2\tau)] = \ln[I(0)] - 2\tau/T_2,$$

onde  $I(0)$  é o valor inicial da intensidade do sinal de RMN.

---

<sup>4</sup>Os detalhes sobre como é feita essa medida será dada no próximo capítulo desta tese.

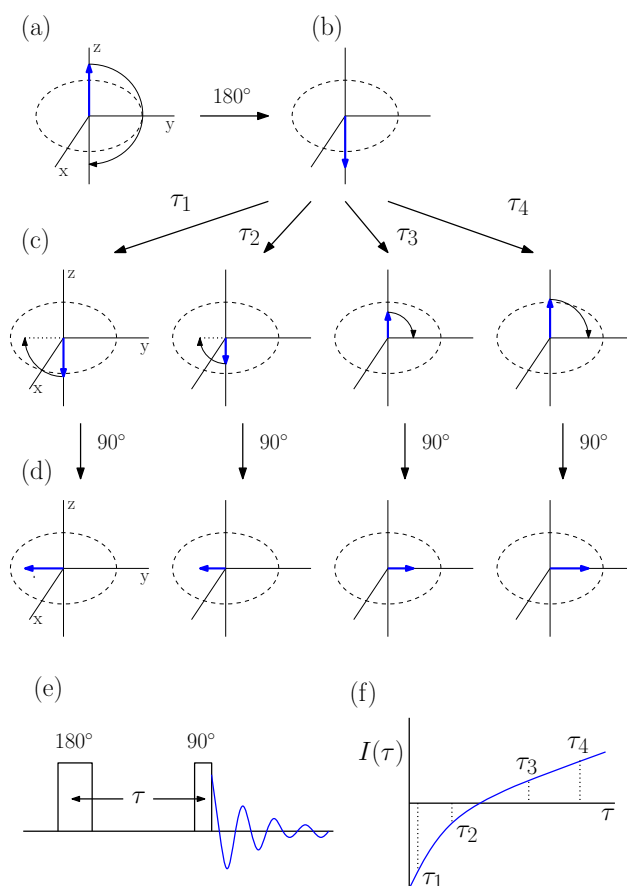


Figura 7: Experimento de inversão-recuperação para medir o tempo de relaxação longitudinal. (a) Equilíbrio (magnetização em  $+\hat{z}$ ). (b) Depois do pulso de  $180^\circ$ . (c) Depois dos quatro diferentes valores de tempo sem pulso:  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$ . (d) Depois do pulso de  $90^\circ$ . (e) A sequência de pulso. (f) O sinal observado em RMN  $I(\tau)$  como função do tempo livre de pulso  $\tau$ .

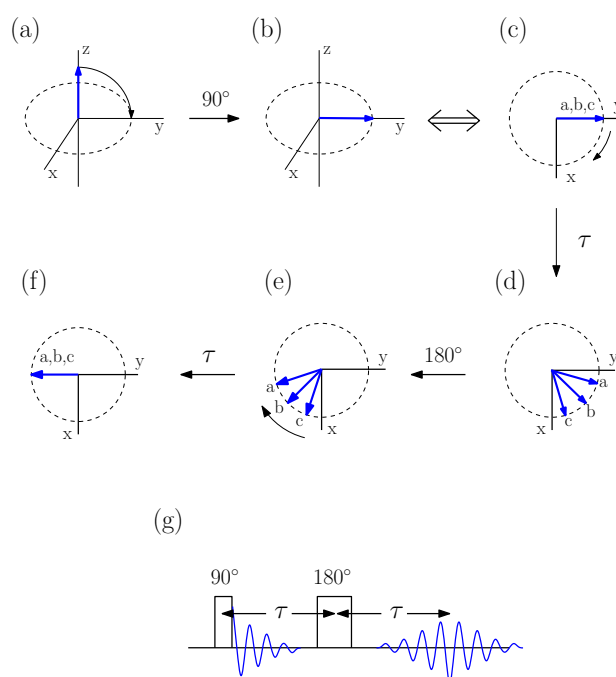


Figura 8: Experimento de ecos de spin para medir o tempo de relaxação transversal. (a) Magnetização de equilíbrio. (b) Depois do pulso de  $90^\circ$ . (c) O mesmo que em (b), porém, visto no plano  $xy$ . (d) Após um tempo  $\tau$  onde nenhum pulso é aplicado. (e) Depois do pulso de  $180^\circ$ . (f) Após um segundo tempo  $\tau$  onde nenhum pulso é aplicado (tempo idêntico ao de (d)). (g) A sequência de pulso. Cabe ressaltar que nenhum mecanismo de relaxação está incluído, e que os três vetores de magnetização (a,b,c) surgem devido a coleção de núcleos que experimentam diferentes campos magnéticos locais  $B_0$ .

### 2.4.3 A descrição quântica da RMN

Ora, se tudo o que foi dito até agora sobre RMN foi clássico, o que tem isso a ver com a descoerência, que é objeto de interesse da mecânica quântica? Como se verá adiante, há boas razões para se supor que nem tudo em RMN pode ser descrito pela abordagem clássica. Logo, no que segue, o tratamento quântico e um exemplo de experimento serão apresentados, evidenciando o carácter quântico da ressonância magnética nuclear.

Primeiro, o carácter discreto do operador de spin  $\mathbf{I}$ . Chamado também de momento angular intrínseco, tem a sua magnitude quantizada em unidades de  $\hbar$  ( $= h/2\pi$ ), dado pela seguinte equação de autovalor:

$$\mathbf{I}^2|\mathbf{I}\rangle = [\mathbf{I}(\mathbf{I} + 1)]\hbar^2|\mathbf{I}\rangle.$$

O número quântico de spin  $\mathbf{I}$  de um núcleo por ter valores inteiros como 0 e 1, como também valores semi-inteiros  $1/2$  e  $3/2$ . Números quânticos maiores que 4 são raros [5].

Outro resultado importante é que a componente  $I_z$  do operador de spin comuta com o operador  $\mathbf{I}^2$ . Ou seja, os autoestados de  $\mathbf{I}^2$  também os são do operador  $I_z$ , que agora serão simbolizados por  $|I m\rangle$ . A outra equação de autovalor tem a seguinte forma:

$$I_z|I m\rangle = m\hbar|I m\rangle,$$

onde  $m = -\mathbf{I}, -\mathbf{I} + 1, \dots, \mathbf{I} - 1, \mathbf{I}$  são os  $2\mathbf{I} + 1$  possíveis valores para a componente  $z$  do spin.

Os níveis de energia são o resultado da quantização da energia, dada por 2.47. Supondo um campo magnético  $B_0$  constante aplicado na direção  $z$ , pode-se escrever

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0. \quad (2.57)$$

Assim, para um núcleo de spin  $\mathbf{I}$  tem-se  $2\mathbf{I} + 1$  níveis de energias separados entre eles por um *quantum* de energia dado por  $\hbar\gamma B_0$ .

As populações dos níveis de energia resultam da distribuição da coleção de núcleos entre os  $2\mathbf{I} + 1$  níveis de energia. Após um certo tempo com a amostra inserida numa região com um campo magnético constante, as populações assumem valores de acordo com a distribuição de Boltzmann. Isto significa que se considera o sistema de núcleos em contato térmico com ambiente externo, em RMN chamado de *rede*. E a magnetização líquida gerada nesta situação, onde  $N$  spins estão distribuídos nos níveis de energia de

acordo com as suas respectivas populações, pode ser escrita como:

$$M_0 = N\gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m \exp(\gamma\hbar m B_0/k_B T)}{\sum_{m=-I}^I \exp(\gamma\hbar m B_0/k_B T)}.$$

Em magnetismo nuclear, onde a razão  $\gamma\hbar B_0/k_B T$  é quase sempre um número bastante pequeno, tornando possível a expansão linear da exponencial de Boltzmann, para assim obter:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0}{k_B T} \frac{\sum_{m=-I}^I m^2}{2I+1} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{k_B T} B_0 = \chi_0 B_0 \quad (2.58)$$

onde a susceptibilidade magnética  $\chi_0$  é apresentada em termos microscópicos, proporcional à  $1/T$  como deve ser para o caso paramagnético. Além disso, como  $\chi_0$  é proporcional à  $\gamma^2\hbar^2 I(I+1)$ , que é o quadrado da magnitude do momento magnético nuclear elementar, ela será muito menor que a susceptibilidade paramagnética eletrônica por um fator de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  [47]. Isto dificulta a observação dessa magnetização por métodos magnetostáticos convencionais.

As coerências estão associadas as transições entre os níveis de energia, que são dadas pelas regras de seleção: a teoria de perturbação dependente do tempo aplicada à descrição da RMN mostra que só podem ocorrer transições entre os níveis energias adjacentes, ou seja,  $\Delta m = \pm 1$  [47].

A relaxação agora pode ser considerada em uma abordagem mais adequada. A mecânica quântica tem na matriz densidade a melhor descrição para sistemas cujos estados são misturas estatísticas. É claro está que a descrição quântica completa do fenômeno deve incluir outros graus de liberdade além daqueles que pertencem somente aos spins nucleares. De fato, um espaço de Hilbert para isso requer uma dimensão infinita, pois cada estado quântico considerado deverá depender de coordenadas espaciais e de spin, para todo núcleo e elétron presentes. Contudo, uma abordagem mais simples, com um espaço de Hilbert finito e discreto, pode ser útil quando as transformações realizadas sobre a matriz densidade são feitas em intervalos mais curtos que os tempos de relaxação de interesse (longitudinal e transversal da magnetização nuclear). Mesmo assim, a correção através dos mecanismos de relaxação sempre acontecerá para uma condição de não-equilíbrio. Consequentemente, todas as oscilações do sistema são apropriadamente atenuadas e os

intervalos de tempo onde os mecanismos específicos de relaxação são conhecidos podem ser usados para modular a magnetização em determinados experimentos.

Como um importante exemplo de que o formalismo quântico é necessário em RMN, considere a evolução das coerências de múltiplo quantum. As coerências, elementos de fora da diagonal principal da matriz densidade, podem ser classificadas pela transição que representam. Por exemplo, se a transição entre os níveis de energia  $m$  e  $m'$  representa uma diferença do tipo  $\Delta m = 0$ , essa coerência é chamada de *zero-quantum*. Se  $\Delta m = \pm 1$  *single-quantum*,  $\Delta m = \pm 2$  *double-quantum*, e assim por diante. Conforme foi dito anteriormente, somente single-quantum são observados, mas isso não significa que os outros não possam ser acessados. A sequência de pulso  $(90_x^\circ - \tau - 180_y^\circ - 90_x^\circ)_\phi - \Delta - 90_x^\circ$  é um experimento que faz uso das coerências de múltiplo quantum, e é chamada de *double-quantum filter* (DQF) [49]. Cada pulso é aplicado em ressonância com a respectiva fase, e a fase fora dos parênteses em torno dos três primeiros pulsos significa que um deslocamento de fase será aplicado a esses pulsos sobre sucessivas aquisições do sinal de RMN como parte de uma ciclagem de fases. Pode-se mostrar que a excitação da sequência de pulsos DQF só acontecerá sobre sistema de múltiplos spins e não sobre spins nucleares isolados [49]. Assim, DQF pode ser usado para suprimir sinais devidos à solventes, como H<sub>2</sub>O em RMN de <sup>1</sup>H.

Este caráter quântico da RMN será o objetivo dos próximos capítulos, seja pelo controle da dinâmica dos momentos magnéticos dos spins nucleares, quanto pelos mecanismos que geram a relaxação da magnetização devido ao comportamento coletivo dos spins nucleares. E neste capítulo, pode-se perceber que existem duas descrições (clássica e quântica) para o mesmo fenômeno. Uma questão interessante seria saber se existe um modo de observar aspectos que se encontram na tênue linha que separa estas duas descrições.



## 3 Manipulando a informação quântica por ressonância magnética nuclear

Uma tarefa central para o estudo da descoerência de estados quânticos é a preparação de estados não-clássicos, isto é, as superposições quânticas. Ou seja, é necessário ter algum controle sobre o sistema quântico de interesse. No presente caso, o sistema é um conjunto de spins nucleares, o qual será observado / manipulado pelo método de ressonância magnética nuclear (RMN). Sendo assim, este capítulo é dedicado a apresentação dos fundamentos do controle e da manipulação da informação quântica por RMN.

Na seção 3.1, os spins nucleares serão apresentados como os bits quânticos, que poderão ser preparados e controlados por métodos já utilizados e demonstrados na literatura de informação quântica. Uma vez tendo descrito essa capacidade de manipulação dos bits quânticos, na seção 3.2 será mostrado uma importante utilidade disso que é a simulação quântica. Por fim, destaque será dado às questões práticas da RMN, do ponto de vista experimental: na seção 3.3 se discutirá o espectrômetro em si e alguns aspectos sobre as amostras e os tipos de núcleos utilizados.

### 3.1 Os spins nucleares como bits quânticos

A RMN, discutida no capítulo anterior conectada à perda da informação quântica através do fenômeno da relaxação, é particularmente interessante para a implementação da computação quântica (CQ) pelo que se pode aprender com ela: técnicas para o controle de hamiltonianos reais utilizados para a implementação de transformações unitárias arbitrárias, métodos para caracterizar e contornar a descoerência (e erros sistemáticos), além das peculiaridades inerentes à implementação de algoritmos quânticos [4] completos em vários sistemas de spins nucleares [50]. Especificamente, a RMN tem duas características importantes que devem ser levadas em conta para a implementação da CQ. A primeira é que, devido à pequena dimensão do momento magnético nuclear, uma grande

quantidade de moléculas (da ordem de  $\approx 10^{14}$ ) deve estar presente a fim de produzir um sinal detectável. Uma medida em RMN é resultado de uma *média* dos sinais de todas as moléculas. A segunda característica da RMN é que tipicamente ela é aplicada a sistemas físicos em equilíbrio térmico à temperatura ambiente, que é uma situação na qual a energia do spin,  $\hbar\omega$ , é muito menor do que a energia térmica  $k_B T$ . Nessa condição, o estado inicial dos spins é quase totalmente aleatório (um estado de mistura estatística de alta entropia).

Entre os vários sistemas físicos candidatos ao processamento da informação quântica, os spins nucleares apresentam algumas vantagens ao serem utilizados como representação dos bits quânticos [51]:

- Spins com um momento angular  $I = \hbar/2$  são os únicos sistemas quânticos que tem a sua dimensão do espaço de Hilbert igual ao necessário para representar um q-bit; ou seja, spins  $1/2$  tem dimensão dois (seu espaço vetorial pode ser expandido pela combinação linear de dois estados ortogonais, com coeficientes complexos).
- Spins nucleares são muito bem isolados do ambiente externo, tornando-os capazes de preservar a informação quântica armazenada em seus estados por um longo tempo.
- A evolução dos spins nucleares pode ser controlada de modo preciso através de campos de radiofrequência ressonantes, sendo este um assunto muito bem estabelecido, como pode ser verificado pela capacidade da implementação deste controle em espectrômetros de RMN disponíveis comercialmente.

Outra fato que merece ser mencionado é que o acoplamento fraco entre os spins nucleares e o ambiente implica que é muito difícil detectar spins individuais. Mas conforme já foi dito, este problema pode ser resolvido pela detecção de um conjunto de spins identicamente preparados. Isto é possível em muitos casos.

O processamento da informação quântica necessita que se controle um número grande de q-bits. Para esses múltiplos q-bits que são mapeados nos spins nucleares utiliza-se o termo registro quântico. A implementação de operações lógicas sobre os registros quânticos se dá por meio da utilização de interações entre os spins e da manipulação deles individualmente. A idéia é que essas interações possam ser “ligadas” e “desligadas” convenientemente. Isso está relacionado principalmente à escolha de um sistema molecular apropriado, e a partir daí, da elaboração de uma sequência de pulsos de radiofrequência apropriada para a implementação de algoritmos quânticos.

Cabe ainda mencionar que pode-se utilizar spins nucleares com  $I > 1/2$  para representar registros quânticos<sup>1</sup>. Uma maneira de fazer isso é escolher um núcleo que tenha  $2^n$  níveis de energia, representando assim um sistema de  $n$  q-bits. Como exemplo, um núcleo com spin  $I = 3/2$  pode representar um sistema de dois q-bits.

### 3.1.1 Inicialização dos registros quânticos

Como foi dito anteriormente, os spins nucleares precisam ser preparados identicamente, pois o acoplamento fraco de cada um deles com o ambiente torna difícil a detecção destes individualmente. Além disso, o sinal mensurável de RMN será a soma das contribuições de cada um destes spins nucleares.

Normalmente, essa preparação será obtida como consequência do equilíbrio termodinâmico entre os spins nucleares e o ambiente externo. Isso corresponde ao *estado de equilíbrio*, que pode ser escrito em termos da seguinte matriz densidade:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\mathcal{H}/k_B T}, \quad (3.1)$$

onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano que descreve as interações presentes no sistema e  $k_B T$  é a energia térmica. Este não é um estado puro, e além disso, a função de partição  $\mathcal{Z}$  normaliza o estado. Isto acarreta um problema, como será discutido mais adiante.

Um estado misturado não deveria ser um estado inicial para um registro quântico que evoluirá de acordo com um determinado algoritmo quântico. Por exemplo, um estado inicial para um registro quântico no caso puro poderia ser  $|00\dots 0\rangle$ . Todavia, algo similar ao estado puro pode ser obtido a partir de um estado misturado. Para ver isto, considere a seguinte matriz densidade genérica, de equilíbrio, de dois q-bits:

$$\rho_0 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d \end{bmatrix}$$

tal que  $a+b+c+d = 1$ . Através de operações que permutem adequadamente os elementos da diagonal principal da matriz densidade (no caso, para dois q-bits, são necessárias somente duas operações de permutação), pode-se encontrar a seguinte matriz densidade,

<sup>1</sup>Será utilizado a convenção  $\hbar = 1$  de agora em diante.

obtida pela soma da matriz  $\rho_0$  e as duas resultantes das permutações:

$$\rho_s = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 3a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b+c+d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c+d+b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d+b+c \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 3a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-a \end{bmatrix}$$

onde o fator  $1/3$  foi introduzido para normalizar a matriz densidade  $\rho_s$ . Ou seja, a partir dessa manipulação da matriz densidade  $\rho_0$ , pode-se diferenciar uma população e deixar as outras três equilibradas, ou com o mesmo valor. Utilizando a notação de informação quântica, a matriz densidade  $\rho_s$  pode ser escrita assim

$$\rho_s = \frac{(1-a)}{3} \mathbf{1} + \frac{(4a-1)}{3} |00\rangle\langle 00|.$$

Desta forma, o primeiro termo representa uma matriz densidade com todas as populações idênticas ( $\mathbf{1}$  é a matriz identidade), e o segundo termo representa somente o excesso na população referente ao nível de energia rotulado por  $|00\rangle$ .

Uma particularidade de  $\rho_s$  é a sua dinâmica quântica. Suponha um algoritmo quântico projetado através da aplicação da operação unitária  $U$  sobre o estado inicial  $|00\rangle$  do registro quântico. O estado final seria simplesmente  $|\psi\rangle = U|00\rangle$ . Agora, no caso de  $\rho_s$ , o algoritmo quântico produziria como estado final a matriz densidade  $U\rho_s U^\dagger$ , que por sua vez seria

$$\rho_\psi = \frac{(1-a)}{3} \mathbf{1} + \frac{(4a-1)}{3} |\psi\rangle\langle\psi|.$$

Como a identidade não sofre a ação do operador unitário ( $UU^\dagger = \mathbf{1}$ ), somente termo que representa o excesso de população evolui. Assim, se existir uma forma de medir o excesso de população, existe uma forma de utilizar estado misturado  $\rho_\psi$  para *simular* o que seria a aplicação do algoritmo quântico sobre o estado puro  $|00\rangle$ . Conforme será mostrado mais adiante, é exatamente isto o que a RMN faz.

### 3.1.2 Controle coerente

Cinquenta anos de desenvolvimento tecnológico da RMN tornaram o controle quântico por essa técnica possível. A seguir, será apresentado como tal controle pode ser obtido sobre os spins nucleares através da aplicação de campos magnéticos macroscópicos, como descrito pela mecânica quântica, e portanto, muito útil para as implementações de algoritmos quânticos.

O *Campo magnético estático* é o campo principal quando se fala em ressonância magnética nuclear. É desejável que ele seja o mais uniforme e homogêneo possível, pois é ele que determinará a frequência de ressonância, juntamente com a espécie nuclear que será observada. Matematicamente ele será escrito como

$$\mathbf{B}_0(t) = B_0 \hat{\mathbf{z}}, \quad (3.2)$$

onde não há dependência temporal, e é convencionalmente utilizado  $\hat{\mathbf{z}}$  como sendo a direção em que o campo está sendo aplicado sobre a amostra ( $B_0$  sendo um número positivo). Associado a este campo, pode-se escrever o seguinte hamiltoniano para o spin nuclear  $\mathbf{I}$  sob a ação deste campo,

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma B_0 I_z. \quad (3.3)$$

onde  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  é a frequência associada a diferença entre níveis de energia cujos autovalores,  $m$  e  $m'$  de  $I_z$ , satisfaçam  $|m' - m| = 1$ . Essa é a chamada *frequência de Larmor*, que representa a precessão da magnetização nuclear em torno do campo  $\mathbf{B}_0$ , e a interação descrita por este hamiltoniano é chamada de *interação Zeeman nuclear*.

A excitação dos spins nucleares é feita por um campo magnético dependente do tempo que deve ser disposto transversalmente à  $\mathbf{B}_0$ . A descrição matemática é um campo magnético da seguinte forma (girando no sentido horário):

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1(t) \{ \cos[\omega t + \phi(t)] \hat{\mathbf{x}} - \text{sen}[\omega t + \phi(t)] \hat{\mathbf{y}} \}, \quad (3.4)$$

que é monocromático (frequência  $\nu = \omega / 2\pi$ ), com amplitude ( $B_1$ ) e fase ( $\phi$ ) dependentes do tempo. Chama-se de condição de ressonância a condição  $\omega = \gamma B_0$ , ou seja, a excitação é feita em ressonância com a frequência de Larmor do sistema: núcleo (caracterizado por  $\gamma$ ) mais o campo principal (caracterizado por  $B_0$ ). Como normalmente a frequência de Larmor é da ordem de MHz, que é a mesma ordem da frequência das ondas de rádio, o campo magnético nestas condições é chamado de campo de radiofrequência (RF). De modo similar ao campo estático, pode-se escrever o hamiltoniano para o efeito deste campo de RF sobre  $\mathbf{I}$ :

$$\mathcal{H}_{RF} = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_1 = -\gamma B_1(t) \{ \cos[\omega t + \phi(t)] I_x - \text{sen}[\omega t + \phi(t)] I_y \}. \quad (3.5)$$

Normalmente são aplicado durante um intervalo curto de tempo, e por isso, utiliza-se o termo *pulsos* para tais campos de RF, e  $\gamma B_1 / 2\pi = \omega_1 / 2\pi$  é a *frequência de nutação*.

Sob o efeito desses campos, a matriz densidade evoluirá no tempo<sup>2</sup>. A descrição da evolução pode ser feita pela conhecida **equação de Liouville-von Neumann** [4, 47]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i} [\mathcal{H}, \rho], \quad (3.6)$$

onde  $[\mathcal{H}, \rho] = \mathcal{H}\rho - \rho\mathcal{H}$ . Para analisar as soluções desta equação, o hamiltoniano  $\mathcal{H}$  deve ter sua dependência temporal fornecida. Considere as seguintes condições para ele:

1.  $\mathcal{H}$  independente do tempo:

Nesta situação, a solução pode ser escrita em termos de operadores unitários da seguinte forma:

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)} \rho(t_0) e^{i\mathcal{H}(t-t_0)}, \quad (3.7)$$

onde  $\rho(t_0)$  é a matriz densidade inicial no instante de tempo  $t_0$ . Este caso pode ser aplicado para a interação Zeeman descrita pela equação 3.3, que por sua vez fornece os seguintes elementos da matriz densidade na base dos autoestados de  $I_z$ :

$$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}(t_0) e^{-i\gamma B_0(n-m)(t-t_0)}$$

que representam oscilações para autovalores distintos ( $n \neq m$ ).

2.  $\mathcal{H}$  dependente do tempo:

Nesta situação, é interessante fazer uma transformação sobre a matriz densidade, algo equivalente ao referencial girante do modelo vetorial para o spin, que é conhecido como a *representação de interação*. Para isso, considere o hamiltoniano  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , onde  $\mathcal{H}_1$  é independente do tempo. Logo, a dependência temporal de  $\mathcal{H}$  está em  $\mathcal{H}_2$  (que pode ser visto como um termo perturbativo). Considere a seguinte transformação para um operador qualquer  $A$  (hermitiano  $A^\dagger = A$ ):

$$A^{(1)} = e^{i\mathcal{H}_1(t-t_0)} A e^{-i\mathcal{H}_1(t-t_0)}. \quad (3.8)$$

Segue daí que a variação temporal da matriz densidade, sob esta transformação 3.8, fica da seguinte forma (para simplificar a notação, considere  $t_0 = 0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^{(1)}}{dt} &= \frac{d(e^{i\mathcal{H}_1 t})}{dt} \rho e^{-i\mathcal{H}_1 t} + e^{i\mathcal{H}_1 t} \left( \frac{d\rho}{dt} \right) e^{-i\mathcal{H}_1 t} + e^{i\mathcal{H}_1 t} \rho \frac{d(e^{-i\mathcal{H}_1 t})}{dt} \\ &= -\frac{1}{i} \mathcal{H}_1 e^{i\mathcal{H}_1 t} \rho e^{-i\mathcal{H}_1 t} + e^{i\mathcal{H}_1 t} \left( \frac{1}{i} [\mathcal{H}, \rho] \right) e^{-i\mathcal{H}_1 t} + \frac{1}{i} e^{i\mathcal{H}_1 t} \rho \mathcal{H}_1 e^{-i\mathcal{H}_1 t} \\ &= \frac{1}{i} \{ [\rho^{(1)}, \mathcal{H}_1] + [\mathcal{H}^{(1)}, \rho^{(1)}] \} = \frac{1}{i} \left\{ -[\mathcal{H}_1, \rho^{(1)}] + [\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2^{(1)}, \rho^{(1)}] \right\}. \end{aligned}$$

<sup>2</sup>Quando o que evolui no tempo é o estado quântico, diz-se estar na *representação de Schrödinger* da mecânica quântica.

Portanto, na representação de interação de  $\mathcal{H}_1$ , a matriz densidade é obtida como solução da seguinte equação

$$\frac{d\rho^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i} \left[ \mathcal{H}_2^{(1)}, \rho^{(1)} \right]. \quad (3.9)$$

Não parece que foi muito significativa esta transformação, pois o hamiltoniano  $\mathcal{H}_2$ , que apresentava a dependência temporal, ainda está presente na equação 3.9. Porém, o “truque” aqui é ajustar as frequências das oscilações que serão geradas tanto por  $\mathcal{H}_1$ , quanto por  $\mathcal{H}_2$  (caso seja um sistema periódico). Pode-se ver o caso para o seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\omega_0 \mathbf{I}_z - \omega_1 [\cos(\omega t) \mathbf{I}_x - \sin(\omega t) \mathbf{I}_y],$$

onde está presente o termo de interação Zeeman e uma perturbação periódica no tempo (equação 3.5 com  $\phi(t) = 0$ ). Para escrever a equação 3.9 neste caso, precisa-se encontrar o termo

$$\mathcal{H}^{(1)} = e^{i(\omega t)\mathbf{I}_z} \mathcal{H} e^{-i(\omega t)\mathbf{I}_z}.$$

Isto pode ser obtido por meio de rotações das componentes do operador de momento angular  $\mathbf{I}$  [52, 53], o que permite escrever

$$\frac{d\rho^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i} [-\Delta\omega \mathbf{I}_z - \omega_1 \mathbf{I}_x, \rho^{(1)}], \quad (3.10)$$

onde  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$  é o desvio da frequência (frequência de *offset*) que, quando ajustado na condição de ressonância  $\omega \approx \omega_0$ , permite que a matriz densidade  $\rho^{(1)}$  evolua sob a ação somente da componente  $\mathbf{I}_x$ , que como é ortogonal a  $\mathbf{I}_z$ , excitará o sistema gerando assim as coerências na matriz densidade. Ou seja,<sup>3</sup>

$$\rho^{(1)}(t) = e^{i\omega_1 \mathbf{I}_x(t-t_0)} \rho^{(1)}(t_0) e^{-i\omega_1 \mathbf{I}_x(t-t_0)}, \quad (3.11)$$

é a solução na representação de interação. Mas, por outro lado, pode ser necessário encontrar a solução na outra representação (de Schrödinger), onde não há nenhuma transformação aplicada. Isto é obtido na seguinte matriz densidade

$$\rho(t) = e^{-i\omega(t-t_0)\mathbf{I}_z} e^{i\omega_1 \mathbf{I}_x(t-t_0)} e^{i\omega(t-t_0)\mathbf{I}_z} \rho(t_0) e^{-i\omega(t-t_0)\mathbf{I}_z} e^{-i\omega_1 \mathbf{I}_x(t-t_0)} e^{i\omega(t-t_0)\mathbf{I}_z}.$$

Cabe ainda dizer que com valores diferentes da fase  $\phi$  do campo de RF, a matriz densidade pode evoluir sob efeito de uma combinação de  $\mathbf{I}_x$  e  $\mathbf{I}_y$ .

---

<sup>3</sup>Deve-se notar que a solução é escrita como  $U\rho U^\dagger$  para  $U = e^{i\omega_1 \mathbf{I}_x(t-t_0)}$ , enquanto a transformação para a representação de interação é  $U^\dagger \rho U$ , para o seu respectivo operador unitário  $U = e^{-i(\omega t)\mathbf{I}_z}$ .

A partir da última expressão, pode-se antever a complicação quando mais de um pulso é aplicado. Por exemplo, pulsos que apresentam fases, amplitudes, e durações diferentes. Assim, será apresentado agora uma outra forma de descrever a evolução temporal dos spins nucleares sobre diferentes tipos de interações. Isto será feito utilizando a expansão perturbativa do operador de evolução temporal  $U(t, t_0)$ , que será responsável pela transformação

$$\rho(t_0) \rightarrow \rho(t) = U(t, t_0) \rho(t_0) U(t, t_0)^\dagger.$$

Este procedimento, de utilizar o operador  $U(t, t_0)$  de evolução temporal, cujo gerador é o hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , foi desenvolvido no contexto da teoria de perturbação dependente do tempo [52]. De maneira infinitesimal, pode-se escrever para o operador de evolução

$$U(t_0 + dt, t_0) = \mathbf{1} - i\mathcal{H}dt,$$

notando que no limite  $dt \rightarrow 0 \Rightarrow U(t_0 + dt, t_0) = \mathbf{1}$ . Já para o caso mais geral (tempo contínuo), pode-se escrever:

$$U(t, t_0) = \mathcal{T} \left\{ \exp \left[ \int_{t_0}^t dt' \frac{\mathcal{H}(t')}{i} \right] \right\}, \quad (3.12)$$

onde  $\mathcal{T}$  é o operador de ordenamento temporal (operador de Dyson). Esta expressão pode ser obtida por um processo iterativo para diferentes hamiltonianos  $\mathcal{H}(t')$  durante o intervalo de tempo entre  $t_0$  e  $t$ , e o operador de Dyson  $\mathcal{T}$  é responsável pela ordem em que esses hamiltonianos são aplicados neste mesmo intervalo de tempo, ordem essa definida a partir do menor valor de  $t'$  para o maior.

De fato, pelo o que foi dito acima, parece complicado usar essa tal expansão perturbativa de  $U(t, t_0)$ . Na verdade, usa-se um outro artifício matemático para o operador evolução temporal: a *expansão de Magnus* [53, 54]. Isto possibilita escrever o operador evolução temporal da equação 3.12 numa forma mais simples:

$$U(t, t_0) = \exp [i\Omega(t)],$$

que deve satisfazer  $U(t_0, t_0) = \mathbf{1} \Rightarrow \Omega(t) = 0$ , e daí, decorre a possibilidade de expandí-lo da seguinte maneira:

$$U(t, t_0) = \exp \left\{ -i(t - t_0) [\bar{H}^{(0)} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} \dots] \right\}, \quad (3.13)$$

cujos elementos da expansão são assim definidos

$$\bar{H}^{(0)} = \frac{1}{(t - t_0)} \int_{t_0}^t \mathcal{H}(t') dt' \quad (3.14)$$



$$\bar{H}^{(1)} = \frac{-i}{2(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' [\mathcal{H}(t'), \mathcal{H}(t'')] \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}^{(2)} = \frac{1}{6(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} dt''' \{ & [[\mathcal{H}(t'), \mathcal{H}(t'')], \mathcal{H}(t''')] + \\ & + [[\mathcal{H}(t'''), \mathcal{H}(t'')], \mathcal{H}(t')] \} \end{aligned} \quad (3.16)$$

etc. Este resultado será importante para o tratamento de experimentos de múltiplos pulsos mais adiante.

### 3.1.3 Sequências de múltiplos pulsos

Certos experimentos de RMN são compostos basicamente por pulsos que excitam todos os momentos magnéticos de uma determinada espécie nuclear, intercalados por intervalos de tempo sem nenhum pulso aplicado, ou seja, evoluções livres. E durante uma evolução livre o conjunto dos spins nucleares interagem entre si e com os outros graus de liberdade do ambiente. Essas interações tem origem tanto magnética quanto elétrica, e alguns dos mecanismos que serão apresentados aqui, usualmente para moléculas diamagnéticas [55], que são os elementos básicos da espectroscopia por RMN. Além disso, somente será discutida as interações *intramoleculares*, ou seja, que acontece dentro da mesma molécula. As interações *intermoleculares* serão discutidas mais tarde, pois tem relação com propriedades difusivas ligadas à relaxação.

A representação dessas interações pode ser feita como um acoplamento bilinear. Ou seja, os hamiltonianos podem ser escritos da forma:

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{A}}_m \cdot \mathbf{S}$$

para representar o acoplamento entre os spins  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$ , cujo exemplo é a interação dipolar magnética;

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{A}}_s \cdot \mathbf{B}$$

para representar o acoplamento entre o campo aplicado  $\mathbf{B}$  e o spin  $\mathbf{I}$ , cujo exemplo é o deslocamento anisotrópico da frequência de Larmor do spin nuclear (a interação Zeeman não é descrito por um acoplamento deste tipo); e

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{A}}_q \cdot \mathbf{I}$$

para representar uma espécie de mecanismo de autoacoplamento, cujo exemplo mais importante é a interação entre gradientes de campo elétrico com o momento de quadrupolo

do núcleo cujo spin  $I > 1/2$ . Algumas simplificações dessas expressões podem ajudar a entender o efeito destes mecanismos de interação sob o spin nuclear, e com esse conhecimento, pode-se obter daí mais uma forma de controle quântico. Aliás, estes mecanismos internos serão vitais para as implementações de algoritmos quânticos. Tais simplificações serão utilizadas aqui sem demonstração [47, 56, 57].

Repare que  $\overleftrightarrow{\mathcal{A}}$ , nos três casos acima, apresenta um caráter tensorial (diádica), que pode ser representado por uma matriz  $3 \times 3$ . Essa matriz de  $3^2$  parâmetros, sob a condição de ser uma matriz ortogonal com determinante  $+1$  (rotação própria), precisa somente de três parâmetros para caracterizá-la. Ou seja, existe um referencial onde a diádica  $\overleftrightarrow{\mathcal{A}}$  é diagonal com componentes  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$ , com a orientação dada pelos ângulos de Euler. Este referencial recebe o nome de *Sistema de Eixos Principais* (SEP), e será uma das simplificações citadas anteriormente.

Outra simplificação pode ser obtida se  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(S)} + \mathcal{H}^{(nS)}$ , onde  $[\mathcal{H}^{(S)}, \mathcal{H}_0] = 0$  com  $\mathcal{H}_0$  sendo a Hamiltoniana da equação 3.3. A Hamiltoniana  $\mathcal{H}^{(S)}$  que satisfaz essa relação de comutação com  $\mathcal{H}_0$  é chamada de *parte secular* de  $\mathcal{H}$ . Isso possibilita a utilização da representação de interação para se obter o operador de evolução unitária como solução da equação 3.9 (além de levantar uma possível degenerescência nos autovalores de  $\mathcal{H}_0$ ). Além disso, uma vez que  $\mathbf{B}_0$  defini uma direção especial, que é a direção  $z$  do referencial do laboratório, o hamiltoniano secular deve ser proporcional à componente  $\mathcal{A}_{zz}$  do tensor de acoplamento, que por sua vez pode ser escrita como [57]:

$$\mathcal{A}_{zz} = A_{iso} + A'_{zz} \left[ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \right],$$

onde  $\eta = (A'_{xx} - A'_{yy}) / A'_{zz}$  é o parâmetro de anisotropia ( $A'_{kk} = A_{kk} - A_{iso}$ ), enquanto  $A_{iso} = \frac{1}{3} (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$  é o parâmetro de isotropia, ambos escritos em termos das componentes de  $\mathcal{A}$  no SEP, que está orientado em relação a direção de  $\mathbf{B}_0$  pelos ângulos  $\theta$  (polar) e  $\phi$  (azimutal).

Abaixo, se encontram as interações internas, primeiramente as originadas por mecanismos elétricos, que são as interações de deslocamento químico, de quadrupolo elétrico e o acoplamento J. Em seguida a única de origem puramente magnética que é a interação dipolar.

### Interação de deslocamento químico

Representa a interação magnética indireta entre o campo magnético externo e os

spins nucleares, envolvendo os elétrons dos orbitais moleculares:

$$\mathcal{H}_\sigma = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{local} \quad (3.17)$$

onde  $\mathbf{B}_{local} = -\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0$  é o campo magnético local devido à distribuição de carga elétrica envolta do núcleo que se rearranja de modo a se opor ao campo estático  $\mathbf{B}_0$ .  $\overleftrightarrow{\sigma}$  que é o tensor de blindagem, pode fornecer informação sobre anisotropia ou não dessa distribuição eletrônica.

Quando se escreve o tensor de blindagem em relação ao referencial SEP, pode-se mostrar que o hamiltoniano (secular) para essa interação pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_\sigma = \omega_0 \left\{ \sigma_{iso} + \frac{\delta}{2} [(3 \cos^2(\theta) - 1) - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)] \right\} I_z, \quad (3.18)$$

onde  $\sigma_{iso}$ ,  $\delta$  e  $\eta$  são os parâmetros de isotropia, anisotropia e de assimetria, respectivamente, do deslocamento químico.  $\theta$  e  $\phi$  são dois ângulos de Euler que fornecem a orientação do referencial SEP.

### Interação quadrupolar

Representa as interações elétricas de núcleos cujo spin  $I > 1/2$  com gradientes de campos elétricos locais. Nesse caso, o momento de quadrupolo elétrico do núcleo interage com o gradiente de campo elétrico ( $\mathcal{V}_{ij} \equiv \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ , onde  $V(\mathbf{r})$  é o potencial elétrico) gerado pelo ambiente ao redor desse núcleo. Logo, pode-se escrever o hamiltoniano em termos das componentes do operador de momento angular de spin  $\mathbf{I}$  da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right] \mathcal{V}_{ij} \quad (3.19)$$

onde  $eQ$  denota o momento de quadrupolo do núcleo. Além disso, o tensor de gradiente de campo elétrico  $\mathcal{V}_{ij}$  é simétrico e de traço nulo (equação de Laplace).

Pode-se mostrar que a parte secular do hamiltoniano da interação quadrupolar escrito em relação ao referencial SEP, que diagonaliza o tensor  $\mathcal{V}_{ij}$ , fica da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{(Qe)(qe)}{8I(2I-1)} [(3 \cos^2(\theta) - 1) - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)] (3I_z^2 - \mathbf{I}^2), \quad (3.20)$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de assimetria e os dois ângulos de Euler  $\theta$  e  $\phi$  definem a orientação em relação ao SEP.

### Interação dipolar indireta ou acoplamento J

Representa uma interação dipolar entre os spins nucleares, através de elétrons que estão compartilhados pela mesma ligação química. O momento magnético de um núcleo “magnetiza” fracamente os elétrons moleculares, gerando um campo magnético que é percebido pelo momento magnético do segundo núcleo. Interações escalares são determinadas pela componente isotrópica dos tensores de acoplamento. Portanto, como o acoplamento J é escalar, somente para esta componente o hamiltoniano pode ser escrito assim:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (3.21)$$

onde  $J$  é a constante de acoplamento. Ainda é possível uma outra simplificação, no caso de acoplamento fraco [49], ficando assim a parte secular do hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J I_z S_z, \quad (3.22)$$

que é uma aproximação válida quando  $|2\pi J| \ll |\omega_I - \omega_S|$ , onde  $\omega_{I,S}$  são as frequências de Larmor dos spins  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$ .

### Interação dipolar magnética

Esta interação representa um acoplamento dipolo-dipolo direto, onde o momento de dipolo magnético de um núcleo adquire uma energia quando colocado em uma região aonde existe um campo associado ao momento dipolar de outro núcleo. Isto pode ser escrito assim:

$$\mathcal{H}_D = -\gamma_I \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_S(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

no qual o spin  $\mathbf{I}$  está sob efeito do campo magnético gerado pelo momento magnético associado ao spin  $\mathbf{S}$ , dado por

$$\mathbf{B}_S(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ -\frac{\gamma_S \mathbf{S}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}(\gamma_S \mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right].$$

Os dois spins nucleares  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$  estão separados por um vetor distância  $\mathbf{r}$ , cujo módulo é  $r$ . O hamiltoniano para essa situação pode ainda ser escrito de uma forma mais compacta:

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \left[ 3 \left( \mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \left( \mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} \right) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] \quad (3.24)$$

O procedimento usual para encontrar a parte secular da Hamiltoniana dipolar consiste em escrever o vetor  $\mathbf{r}$  em coordenadas esféricas, e da expansão dos produtos

internos, ficar com

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ I_z S_z - \frac{1}{2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right], \quad (3.25)$$

onde deve-se notar que este é o único acoplamento, dos aqui tratados, que apresenta outras componentes de spin diferentes de  $z$  na parte secular do hamiltoniano. E ainda, o ângulo  $\theta$  aqui é tomado em relação a direção  $z$  (a mesma de  $\mathbf{B}_0$ ), e o escalar  $r = \|\mathbf{r}\|$  representa a distância entre  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$ .

Depois desta discussão das interações internas, descreve-se agora a excitação determinados modos de coerência do conjunto de spins através de sequências de múltiplos pulsos. A *excitação seletiva* de transições que se deseja observar é algo muito importante em espectroscopia por RMN. Além disso, determinados efeitos causados por interações internas podem ser indesejáveis, o que pode ser corrigido com adequadas sequências de pulsos que podem ser obtidas com ou sem seletividade das transições.

Os *Pulsos não-seletivos* são aplicações de campos de RF relativamente intensos, com amplitude constante, e de curta duração. Eles promovem transições entre certos estados quânticos do sistema de spins neste intervalo de tempo, onde se considera curta duração quando comparado ao tempo (o inverso da constante de acoplamento) que as outras interações presentes na amostra levam para causar alterações significativas no estado do sistema [58]. Eles também podem ser chamados de *hard pulses* e normalmente são aplicados na condição de ressonância. Eles são representados por matrizes de rotação

$$R_\phi(\theta) = \exp(-i\theta I_\phi),$$

sendo geradas por  $\mathcal{H} = -\omega_1 (\cos \phi I_x - \sin \phi I_y)$  com  $\theta = \omega_1 \tau_p$  ( $\tau_p$  é o tempo de pulso), e que são aplicadas na matriz densidade da seguinte forma:  $\rho \rightarrow R_\phi(\theta) \rho R_\phi(\theta)^\dagger$ , onde  $\theta$  é o ângulo de rotação e  $\phi$  é a fase do pulso, e  $\rho$  deve estar na representação de interação do hamiltoniano Zeeman nuclear (equação 3.7).

Contudo, o caso de um sistema de dois spins  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$  merece alguma discussão. Quando o sistema é dito *homonuclear* (mesmo fator giromagnético) o pulso de RF é representado por um hamiltoniano que excitará ambos spins ao mesmo tempo. Ou seja,

$$R_\phi(\theta) = \exp[-i\theta (I_\phi + S_\phi)]$$

é a rotação que age sobre a matriz densidade com a mesma fase  $\phi$  e com o mesmo ângulo de rotação  $\theta$ . Por outro lado, quando o sistema é dito *heteronuclear* (fatores giro-

magnéticos diferentes) o pulso de RF deve excitar cada spin individualmente, selecionado pela frequência de ressonância do núcleo. Assim,

$$R_{\phi_I}(\theta_I) = \exp(-i\theta_I I_{\phi_I}) \quad \text{ou} \quad R_{\phi_S}(\theta_S) = \exp(-i\theta_S S_{\phi_S})$$

deve ser aplicado sobre a matriz densidade, alterando assim o estado do spin selecionado.

Como um exemplo, considere a matriz densidade equilíbrio, equação 3.1, para o caso em que a maior contribuição para  $\mathcal{H}$  é dada pela interação Zeeman. Assim,

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(\frac{\omega_0}{k_B T} I_z\right) \approx \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathbf{1} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\omega_0}{k_B T}\right) I_z, \quad (3.26)$$

é a chamada *aproximação de altas temperaturas* para o estado de equilíbrio, uma vez que  $\hbar\omega_0/k_B T \sim 10^{-5}$ . Como

$$R_\phi(\theta) \mathbf{1} R_\phi(\theta)^\dagger = R_\phi(\theta) R_\phi(\theta)^\dagger = \mathbf{1},$$

a rotação só atua sobre o operador  $I_z$ . Para spins isolados com  $I = 1/2$ , o efeito das rotações é como no caso de vetores: para  $\theta = \pi/2$  e  $\phi = 0$  (uma rotação de  $90^\circ$  na direção  $x$  sobre o vetor  $\mathbf{z}$ , porém, com sentido dado pela regra da mão esquerda<sup>4</sup>)

$$R_x(\pi/2) I_z R_x(\pi/2)^\dagger = I_y.$$

Já para o caso geral, deve-se calcular a expansão da exponencial do operador, e mais uma série de comutadores, o que torna o cálculo consideravelmente longo. Contudo, vários casos já foram calculados e tabelados [53], e também se pode calcular essas rotações numericamente através de programas computacionais.

Agora, considere a situação em que pulsos não-seletivos podem ser aplicados alternadamente com intervalos de tempo de evolução livre. Tal procedimento é bem comum em espectroscopia RMN.

Considere, por exemplo, que se deseja encontrar um operador de evolução temporal  $U$  tal que  $U(\tau) = \mathbf{1}$ , para um determinado intervalo de tempo  $\tau = t - t_0$ . A matriz densidade  $\rho$  não sofre nenhuma alteração sob a aplicação de  $U(\tau)$ . Ou então, da equação 3.13, isto significa que a soma dos hamiltonianos  $\bar{H}^{(k)}$  é zero. É possível mostrar que existem certas sequências de pulsos, ao se comparar o observável em  $t_0$  com aquele em  $\tau$ , conclui-se que o estado dos spins nucleares não se modificou neste intervalo de tempo. Na verdade, o estado do spin evolui no tempo (sob efeito de pulsos de RF e interações internas), mas a

<sup>4</sup>O sentido da precessão do spin é determinado pelo sinal de seu fator giromagnético  $\gamma$ , que quando considerado positivo, faz o sentido da precessão ser dada pela regra da mão esquerda.

Tabela 4: hamiltonianos internos na representação de interação do operador  $U_{RF}(t) = e^{-i\mathcal{H}_{RF}t}$ , constante em intervalos de tempo e com a condição  $U_{RF}(4\tau) = \mathbf{1}$ , definido para a sequência de pulsos CPMG:  $\tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - \tau$ , cuja a fase para os pulsos foi escolhida como  $+y$ . Três hamiltonianos internos são analisados: (I) proporcional a  $I_z$ ; (II) homonuclear ( $J_y = I_y + S_y$ ); e (III) heteronuclear secular (pulsando sobre  $\mathbf{I}$ ).

intervalos de tempo	$(\tilde{\mathcal{H}} = U_{RF}^\dagger \mathcal{H} U_{RF})$		
	I	II	III
$(0, \tau^-)$	$aI_z$	$a(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$	$aI_z S_z$
$\tau$	$-aI_z$	$a(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$	$-aI_z S_z$
$(\tau^+, 3\tau^-)$	$-aI_z$	$a(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$	$-aI_z S_z$
$3\tau$	$aI_z$	$a(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$	$aI_z S_z$
$(3\tau^+, 4\tau^-)$	$aI_z$	$a(3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$	$aI_z S_z$

observação referente a essa evolução em  $\tau$ , é equivalente ao valor que se observava em  $t_0$ . Encontrar esta adequada combinação de pulsos e evoluções livres durante o intervalo de tempo  $\tau$  é o objetivo do que ficou conhecido como a *teoria do hamiltoniano médio* [57, 59].

Como exemplo, considere a sequência de pulsos conhecida como CPMG<sup>5</sup>, muito utilizada para medir tempos de relaxação transversal. Ela é composta por dois pulsos de  $180^\circ$  e por três diferentes intervalos de tempo de evolução livre do sistema. A ordem dessa sequência é assim:  $\tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - \tau$ . Escolheu-se aqui para uma mesma fase para os pulsos que é  $+y$ . Como foi dito anteriormente, é necessário que a evolução unitária obtida ao final desta sequência (que é basicamente o tempo de evolução livre, pois os pulsos são muito curtos) seja exatamente a identidade, ou seja,  $U_{RF}(4\tau) = \mathbf{1}$ .

Considere que a evolução livre seja somente o hamiltoniano  $\mathcal{H}_z = aI_z$ . É necessário analisar cada um dos intervalos da sequência de pulsos CPMG. Considere o intervalo de tempo até instantes antes da aplicação do primeiro pulso de  $180^\circ$ , que será denotado como  $(0, \tau^-)$ . Durante este intervalo de tempo, o campo de RF está desligado ( $\mathcal{H}_{RF} = 0$ ). Portanto o hamiltoniano  $\tilde{\mathcal{H}}_z$  na representação de interação do campo de RF é simplesmente ele próprio:

$$\tilde{\mathcal{H}}_z = U_{RF}^\dagger \mathcal{H}_z U_{RF} = \mathcal{H}_z.$$

No próximo intervalo de tempo, o primeiro pulso não-seletivo de  $180^\circ$  com fase  $+y$  será aplicado, o que significa uma rotação da seguinte forma:  $U_{RF} = e^{-i\pi I_y}$ . Colocando o

<sup>5</sup>Acrônimo dos inventores / descobridores desta sequência de pulsos: *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*.

hamiltoniano, do intervalo de tempo anterior ao pulso, na representação do pulso de  $180^\circ$ :

$$\tilde{\mathcal{H}}_z = U_{RF}^\dagger \mathcal{H}_z U_{RF} = e^{i\pi I_y} (aI_z) e^{-i\pi I_y} = -aI_z.$$

Assim, fazendo isso para todos os intervalos da sequência CPMG (sempre lembrando de transformar o hamiltoniano do intervalo de tempo anterior para a representação de interação do pulso de RF), pode-se obter o que está apresentado na Tabela 4. Este caso de uma interação proporcional à  $I_z$  pode ser o caso quando existe um desvio químico, ou um *offset* de frequência, ou uma não-homogeneidade do campo estático  $\mathbf{B}_0$ . Na tabela também se encontram os efeitos da sequência CPMG para outros hamiltonianos internos (seculares) como o caso homonuclear e heteronuclear da interação dipolar. Destaca-se que o caso homonuclear é invariante sobre a sequência de pulsos CPMG.

Claro que é importante ainda citar as condições em que se pode aplicar a teoria do hamiltoniano médio. Como foi dito, no intervalo de tempo  $4\tau$  o operador de evolução temporal é a identidade, ou a partir da expansão de Magnus,

$$\bar{H}^{(0)} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} \dots = 0.$$

Isto pode ser garantido mostrando que cada um dos termos  $\bar{H}^{(k)}$  é nulo (lembrando que  $\mathcal{H}$  está na representação de interação do pulso do respectivo intervalo). Contudo, quanto maior o valor de  $k$  mais complicado fica o cálculo de cada uma destas contribuições. Existem determinadas sequências que podem anular mais termos de ordem superior [53, 60], melhorando assim a convergência da expansão (equação 3.13). Como exemplo,  $\bar{H}^{(0)}$  para o caso da sequência CPMG ficaria:

$$\bar{H}^{(0)} = \frac{1}{4\tau} \left[ \int_0^\tau \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' + \int_\tau^{3\tau} \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' + \int_{3\tau}^{4\tau} \tilde{\mathcal{H}}(t') dt' \right],$$

onde somente as evoluções livre contribuem para o cálculo [53, 60]. Se observar na tabela 4 os respectivos hamiltonianos para os intervalos de tempo, pode-se notar que o caso homonuclear é o único que não apresentará  $\bar{H}^{(0)} = 0$ , pois, esta interação é invariante sob a sequência CPMG. Assim, ao se observar o sinal de RMN estroboscopicamente em intervalos múltiplos inteiros de  $4\tau$ , e sob a aplicação de CPMG, a relaxação do sistema será obtida sem a atuação de interações proporcionais a  $I_z$  e interação dipolar heteronuclear.

Outro importante método de excitação dos estados de spins nucleares são os chamados *Pulsos Compostos* [61]. Estes fornecem, a partir da visualização geométrica do efeito de várias rotações sobre a magnetização, formas mais robustas, principalmente, para os pulsos de  $90^\circ$  e de inversão ( $180^\circ$ ). Isto significa que eles podem tolerar certas interações



enquanto estão sobre a ação do campo de RF. Contudo, podem se tornar trabalhosos para uma molécula com muitos spins sendo utilizados como q-bits. A sua implementação já foi demonstrada para o processamento da informação quântica por RMN [62–65].

Uma forma interessante de obter seletividade é através da utilização dos *Pulsos Modulados* [66]. Esta modulação pode ser em um dos parâmetros do pulso de RF, tais como amplitude, fase e frequência, ou mesmo todos eles ao mesmo tempo. Quanto a forma de tal modulação, pode-se utilizar curvas conhecidas como a gaussiana, e até mesmo curvas otimizadas por processos estocásticos. Aliás, uma destas formas de modulação otimizada se tornou muito importante para o processamento da informação quântica que é a técnica chamada de *SMP* (*Strongly Modulating Pulses*). Esta técnica será apresentada no próximo capítulo.

### 3.1.4 Inomogeneidade do campo magnético

A homogeneidade do campo  $\mathbf{B}_0$  pode ser modificada por meio de bobinas distribuídas envolta da amostra que em alguns casos podem ser moduladas e aplicadas na forma de pulsos (“ligar” e “desligar”). Os *gradientes de campo* pulsados fazem parte das sequências de pulsos, possibilitando que regiões diferentes da amostra tenham suas frequências de precessão modificadas durante o tempo em que tais gradientes são aplicados. Para representar a interação do gradiente [58], considere-o paralelo ao campo  $\mathbf{B}_0$ , produzindo a seguinte dependência espacial no hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_G = -\gamma \mathbf{I} \cdot [G(t)z \hat{\mathbf{z}}] = -\gamma G(t)z I_z, \quad (3.27)$$

onde  $G(t)$  é a intensidade do gradiente em unidades de campo magnético por comprimento. O efeito disto é a aleatoriedade das fases dos spins, e conseqüentemente, a destruição de quase todas as coerências da matriz densidade.

Pode-se verificar qual o efeito do gradiente de campo nesta situação. Suponha que a intensidade do gradiente seja constante. Assim, em contribuições infinitesimais de planos perpendiculares à direção  $z$ , a matriz densidade  $\rho$  pode ser escrita como

$$\rho = \frac{1}{z_F - z_I} \int_{z_I}^{z_F} dz \rho(z),$$

onde  $z_F$  e  $z_I$  são os limites da amostra na direção  $z$ . Pode-se utilizar estes gradientes para fazer a seleção de coerências específicas da matriz densidade [58].

Existem erros no controle quântico que são causados pelas inomogeneidades do campo

magnético. E como efeito disto, uma rotação de  $90^\circ$  pode não ter exatamente este ângulo, como também pode ser que em algumas regiões da amostra os spins não rodem este ângulo. O erro causado pela inhomogeneidade do campo pode ser dividido em duas contribuições [67]: uma chamada de erros *coerentes*, e uma outra chamada de erros *incoerentes*.

- **Erros coerentes:** Estes erros aparecem devido aos acoplamentos fortes entre spins de um sistema homonuclear durante a aplicação dos campos de RF, que podem estar associados a erros de *offset* de frequência, mas também podem surgir devido à inhomogeneidade do campo estático. São erros de natureza reversível, ou seja, podem ser cancelados por uma inversão temporal. Isto já foi demonstrado experimentalmente utilizando, por exemplo, pulsos compostos [62–64].
- **Erros incoerentes:** São aqueles que tem como causa o fato de que o conjunto de spins experimentam uma distribuição de operadores unitários de evolução temporal. Cada um destes spins evoluem individualmente de maneira coerente (unitária). Mas, a evolução temporal média obtida para o conjunto é um processo não-unitário. Isto é exatamente o que acontece durante a aplicação de um pulso devido a não-homogeneidade do campo de RF sobre a extensão da amostra [68]. Quando o campo de RF é aplicado sobre a amostra, o conjunto de spins experimentam uma distribuição de diferentes valores de amplitudes deste campo, e somente uma fração dos núcleos experimenta precisamente o valor nominal da amplitude.

## 3.2 Simulação quântica

A perspectiva de poder simular sistemas quânticos é bastante interessante. Principalmente quando se percebe como a resolução de uma equação de difusão, como Schrödinger, pode se tornar tão complicada. Esta equação, em termos da notação de Dirac, pode ser escrita assim:

$$i\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \mathcal{H}|\psi\rangle,$$

que para um hamiltoniano  $\mathcal{H}$  independente do tempo, tem a seguinte solução:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathcal{H}t}|\psi(0)\rangle.$$

Veja o caso para  $n$  q-bits que interagem entre si. O estado quântico do sistema  $|\psi\rangle$  tem  $2^n$  coeficientes, e logo,  $\mathcal{H}$  também é exponencialmente grande (além de ser normalmente uma matriz esparsa). Isto se torna bastante complicado para calcular numericamente.

Considere que o sistema de  $n$  q-bits tenha interações aos pares, e que cada um deles interagem com um campo externo, que é comum a todos os q-bits. Assim, pode-se escrever o seguinte:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^L H_k, \quad (3.28)$$

em que  $L = (n^2 + n)/2$ , que é polinomial no número de q-bits. Além disso,  $e^{-iH_k t}$  é mais fácil de calcular do que  $e^{-i\mathcal{H}t}$ , porque ele atua somente sobre subsistemas de dois q-bits. O problema aqui é que, em geral,  $[H_j, H_k] \neq 0$ , e logo,  $e^{-i\mathcal{H}t} \neq \prod_k e^{-iH_k t}$ .

Contudo, o seguinte teorema de aproximação assintótica, chamado de *Fórmula de Trotter*, é a solução para essa complicada situação, sendo portanto, a base da construção dos algoritmos de simulação de sistemas quânticos:

Sejam  $A$  e  $B$  operadores hermitianos. Segue-se que, para qualquer  $t$  real,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (e^{iAt/n} e^{iBt/n})^n = e^{i(A+B)t}. \quad (3.29)$$

Note que 3.29 é verdadeiro mesmo que  $A$  e  $B$  não comutem. A demonstração é simples e pode ser encontrada em [4]. E daí pode-se obter o seguinte *algoritmo de simulação quântica*, que pode ser visto como um fluxograma na figura 9.

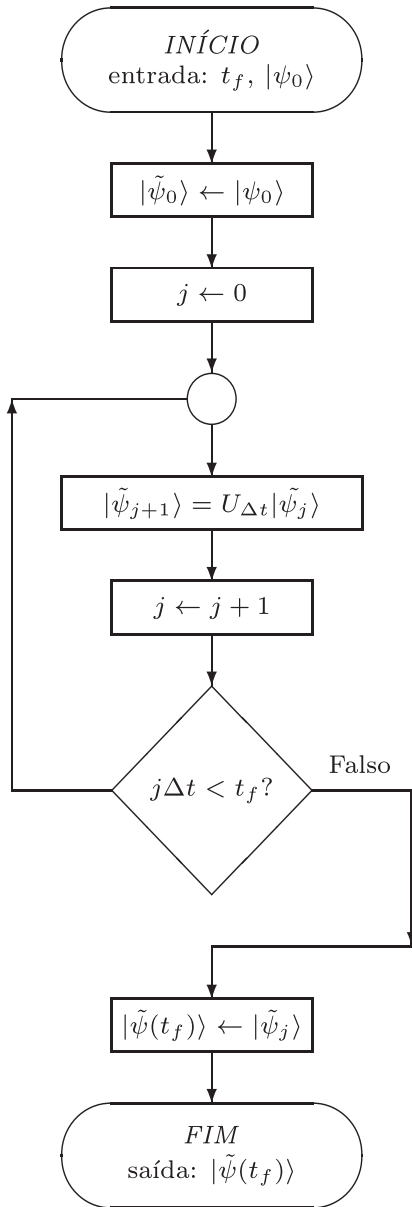
O algoritmo de simulação quântica inicia com um hamiltoniano do tipo da equação 3.28, além disso,  $|\psi_0\rangle$  é o estado do sistema em  $t = 0$ ,  $\delta$  é um número que representa uma precisão positiva não-nula, e  $t_f$  é um tempo (final) que representa a duração da evolução sob o hamiltoniano. O algoritmo deve produzir como saída o estado  $|\tilde{\psi}(t_f)\rangle$  tal que seja válida a seguinte condição:  $|\langle \tilde{\psi}(t_f) | e^{-i\mathcal{H}t_f} | \psi_0 \rangle|^2 \geq 1 - \delta$ . O procedimento começa com a escolha de uma representação tal que o estado  $|\tilde{\psi}\rangle$  de  $n = \text{poli}(\log N)$  q-bits aproxime o sistema, e os operadores  $e^{-iH_k \Delta t}$  tenham aproximações *eficientes* por circuitos quânticos. A aproximação está garantida pela fórmula de Trotter, mas na prática se usa essa fórmula até alguma ordem [4], por exemplo,

$$e^{i(A+B)\Delta t} = e^{iA\Delta t} e^{iB\Delta t} + O(\Delta t^2)$$

ou ainda

$$e^{i(A+B)\Delta t} = e^{iA\Delta t/2} e^{iB\Delta t} e^{iA\Delta t/2} + O(\Delta t^3),$$

e  $\Delta t$  deve ser tal que o erro esperado esteja para um inteiro  $j$  (valor máximo de iterações), de modo que  $t_f = j\Delta t$ . Cada iteração do algoritmo corresponde ao circuito quântico contruído para representar  $U_{\Delta t}$ .



O tempo de processamento é precisamente o tempo gasto pelas  $O(\text{poli}(1/\delta))$  operações.

O estado de saída  $|\tilde{\psi}(t_f)\rangle$  é tal que

$$|\langle \tilde{\psi}(t_f) | e^{-i\mathcal{H}t_f} | \psi_0 \rangle|^2 \geq 1 - \delta.$$

Figura 9: Fluxograma para o algoritmo de simulação quântica.

Uma simulação quântica feita de maneira eficiente é aquela em que o operador unitário  $U_{\Delta t}$  é obtido a partir de um conjunto polinomial de operações unitárias elementares. Tais operações elementares são o equivalente, em teoria de circuitos lógicos, ao chamado conjunto de *portas lógicas universais*. Pode-se representar uma evolução unitária qualquer a partir de quatro portas quânticas universais: três que atuam sobre um único q-bit, que são a porta NOT, a porta de Hadamard e a porta de fase T; e a última porta atua sobre dois q-bits chamada CNOT. A representação matricial e de circuito destas portas se encontra no apêndice B e alguns circuitos quânticos estão mostradas na figura 10, que serão discutidos a seguir.

Conforme já foi dito, é possível preparar estados a partir de uma mistura estatística,

que é o caso do conjunto de spins nucleares no seu estado de equilíbrio. E para isto, foi necessário fazer permutações sobre os elementos da diagonal da matriz densidade deste tal estado. Pode-se mostrar que estas operações de permutação podem ser escitas de maneira simples (eficiente), a partir de portas CNOT, conforme exibido na figura 10(a).

Para o estudo da descoerência é importante que se possa obter estados de superposição. A geração destes estados é bem simples e direta. A partir da aplicação da porta Hadamard no primeiro q-bit de um registro quântico inicializado, por exemplo, como  $|000\rangle$  gera a seguinte superposição:

$$H_{(1)}|000\rangle = (H|0\rangle)|00\rangle = \frac{(|0\rangle + |1\rangle)}{\sqrt{2}}|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |100\rangle).$$

Também é muito fácil, a partir deste estado, obter uma superposição emaranhada. Por exemplo, com a utilização de duas portas CNOT, ambas controladas pelo primeiro q-bit, mas cada uma atuando sobre somente um dos outros q-bits. Veja como isso pode ser representado, primeiro a CNOT que atua sobre o segundo q-bit

$$\text{CNOT}_{(1,2)} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |100\rangle) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |110\rangle),$$

que inverteu o segundo q-bit do registro quântico somente no vetor de estado aonde o primeiro q-bit tinha o valor 1; agora, aplicando a segunda CNOT sobre o terceiro q-bit:

$$\text{CNOT}_{(1,3)} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |110\rangle) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |111\rangle),$$

que também inverteu o seu respectivo q-bit. Este estado quântico final é um estado emaranhado, conhecido como o *estado GHZ* (veja na figura 10(b) a representação dessa operação em forma de circuito).

Aqui cabe destacar uma importante característica dos estados emaranhados obtidos a partir de estados pseudopuros (PPS). A dinâmica de um estado PPS corresponde a dinâmica do respectivo estado puro, e além disso, para um observável de traço nulo, o estado PPS carrega a mesma informação quântica que o estado puro. Contudo, foi demonstrado [69] que qualquer estado de mistura estatística de  $N$  q-bits em uma vizinhança *suficientemente pequena* de um estado de mistura estatística máxima (matriz densidade proporcional a identidade) é separável. E uma matriz densidade separável é também não-emaranhada. Além disso, estipulou-se quais os limites sobre as vizinhanças da identidade e a separabilidade dos estado. E nas condições normais de temperatura em que são feitos os experimentos de RMN e com o baixo número de q-bits acessíveis, estes limites mostraram que os estados pseudopuros sintetizados por RMN estão dentro do limite aonde as misturas

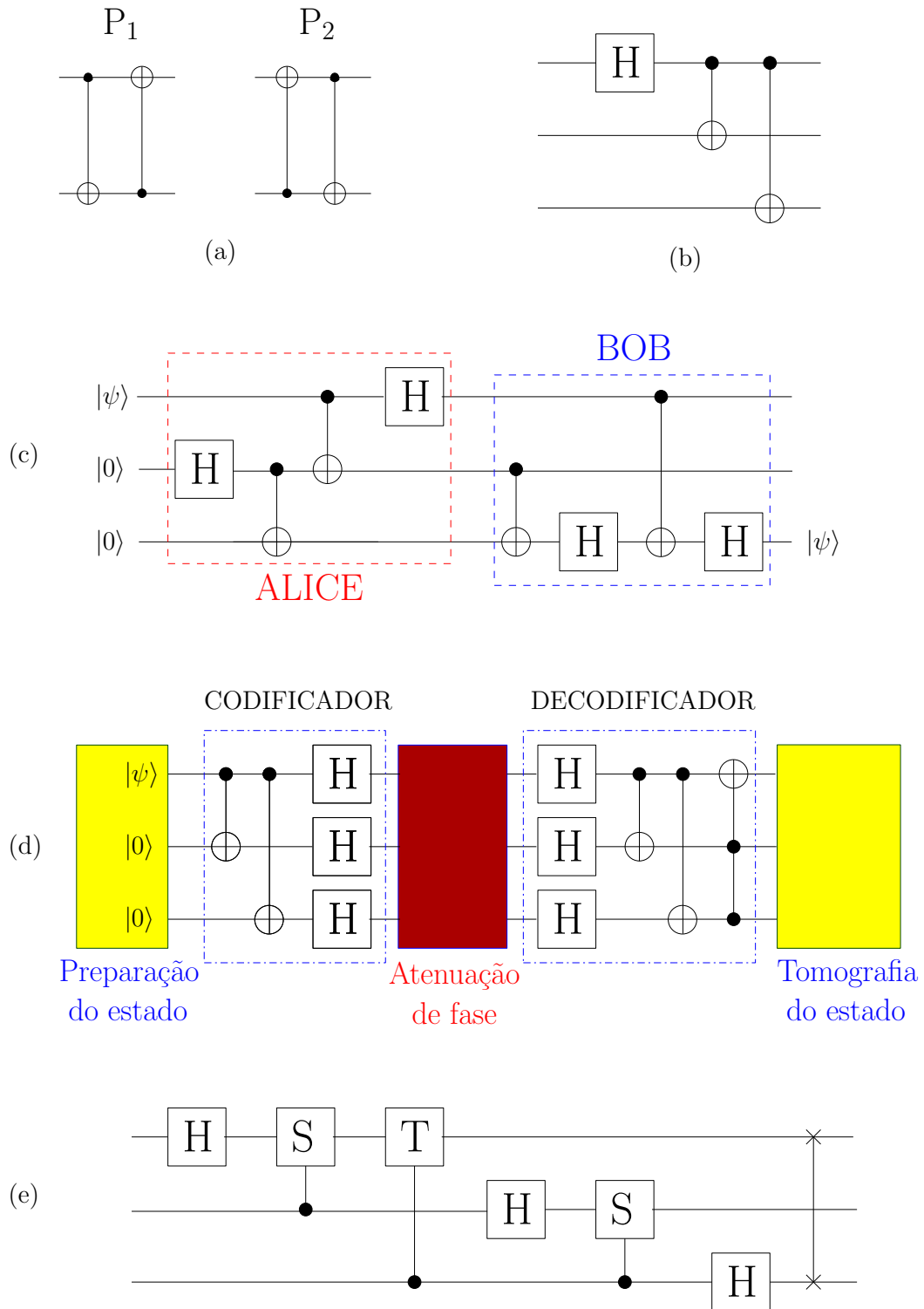


Figura 10: Representação em forma de circuitos quânticos de alguns processos quânticos unitário e não-unitários: (a) Operadores de permutação  $P_1$  e  $P_2$  utilizados para a criação de estados pseudopuros; (b) criação de um estado emaranhado GHZ; (c) Teleporte quântico com medidas na base de estados emaranhados (base de Bell);(d) Procedimento de correção quântica de erros para o caso da atenuação de fase; (e) Transformada quântica de Fourier. Sobre as portas quânticas básicas, consulte o apêndice A.

estatísticas são sempre separáveis [69]. Todavia, os limites se mostraram inconclusivos para mais de 13 q-bits, e assim, não se pôde afirmar se o estado pseudopuro neste caso é separável ou mesmo emaranhado.

Desta representação de circuitos quânticos muitas operações unitárias interessantes foram obtidas. Dentre os vários experimentos de RMN dedicados a informação quântica [50], abaixo serão destacadas alguns que estão, de certa forma, relacionadas com o assunto desta tese.

### **Protocolo de teleporte quântico**

Este protocolo foi apresentado em forma de circuito no capítulo anterior, aonde estava representado também as medidas que deveriam controlar a aplicação de determinadas operações sobre um dos três q-bits deste protocolo. Contudo, mostrou-se [70] que estas medidas poderiam ser substituídas por um conjunto de portas (com o circuito permanecendo eficiente) que tornavam a medida mais simples (veja o circuito na figura 10(c)).

A amostra (líquida) utilizada na implementação experimental em RMN do protocolo [7] foi o tricloroetileno, que apresenta dois carbonos  $^{13}\text{C}$  e um hidrogênio  $^1\text{H}$ . Portanto, trata-se da combinação de um sistema homonuclear com heteronuclear. A etapa que se destacou nesta implementação foi o equivalente, neste sistema, às medidas quânticas. Nessa etapa do experimento, a descoerência natural dos átomos de carbono (uma atenuação de fase) diagonalizou o estado na base computacional  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ . Isso seria a representação de uma medida projetiva [4]. Assim, destacou-se que o processo de descoerência é indistinguível da medida na base computacional para os carbonos acoplados com o ambiente. Não houve a observação direta dessa medida, mas o estado do núcleo selecionado pelo processo de descoerência contém o resultado da medida.

### **Protocolo de correção de erros**

Este protocolo foi sugerido como uma demonstração da preservação do estado quântico sobre o efeito de um código para correção de erro de um canal de atenuação de fase para três q-bits [71]. Este código, escrito em forma de circuito na figura 10(d), foi projetado para compensar até primeira ordem para pequenas flutuações aleatórias de fase.

A implementação em RMN foi realizada para dois tipos de amostra (líquida) [72]: a alanina, uma molécula com três carbonos  $^{13}\text{C}$  (um sistema homonuclear), sujeita a erros de fase induzidos por difusão através da aplicação de pulsos de gradiente de campo magnético, pode ser utilizada para se observar a correção de erros de primeira ordem através de um análise precisa do decaimento de um dado estado de entrada. A segunda

amostra foi o tricloroetileno, onde esta molécula foi sujeitada a seu natural mecanismo de descoerência. O procedimento de correção neste caso foi o procedimento completo (a porta Toffoli do final do circuito foi incluída), e demonstrou-se a esperada preservação do estado de entrada.

É importante salientar que a validação de um procedimento de correção de erros desenvolvido para estados de entrada puros, observada em RMN, demonstram que os códigos de correção de erros podem ser implementados, e que eles se comportam como o que era previsto. Porém, existe uma substancial perda de sinal associada com o uso de spins em sistema polarizados fracamente. Esta perda remove qualquer vantagem para a computação devida a correção dos erros, ao menos que o sistema seja polarizado suficientemente para permitir a geração de um estado quase puro em RMN. Ou seja, nesta implementação, os problemas encontrados para o processamento da informação quântica por RMN (estado misturado separável em temperatura ambiente) não são sanados com a utilização de códigos correção dos erros.

### Transformada de Fourier quântica

De vital importância para a mecânica quântica de espectro contínuo, a transformada de Fourier mereceu grande destaque em computação quântica por fazer parte essencial do chamado algoritmo de fatoração de Shor. Este se propõe a resolver o problema da fatoração, cuja complexidade computacional demandaria tempos exponenciais em computadores usuais. O algoritmo de Shor realiza a mesma tarefa em tempos polinomiais. Ele foi implementado por RMN em [73].

Mas aqui o interesse está na implementação por RMN da transformada de Fourier quântica [74], cujo circuito quântico pode ser visto na figura 10(e). A amostra (líquida) utilizada foi a alanina. Destaca-se nesta implementação, além da sequência de pulsos, a utilização do estado térmico (o estado de equilíbrio, equação 3.1) para a aferição da precisão obtida com a sequência de pulsos que implementa a transformada de Fourier quântica, uma vez que não há necessidade de aplicar nenhum pulso para preparar o estado de equilíbrio.

## 3.3 Aspectos experimentais de ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear de alta resolução é uma técnica de pulsos curtos ou longos, e intensos de RF. Esta técnica dominou o cenário da espectroscopia por RMN,



superando o método de onda contínua, que usava um campo de RF fraco de amplitude fixa. Além disso, os espectros eram obtidos ou mantendo-se a frequência fixa, enquanto lentamente varria-se a intensidade do campo magnético, ou vice-versa, de tal modo a conduzir os spins com diferentes deslocamentos químicos sequencialmente para a sua ressonância, registrando durante o tempo todo o sinal de RMN. Ainda, no método de onda contínua, era essencial que o tempo levado para varrer cada uma das linhas do espectro de RMN fosse longo se comparado ao tempo de relaxação longitudinal  $T_1$  e o de relaxação transversal  $T_2$ , para evitar sinais distorcidos que aparecem devido aos estados de spin fora do equilíbrio.

Uma breve descrição do espectrômetro de RMN pulsada pode ser feita analisando as suas partes essenciais que são: o magneto, o transmissor de RF, a sonda de RMN, o receptor de RF e o computador, conforme esquema mostrado na figura 11.

Para tornar possível a alta resolução no domínio da frequência do sinal da RMN, o *magneto* deve ser capaz de gerar um campo que seja de grande intensidade, homogêneo e estável. Existem três vantagens principais em usar um campo magnético tão intenso quanto possível: primeiro, ótima sensibilidade, uma vez que a intensidade do sinal de RMN aumenta com a separação entre os níveis de energia, que são determinados por (entre outros)  $B_0$ ; segundo, maximiza a separação de multipletos (por exemplo, as diferenças de deslocamento químico aumentam linearmente com  $B_0$ , enquanto os acoplamentos  $J$  são independentes deste campo, de tal maneira que alto campo reduz a sobreposição dos multipletos); e terceiro, minimiza efeitos de acoplamento forte (termos tipo *flip-flop*) [57].

Um campo excessivamente uniforme é também necessário para a melhor resolução possível; qualquer variação espacial no campo sentido pela amostra provoca o deslocamento, em frequência, das componentes daquela ressonância, e portanto, produz um alargamento daquela linha do espectro. Uma homogeneidade melhor que uma parte em  $10^9$  é almejada para se obter uma largura de linha de 1 Hz para um espectrômetro com um campo magnético estático de grande intensidade [?, 55]. Finalmente, o campo não pode desviar de seu valor mais do que uma parte em  $10^9$  durante a execução de um experimento de RMN, o qual pode levar algo entre poucos minutos até alguns dias.

Convencionalmente, os magnetos são especificados pela frequência de Larmor do núcleo de hidrogênio: por exemplo, 500 MHz é a precessão de  $^1\text{H}$  em um campo de intensidade de 11,4 Tesla. Estas altas intensidades de campo magnético são gerados tipicamente por uma bobina de liga de Nióbio-Antimônio (Nb-Sn) imerso em um banho de Hélio líquido. Este banho fica isolado por uma grande reservatório de Nitrogênio líquido

(na temperatura de 77 K).

Conforme foi dito, este sofisticado e exigente campo magnético é obtido através do projeto e construção de um solenóide com material supercondutor, mas este campo recebe a ajuda de outros elementos. Um deles são as chamadas bobinas de *shimming* que ficam colocadas ao redor da amostra, com uma geometria adequada para a geração de gradientes de campos magnéticos de várias formas, o qual cancela gradientes de campo gerados produzidos pelo solenóide supercondutor, bem como pela amostra em si. Outro elemento a favor da homogeneidade é obtido pela rotação da amostra. Como esta rotação conduz os spins através dos gradientes de campos residuais, o alargamento da linha associado aos tais gradientes pode ser consideravelmente reduzida.

Por fim, no caso de RMN com líquidos, a estabilidade desejada para o campo magnético é obtida pelo que ficou conhecido como o *locking* da frequência do campo. A intensidade do campo  $B_0$  é monitorada pela frequência RMN de um composto de referência, normalmente o sinal do  $^2\text{H}$  de um solvente deuterado, e qualquer variação deste sinal é usado para controlar a intensidade de campos magnéticos suplementares capazes de compensar o desvio no campo principal.

Os componentes mais importantes do *transmissor de RF* estão mostrados esquematicamente na figura 11. Um gerador de ondas produz uma voltagem contínua que oscila senoidalmente em uma frequência desejada. Esta saída é cortada em pulsos por uma chave (*switch*) que é aberta ou fechada por um gerador de pulso, o qual é controlado pelo computador do espectrômetro. Os pulsos são amplificados e enviados para a sonda de RMN.

A *sonda* contém a amostra e pode girar a mesma, ela acopla o campo de RF aos spins, e é sensível ao sinal de RMN proveniente da amostra. Ela fica localizada exatamente no centro da bobina supercondutora responsável pelo campo do magneto, e ao mesmo tempo, mantendo uma certa distância para que a amostra e a sonda possam permanecer na temperatura ambiente. A componente mais importante da sonda é uma bobina de fios ou de folha metálica colocada em volta da amostra, a qual recebe o pulso enviado pelo transmissor e aplicada na amostra. A corrente alternada na bobina gera um campo magnético com a mesma frequência e fase que aquela selecionada no transmissor. A precessão da magnetização nuclear excitada por este campo de RF induz na mesma bobina uma voltagem oscilante, que é o *Sinal de RMN*, o qual é enviado até o receptor.

No *receptor*, depois de ser pré-amplificado, o sinal de RMN é misturado com uma frequência de referência, normalmente a mesma que foi utilizada pelo pulso para excitar os

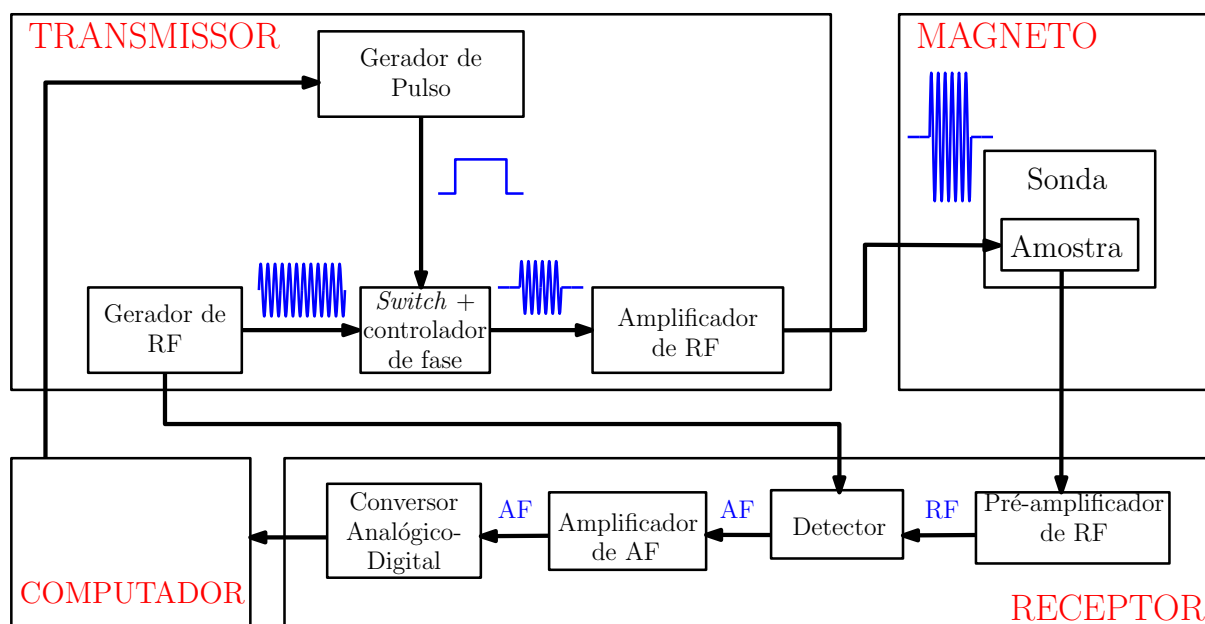


Figura 11: Esquema mostrando os elementos essenciais de um espectrômetro de RMN, adequado para trabalhar conjuntamente com a transformada de Fourier implementada no computador. Abreviações: RF é radiofrequência, e AF é frequência de áudio.

spin. Esta mistura subtrai a frequência de referência do sinal de RMN para produzir uma voltagem na frequência de áudio (alguns unidades até poucos kHz), o qual é amplificado novamente, para então ser digitalizado e processado pelo computador do espectrômetro.

O sinal de RMN ainda merece ser um pouco mais discutido. Independente da sequência de pulsos, o sinal de RMN detectado em fase e quadratura [55] pode ser escrito como

$$s(t) = \sum_l s_l(t), \quad (3.30)$$

que descreve a superposição de diferentes componentes, onde cada uma delas

$$s_l(t) = a_l \exp \{ (i\Omega_l - \lambda_l) t \}$$

é descrita por sua frequência  $\Omega_l$ , sua constante da taxa de atenuação  $\lambda_l$  e sua amplitude  $a_l = |a_l| \exp \{ i\phi_l \}$  ( $|a_l|$  é a intensidade e  $\phi_l$  a fase da componente do sinal). Este sinal apresenta um certo decaimento, e por isso utiliza-se o termo *FID* (*Free Induction Decay*) para o sinal de RMN.

O espectro de RMN é obtido pela transformação do FID para o domínio da frequência. Isto é feito utilizando-se a transformada de Fourier. Uma possível definição para a tal transformada é

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} s(t) \exp \{ -i\Omega t \} dt.$$

Chama-se  $S(\Omega)$  de *espectro*. Aplicando esta transformação para a equação 3.30, pode-se obter  $S(\Omega) = \sum_l S_l(\Omega)$ , onde cada componente é dada por

$$S(\Omega) = a_l \int_0^{\infty} \exp \{- [i (\Omega - \Omega_l) + \lambda_l] t\} dt,$$

que após a integração e a análise cuidadosa da antiderivada calculada nos limites de integração [55], fica da seguinte forma  $S_l(\Omega) = a_l \mathcal{L}(\Omega; \Omega_l, \lambda_l)$ , onde

$$\mathcal{L}(\Omega; \Omega_l, \lambda_l) = \frac{1}{\lambda_l + i (\Omega - \Omega_l)} \quad (3.31)$$

é a função *Lorentziana* complexa, cuja parte real é chamada de *Lorentziana de absorção* e a parte imaginária de *Lorentziana de dispersão*.

Pode-se melhorar a sensibilidade do espectro através do registro de  $M$  de sinais de RMN, e depois adicioná-los, para se fazer *médias* do sinal. A resposta idêntica do espectrômetro neste processo de média, será proporcional a  $M$ , enquanto um sinal ruidoso inevitável variando de maneira aleatória de um registro para o outro dos sinais, são mais lentos ficando proporcionais à  $M^{\frac{1}{2}}$ . Portanto, um melhoramento será verificado neste espectro obtido pela adição de vários FIDs, que será dado pela *relação sinal-ruído* dada por  $M/M^{\frac{1}{2}} = M^{\frac{1}{2}}$ .

Pode-se também nessa repetição de um mesmo experimento, alternar as fases dos pulsos para cada FID obtido. Isto é chamado de *ciclagem de fases*, que podem ser utilizados para selecionar sinais de RMN que tem certas propriedades de interesse, enquanto remove outros tipos de sinais. Por exemplo, pode-se selecionar sinais de um spin nuclear que está acoplado via interação escalar  $J$  com outros spins, enquanto se suprime sinais daqueles spins que não tem parceiros sobre tal interação. Além disso, a ciclagem de fases pode ser utilizada para limpar o sinal de RMN de sinais espúrios gerados por imperfeições nos dispositivos eletrônicos do espectrômetro.

### 3.3.1 Aspectos sobre os tipos de núcleos e amostras

Geralmente não se utiliza para o processamento da informação quântica amostras que apresentem trocas químicas, pois isto pode modificar as linhas espectrais. Mas, mesmo excluindo esta cinética química, as possibilidades de simetrias, arranjos moleculares e estruturas, são muito variadas. Assim, cabe ainda falar um pouco sobre as diferenças encontradas nos espectros de RMN para configurações químicas diversas, que aliais, são muito comuns e conhecidas em química orgânica e inorgânica, além da física da matéria

condensada.

### Experimentos homonuclear e heteronuclear

No caso homonuclear só é necessário um canal de RF, que sintonizando a frequência de Larmor do núcleo e com um pulso retangular de curta duração, excitará todas as transições possíveis para essa espécie nuclear dentro de sua janela espectral determinada, numa primeira aproximação, pela seus deslocamentos químicos, sempre em relação ao sinal de referência.

Para o caso heteronuclear, deve-se escolher uma das espécies nucleares que se quer observar, excetuando o caso em que o espectrômetro tenha múltiplos canais e uma sonda multiplamente sintonizável. Neste caso de um canal de RF, aquele que pulsa a espécie que se quer observar, recebe o nome de transmissor. Caso exista um outro canal, ele será utilizado para pulsar a outra espécie, e normalmente, para se observar o sinal proveniente do transmissor sem o efeito devido ao acoplamento entre as diferentes espécies nucleares. Por isso, o canal associado à espécie que não será observada recebe o nome de desacoplador.

### Desacoplamento

Quando homonuclear, sequências de múltiplos pulsos podem desacoplar diferentes spins de mesma espécie, separadas espectralmente por conta de suas vizinhanças químicas. Um exemplo é a sequência de pulsos chamada WAHUHA. Ela apresenta seis pulsos intercalados por intervalos de evolução livre, sendo capaz de anular a interação dipolar homonuclear no sentido da teoria do hamiltoniano médio [53, 59, 60].

Conforme já foi dito, o caso heteronuclear apresenta um canal de RF que fica sintonizado numa espécie nuclear que não será observada. Este desacoplamento é obtido por uma irradiação contínua, que faz com que a interação dipolar passe a ser um termo perturbativo na dinâmica, ou seja, a amplitude do campo de RF desacoplador é muito intenso. Isto ficou conhecido como *spin lock*.

### Transferência de polarização

Conhecida como polarização cruzada, o objetivo desta técnica é criar magnetização da espécie nuclear pouco abundante **S**, a partir da presença abundante do acoplamento dipolar entre esta e um outro núcleo **I**. A magnetização associado ao núcleo **I** (mais abundante) diminui por meio de uma troca com a magnetização de **S**.

Quando o caso for heteronuclear, as frequências de Larmor dos dois núcleos são diferentes. Suponha que  $\omega_I > \omega_S$ . O fato utilizado para transferir a polarização entre as espécies reside em encontrar um ajuste de frequências de suas respectivas precessões de Larmor com os respectivos referenciais que giram com um campo de RF para cada espécie (elas tem fatores giromagnéticos diferentes). E existindo a condição de ressonância entre este ajuste para as duas espécies ( $\gamma_I B_{efI} = \gamma_S B_{efS}$ ), pode-se mostrar que a transferência de polarização acontece quando:  $\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$ , onde  $B_{1I,S}$  é a amplitude do campo de RF para a respectiva espécie de fator giromagnético  $\gamma_{I,S}$ . Esta igualdade é chamada de *condição de Hartman-Hahn* [53, 60].

### Líquidos, Cristal líquido, sólidos

As condições para a observação da ressonância magnética nuclear pode depender de maneira significativa sobre o estado físico da matéria dentro do porta amostra. Amostras líquidas ou gasosas podem ter os acoplamentos entre os spins extinguidos de um certo grau decorrente de seus rápidos movimentos relativos. Já para amostras sólidas tal acoplamento pode complicar muito a observação do fenômeno de ressonância magnética nuclear, porém existem técnicas que podem ajudar nesse caso.

Em líquidos (isotrópicos) as mobilidades translacional e rotacional das moléculas ocorrem para todas as direções. Estes movimentos praticamente removem muitas das interações dos spins nucleares, conduzido a um espectro mais simples neste caso. Já em líquidos anisotrópicos (cristais líquidos), as moléculas adotam um configuração espacial não-isotrópica. Isto quer dizer que estas moléculas se arranjam em camadas, em outros casos como moedas empilhadas uma em cima da outra, ou ainda elas pode adotar um tipo de estrutura helicoidal livre. Apesar destas configurações espaciais, as moléculas ainda se encontram em movimento e com fluxos de substâncias devido à forças de fricção (viscosidade), o que distingue esses cristais líquidos de um sólido. Além disso, nos líquidos anisotrópicos as moléculas apresentam mobilidades translacional e rotacional que dependem da direção. Esta anisotropia de mobilidade conduz a um resultado médio incompleto das interações sobre os spins nucleares, tornando assim o seu espectro mais complicado que o dos líquidos isotrópicos.

Os sólidos podem ser moleculares e não-moleculares, cristais, vidros ou sólidos amorfos, ou seja, são enormes as variedades atômico / estruturais de tal estado físico da matéria. Mas os movimentos de átomos e moléculas são normalmente muito restri-

tos em sólidos. Contudo, pode existir movimentos localizados. Isto gera um espectro de RMN mais largo e mais complexo (chamados de *padrão de pó*) comparado com o caso das amostras líquidas.

Mas estes espectros complicados e mais largos podem ser transformados em espectros comparáveis aos de líquidos (em termos de reduzir a complexidade) por meio de técnicas específicas, desenvolvidas para a alta resolução em sólidos [60]: uma rotação externa sobre a amostra, orientada de modo que o eixo principal do SEP para a respectiva interação anisotrópica da amostra fique em um *ângulo mágico* em relação a direção do campo principal  $\mathbf{B}_0$ . Este ângulo corresponde a  $54,74^\circ$ .

## 4 Delineamento da relaxação de estados quânticos discretos

Para entender todo o processo da manipulação da informação quântica codificada nos estados quânticos de um spin nuclear e a sua evolução temporal até o estado de equilíbrio, são necessários várias considerações sobre o tipo de núcleo, em que tipo de molécula o núcleo se encontra, e qual o estado da matéria em que estas moléculas se apresentam. Neste capítulo, vamos desenvolver a noção de todo o processo a partir de modelos matemáticos.

No desenvolvimento a seguir, a seção 4.1 apresenta o caso de um spin  $I = \frac{3}{2}$  (comparado e utilizado como um sistema de 2 q-bits) manipulado por um campo magnético estático e um de RF, e como a interação interna mais relevante, a parte isotrópica da interação quadrupolar. Na seção 4.2 será apresentada a modelagem da relaxação por métodos de RMN e também de informação quântica. Por fim, na seção 4.3 será apresentado como se pode representar os estados quânticos discretos no espaço de fases, e verificar se é possível observar a descoerência neste cenário, ou seja, a transição quântico-clássico. Todavia, será mostrado que isto de fato não é possível, pelo menos sem uma adequada modificação na modelagem da relaxação.

### 4.1 Manipulando a informação quântica de um spin $I = \frac{3}{2}$

A motivação deste capítulo é a descrição do seguinte procedimento: iniciar o sistema de spins em um determinado estado quântico, deixá-lo evoluir livremente sob o efeito dos mecanismos de interação e relaxação ali presentes, e medir o estado de saída. Tal procedimento pode ser descrito da seguinte forma para um sistema de spins observados e manipulados por RMN:

1. Inicia-se pela preparação de um estado pseudopuro;



2. Deixa-se este estado evoluir sob os mecanismos de relaxação;
3. Observa-se o estado pós-relaxação através da tomografia de estado quântico;

O segundo item será deixado de lado, por enquanto, pois será necessário algum tipo de modelagem específica para a relaxação. Isto será feito na próxima seção.

Para analisar os outros itens, será considerado a modelagem do sistema de 2 q-bits com um núcleo isolado com spin  $I = \frac{3}{2}$ . Da mecânica quântica pode-se obter cada uma das componentes do spin  $\mathbf{I}$  na forma matricial [52]. Elas estão exibidas abaixo:

$$I_x = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad I_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 0 \\ i\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}} \\ 0 & 0 & i\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

$$I_z = \begin{bmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

onde as matrizes 4.1 são as componentes transversais e 4.2 é a componente longitudinal do momento angular de spin.

Para o controle, como aquele apresentado no capítulo anterior, dois campos magnéticos serão aplicados sobre, agora, um conjunto destes spins nucleares. O primeiro, um campo estático  $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{z}}$ , terá o hamiltoniano escrito como:

$$\mathcal{H}_0 = -\omega_0 I_z.$$

O segundo campo magnético será um campo girante, disposto transversalmente à  $\mathbf{B}_0$ , e que em função da amplitude  $\omega_1$ , fase  $\phi$  e frequência  $\omega$ , todos eles dependentes do tempo, ficando este campo da seguinte forma considerando a sua rotação no sentido horário:  $\mathbf{B}_1(t) = B_1 [\cos(\omega t + \phi) I_x - \text{sen}(\omega t + \phi) I_y]$ . Assim, o respectivo hamiltoniano, no referencial girante com a frequência  $\omega$ , fica [47]:

$$\mathcal{H}_1 = \omega_1(t) [\cos \phi(t) I_x - \text{sen} \phi(t) I_y].$$

Além destes campos, considere que individualmente cada spin experimenta um gradiente de campo elétrico que interage com o seu momento de quadrupolo elétrico, uma vez que

tais spins tem  $I > \frac{1}{2}$ . Considerando que esta interação seja isotrópica (em primeira ordem), o hamiltoniano para este caso fica:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{\omega_Q}{6} \left[ 3\mathbf{I}_z^2 - \frac{15}{4}\mathbf{1} \right].$$

Para ser preciso no controle dos estados dos spins serão necessárias algumas considerações sobre as intensidades de cada uma destas interações apresentadas. Aqui serão considerados apenas os casos em que  $\omega_0 \gg \omega_Q$ . Isto tornará possível que se considere as interações com o campo  $\mathbf{B}_1$  e com o gradiente de campo elétrico como termos perturbativos na dinâmica do estado relativo ao conjunto de spins.

Quando a evolução temporal é considerada como se o conjunto de spins estivessem isolados do ambiente externo, tal evolução é unitária. Ou seja, o operador evolução temporal associado ao hamiltoniano  $\mathcal{H}$  pode ser escrito como

$$U(t, t_0) = \exp \{ -i\mathcal{H}(t - t_0) \}.$$

O hamiltoniano neste caso escrito como  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_1 + \omega\mathbf{I}_z$ . Isto na representação de interação, ou seja, o hamiltoniano  $\omega\mathbf{I}_z$  representa o referencial que gira com frequência  $\omega/2\pi$ . Voltando para o referencial de laboratório a evolução unitária fica da seguinte forma:

$$U(\tau, \omega_1, \phi, \Delta\omega) = \exp \{ -i\Delta\omega\tau\mathbf{I}_z \} \exp \{ -i\mathcal{H}\tau \}, \quad (4.3)$$

onde  $\tau = t - t_0$  é o tempo de pulso e  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  é o desvio de frequência.

Da mecânica quântica sabe-se que o valor esperado de um observável  $O$ , para um dado estado quântico representado pela matriz densidade  $\rho$ , é escrito como:

$$\langle O \rangle = \text{Tr} \{ \rho O \}.$$

No caso do momento angular de spin  $\mathbf{I}$ , os observáveis de interesse são as suas componentes. Assim, defini-se o seguinte:

$$\langle \mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y \rangle = \text{Tr} \{ \rho (\mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y) \},$$

é a componente transversal (note que  $\mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y$  não é hermitiano), e

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{I}_z \},$$

é a componente longitudinal do momento angular de spin. O primeiro é proporcional à magnetização transversal (que no sentido da detecção em quadratura tem parte real e

imaginária), enquanto o segundo à magnetização longitudinal de um conjunto de dipolos magnéticos, cujo estado quântico do conjunto é dado por  $\rho$ .

Particularizando para o caso do spin  $I = \frac{3}{2}$ , e considerando as interações sobre ele como definidas anteriormente, pode-se inferir qual seria a assinatura espectral deste sistema. Para isto, suponha que um pulso de  $90^\circ$  com fase  $x$  tenha sido aplicado sobre a amostra, cujo estado inicial era a matriz densidade de equilíbrio (desvio proporcional à  $I_z$ ), conduzindo esta para uma matriz densidade cuja matriz de desvio fica proporcional à  $I_y$ . A partir desse momento, considere que a evolução temporal do estado dos spins seja somente aquela devida as interações internas, ou seja, neste caso a interação quadrupolar. Daí, pode-se escrever as seguintes expressões para os valores médios das componentes do momento angular de spin:

$$\langle I_x + iI_y \rangle = \text{Tr} \{ e^{-i\mathcal{H}_Q t} I_y e^{i\mathcal{H}_Q t} (I_x + iI_y) \},$$

para a componente transversal, e

$$\langle I_z \rangle = \text{Tr} \{ e^{-i\mathcal{H}_Q t} I_y e^{i\mathcal{H}_Q t} I_z \},$$

para a componente longitudinal.

O espectro é obtido pela transformada de Fourier da componente transversal. Mas antes disso, pode-se calcular analiticamente o valor esperado da componente transversal do spin, considerando a atuação da interação quadrupolar. O resultado é:

$$\langle I_x + iI_y \rangle = i \{ 3 \cos(\omega_Q t) + 2 \cos(0t) \},$$

que é um número imaginário puro. Para se obter um resultado real deve-se proceder com a mudança do observável, ou seja,

$$\langle iI_x + I_y \rangle = \{ 3 \cos(\omega_Q t) + 2 \cos(0t) \}.$$

Este é o significado de ciclagem de fases que foi dito no capítulo anterior. E lembrando que a detecção em um espectrômetro de RMN pode ser realizada em quadratura, o que possibilita a observação da parte real e imaginária do sinal (lorentziana de absorção e dispersão) [55].

A partir da aplicação da transformada de Fourier ao valor médio acima, a composição espectral corresponde a três linhas: duas centradas em  $-\omega_Q$  (transição  $|-\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ ) e  $+\omega_Q$  (transição  $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ ) com amplitudes  $3/4$ , e uma outra posicionada na frequência zero (transição  $|-\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle$ ) com amplitude 1.

### 4.1.1 Preparação de um estado PPS

Conforme foi mostrado no capítulo anterior, pode-se representar através de circuitos quânticos as evoluções unitárias equivalentes as transformações de permutação para q-bits, que são utilizadas para a geração de estados pseudopuros a partir de uma matriz densidade de equilíbrio. Ou seja,

$$P_1 = \text{CNOT}_{(2,1)} \text{CNOT}_{(1,2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

$$P_2 = \text{CNOT}_{(1,2)} \text{CNOT}_{(2,1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

são as permutações  $P_1$  e  $P_2$  escritas matricialmente. Deve-se notar que a ordem das matrizes é o contrário daquela do circuito. Por exemplo, em  $P_1$  o circuito começa com  $\text{CNOT}_{(1,2)}$  seguida por  $\text{CNOT}_{(2,1)}$ , da esquerda para a direita. Para a respectiva evolução unitária deve-se escrever ao contrário, da direita para a esquerda na ordem em que são aplicadas.

A partir destas matrizes, deve-se encontrar uma maneira de obtê-las através de aplicações de evoluções unitárias, com a qual se deseja obter o controle quântico. Utilizando rotações sobre q-bits, as portas controladas podem ser facilmente escritas:

$$\text{CNOT}_{(1,2)} = Z_{(1)} \bar{Z}_{(2)} X_{(2)} U(1/2J) Y_{(2)} \quad (4.6)$$

$$\text{CNOT}_{(2,1)} = H_{(12)} \text{CNOT}_{(1,2)} H_{(12)} = (X_{(12)}^2 Y_{(12)}) \text{CNOT}_{(1,2)} (X_{(12)}^2 Y_{(12)}) \quad (4.7)$$

onde as rotações, por exemplo,

$$\bar{Z} = R_{-z}(\pi/2)$$

são escritas em função de qual é o q-bit que sofre a rotação (o número 2 sobre as rotações signica o dobro do ângulo da mesma, ou então, aplicar duas vezes a mesma rotação). Isto é feito através das matrizes de Pauli, ou seja,

$$\bar{Z}_{(2)} = \exp \left\{ i \frac{\pi}{2} \left( \mathbf{1} \otimes \frac{1}{2} \sigma_z \right) \right\}.$$

Já a matriz

$$U(1/2J) = \exp \left\{ i2\pi J \left( \frac{1}{2J} \right) \left[ \frac{1}{2}\sigma_z \otimes \frac{1}{2}\sigma_z \right] \right\}$$

representa um intervalo de tempo onde ocorre a evolução livre atuando somente uma interação dipolar indireta (acoplamento  $J$ ) sobre os q-bits.

Mas este procedimento para a obtenção das portas controladas, que funciona muito bem para spins  $1/2$ , não serve para o spin nuclear  $I = 3/2$ , pois um pulso não-seletivo de fase  $x$  neste caso não pode representar tais rotações individuais sobre os q-bits (dois q-bits neste caso). Assim, torna-se imprescindível conseguir uma maneira de se obter o efeito de tais rotações.

Por outro lado, uma maneira particular de se preparar estados PPS foi conseguida utilizando pulsos seletivos em cada uma das transições para o  $I = \frac{3}{2}$  [75]. Como foi dito anteriormente sobre o espectro deste spin, somente as transições  $|-\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$  (pulso  $P^{01}$ ),  $|-\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle$  (pulso  $P^{12}$ ) e  $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$  (pulso  $P^{23}$ ) são permitidas, e portanto, observadas experimentalmente. Os pulsos seletivos são normalmente modulados em amplitude com forma gaussiana no tempo e com a frequência centrada na transição que se deseja excitar, e podem produzir um estado PPS através dos seguintes operadores:

$$U_1 = P_x^{23}(\pi/2) P_x^{12}(\pi/2)$$

$$U_2 = P_{-x}^{23}(\pi/2) P_x^{12}(\pi/2)$$

que aplicados na matriz densidade de desvio de equilíbrio, que é proporcional a  $I_z$ , produz:

$$\frac{1}{2} \left( U_1 \rho_{eq} U_1^\dagger + U_2 \rho_{eq} U_2^\dagger \right) = \frac{1}{4} (1 - \epsilon) \mathbf{1} + \epsilon |00\rangle\langle 00|.$$

Mas este processo não é interessante, pois os pulsos seletivos tem duração relativamente longa, comparado com o tempo dos pulsos não-seletivos, e isto não é vantajoso caso o sistema sofra perda de coerência significativa durante o intervalo de tempo gasto pelos pulsos.

A otimização de sequências de pulsos que implementam um determinado operador unitário é uma tarefa vital para o processamento de informação quântica. Isto é possível utilizando-se uma medida de quanto o operador unitário associado a sequência de pulsos ( $U_{otim}$ ) se aproxima do operador unitário desejado ( $U_{alvo}$ ). Tal medida é a *fidelidade*, assim definida [76]:

$$F = \text{Tr} \left\{ U_{alvo}^\dagger U_{otim} / N \right\}, \quad (4.8)$$

onde  $N$  é a dimensão dos operadores. Observe que quando os dois operadores são idênticos,

o operador produto da definição acima se torna a identidade ( $U_{alvo}^\dagger U_{otim} = \mathbf{1}$ ), e portanto a fidelidade alcança o valor limite que é 1.

Um método já bastante utilizado para otimizar as sequências de pulsos são os chamados *pulsos fortemente modulados* [51]. Neste método implementa-se transformações unitárias através da escolha adequada de pulsos numa sequência sucessivas destes, cuja amplitude, frequência e fase são dependentes do tempo, de tal modo que a transformação total para o sistema, obtida pela combinação da sequência de pulsos de RF mais as interações internas, resulte na operação alvo. Ainda, isto pode ser feito de tal maneira que pequenos desvios nos parâmetros experimentais não comprometem todo o processo.

No caso de um spin  $I = \frac{3}{2}$ , a sua evolução unitária é descrita pela equação 4.3. Suponha que será utilizado uma sequência de pulsos com  $k$  destas evoluções temporais, cada uma delas escrita como  $U_k(\tau_k, \omega_{1k}, \phi_k, \Delta\omega_k)$ . É conveniente decompor a parte relativa aos pulsos de RF da parte de interação interna. Escrevendo esta última como  $\Delta_k = \exp(-i\delta_k \mathcal{H}_Q)$ , onde  $\delta_k$  é um tempo de evolução livre do sistema. Assim, pode-se escrever a transformação completa da sequência de SMP (*Strongly Modulating Pulses*) como [51]:

$$U_{SMP} = \left[ \prod_{k=S}^1 \Delta_k(\delta_k) \cdot U_k(\tau_k, \omega_{1k}, \phi_k, \Delta\omega_k) \right] \cdot \Delta_0, \quad (4.9)$$

onde  $\Delta_0 = \exp(-i\delta_0 \mathcal{H}_Q)$  é um tempo de evolução livre inicial. Note que o produtório começa em  $k = S$ , onde  $S$  é o número de pulsos que compõe a sequência, indo até o primeiro índice, pois é nesta ordem que se aplica as várias evoluções temporais.

Otimizar um pulso deste tipo para uma dada operação  $U_{alvo}$  pode ser reduzido a um problema de busca numérica que determinará quais os conjuntos de parâmetros  $\{\tau_k, \omega_{1k}, \phi_k, \Delta\omega_k\}$  que maximizam a fidelidade, definida na equação 4.8. Como muitos algoritmos de busca são contruídos para minimizar uma função, pode ser mais fácil minimizar o desvio  $Q = |1 - \sqrt{F}|$ . Além disso, é importante limitar os parâmetros de controle dentro de uma faixa acessível experimentalmente para eles, o que pode ser facilmente obtido adicionando uma função de penalidade  $P$  ao fator de qualidade, de modo a obter:

$$Q = |1 - \sqrt{F}| + P(\{\tau_k, \omega_{1k}, \phi_k, \Delta\omega_k\}).$$

Esta função de penalidade funciona de maneira que, quando um dos parâmetros acessa um valor além do limite experimental, ela resulta em um valor alto, de modo a colocar o fator de qualidade acima do mínimo.

Um método utilizado para a busca numérica dos parâmetros de controle é o algoritmo

simplex de Nelder-Mead [77], e que foi utilizado na otimização de SMP em ressonância magnética nuclear em [76]. Isto já foi utilizado para a otimização de transformações  $P_1$  e  $P_2$  para gerar estados PPS, da base computacional e superposições destes, em um núcleo de spin  $I = \frac{3}{2}$  [58], a otimização da transformada de Fourier quântica no mesmo sistema [78], e a obtenção de estados PPS em um sistema de núcleo de spin  $I = \frac{7}{2}$  [79, 80].

Outro método bastante conhecido da comunidade de teoria de controle é uma técnica de otimização obtida quando existir a possibilidade de calcular o gradiente da fidelidade com relação aos parâmetros de controle. Isto implica numa possível convergência mais rápida da busca, pois, o gradiente dá a informação sobre máximos e mínimos da função, e assim pode-se acrescentar os parâmetros de controle numa direção adequada. E caso o mínimo que foi obtido na convergência não tenha uma fidelidade desejada, o algoritmo pode ser reiniciado com valores diferentes dos parâmetros de controle, ou pode-se estender para um número grande de segmentos até que a fidelidade desejada possa ser obtida. Este método ficou conhecido como GRAPE (*GRadient Ascent Pulse Engineering*) e foi demonstrado em RMN [81].

## 4.1.2 A tomografia de estado quântico

Em um capítulo anterior, a tomografia de estado quântico foi apresentada como uma tarefa importante para a identificação dos ruídos quânticos no sistema, no que ficou conhecido como a tomografia de processo quântico. Contudo, uma discussão sobre a implementação dessa tarefa se faz adequada.

Primeiramente, como resultado de três medidas das matrizes de Pauli

$$r_k = \langle \sigma_k \rangle = \text{Tr}(\rho \sigma_k),$$

que satisfazem a  $\text{Tr}(\sigma_k \sigma_l) = 2\delta_{kl}$ , pode-se reconstruir a matriz densidade  $\rho$  de um q-bit, a partir da seguinte expressão para a matriz densidade:

$$\rho = \frac{1}{2}\mathbf{1} + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^3 r_k \sigma_k.$$

Para o caso de dois q-bits, cada q-bit tem os seus respectivos observáveis,

$$r_{k1} = \langle \sigma_{k1} \rangle = \text{Tr}[\rho(\sigma_k \otimes \mathbf{1})] \quad \text{e} \quad r_{k2} = \langle \sigma_{k2} \rangle = \text{Tr}[\rho(\mathbf{1} \otimes \sigma_k)],$$

que são insuficientes para caracterizar a matriz densidade. Isto é fácil de perceber pois

são necessários 15 parâmetros para caracterizar completamente a matriz densidade de 2 q-bits (3 na diagonal e 12 fora), enquanto que os valores esperados  $r_{1k}$  e  $r_{2k}$  somam só 6 parâmetros.

Mas é possível obter a matriz densidade de uma outra forma: constrói-se um sistema de equações lineares do tipo  $\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$ , onde  $\mathbf{x}$  são os parâmetros suficientes para a caracterização da matriz densidade colocadas na forma de um vetor coluna (15 elementos), enquanto  $\mathbf{y}$  são os respectivos valores esperados associados aos operadores  $M_k$ . Estes são os (nove) operadores [82],

$$\begin{aligned} M_0 &= \mathbf{1}, & M_1 &= X_{(1)}, & M_2 &= Y_{(1)}, \\ M_3 &= X_{(2)}, & M_4 &= Y_{(2)}, & M_5 &= X_{(12)}, \\ M_6 &= X_{(1)}Y_{(2)}, & M_7 &= Y_{(1)}X_{(2)}, & M_8 &= Y_{(12)}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

cada um deles aplicado sobre a matriz densidade constroem a matriz  $A$ . Utilizando os valores esperados  $r_{x1}$ ,  $r_{y1}$ ,  $r_{x2}$  e  $r_{y2}$ , cada um operador  $M_k$  fica associado a estes da seguinte forma:

$$\begin{aligned} r_{x1} &= \text{Tr} \left\{ M_k \rho M_k^\dagger \sigma_{x1} \right\} \\ r_{y1} &= \text{Tr} \left\{ M_k \rho M_k^\dagger \sigma_{y1} \right\} \\ r_{x2} &= \text{Tr} \left\{ M_k \rho M_k^\dagger \sigma_{x2} \right\} \\ r_{y2} &= \text{Tr} \left\{ M_k \rho M_k^\dagger \sigma_{y2} \right\} \end{aligned}$$

para cada um dos nove operadores. Assim o vetor coluna  $\mathbf{y}$  tem 4 valores esperados para 9 operadores: 36 elementos. Além disso, os  $r_{kl}$ , por conta da operação de traço com os operadores  $\sigma_{kl}$ , são funções de dois elementos de matriz de  $\rho$ . O espectro obtido em RMN associa cada linha a uma determinada transição. Para cada  $r_{kl}$ , existem duas linhas (na verdade, uma componente absorptiva e outra dispersiva), para os respectivos elementos de matriz de  $\rho$ . Assim,  $\mathbf{y}$  passa a ter 72 elementos. A matriz  $A$  possui 72 linhas e 15 colunas, onde cada um dos seus elementos representam se um determinado elemento da matriz densidade está presente ou não naquela determinada linha espectral.

Uma vez feita a construção do sistema linear, pode-se mostrar que a tomografia de estado quântico pode ser obtida a partir do ajuste de mínimos quadrados deste sistema, pois existem um número muito maior de equações do que incógnitas, produzindo uma solução que fornece cada um dos elementos de matriz do estado quântico representado pela matriz densidade. O procedimento de modo mais detalhado pode ser encontrado



em [82]. Na figura 12, uma simulação dos espectros de um sistema com dois q-bits para um procedimento de tomografia.

Como já foi dito anteriormente, não se tem estas rotações sobre cada q-bit no spin  $I = \frac{3}{2}$ , e além disso, os observáveis deste spin diferem dos observáveis de q-bits individuais. Assim, uma outra forma de se obter a tomografia de estado quântico teve que ser desenvolvida. Neste caso, a tomografia de estado, assim como a preparação de estados PPS, pode ser realizada utilizando pulsos seletivos [10, 11, 75]. Fundamentalmente, um método específico de ciclagem de fases torna possível obter os elementos da diagonal da matriz densidade a partir das amplitudes do espectro. Já para obter os elementos fora da diagonal, são necessários alguns pulsos seletivos capazes de levar estes elementos para a diagonal principal.

Contudo, outro método foi proposto para esta tarefa de tomografar a matriz densidade. Este método faz uso de rotações globais, ou seja, pulsos não-seletivos de curta duração e com amplitude de campo de RF relativamente intensa [12]. O procedimento é uma seleção de coerência via média temporal. Ou seja, neste método a partir de médias espectrais produz-se espectros dependentes de ordens de coerências específicas da matriz densidade [58].

Seja  $S_{ij}(\phi_n, \alpha_n)$  a amplitude do espectro relativo a transição  $ij$  obtida por um pulso não-seletivo de fase  $\phi_n$ , com a fase do observável (receptor)  $\alpha_n$  e com um determinado ângulo de rotação. Destas amplitudes é possível obter um sistema linear, da mesma forma que os métodos anteriores, que quando resolvido fornece a matriz densidade completamente. Isto é conseguido escolhendo os valores adequados dos argumentos abaixo mostrados para os spin  $s_i$ :

$$\begin{aligned}\phi_n &= 2\pi n/N_p + \pi/2, \\ \alpha_n &= 2\pi n(m' - 1)/N_p, \\ N_p &\geq 1 + m' + 2 \sum_{i=1}^N s_i,\end{aligned}\tag{4.11}$$

onde se mantém o mesmo ângulo de rotação para os pulsos, e pode-se selecionar a ordem da coerência através da seguinte soma, que reflete um número  $N_p$  de experimentos:

$$\bar{S}_{ij}(m') = \frac{1}{N_p} \sum_{n=0}^{N_p-1} S_{ij}(\phi_n, \alpha_n).$$

Ou seja, para diferentes ordens das coerências  $m'$ , necessita-se de um número diferente de experimentos  $N_p$ . Aliás, no caso do spin  $I = \frac{3}{2}$ , a ciclagem de fases coincide com aquela

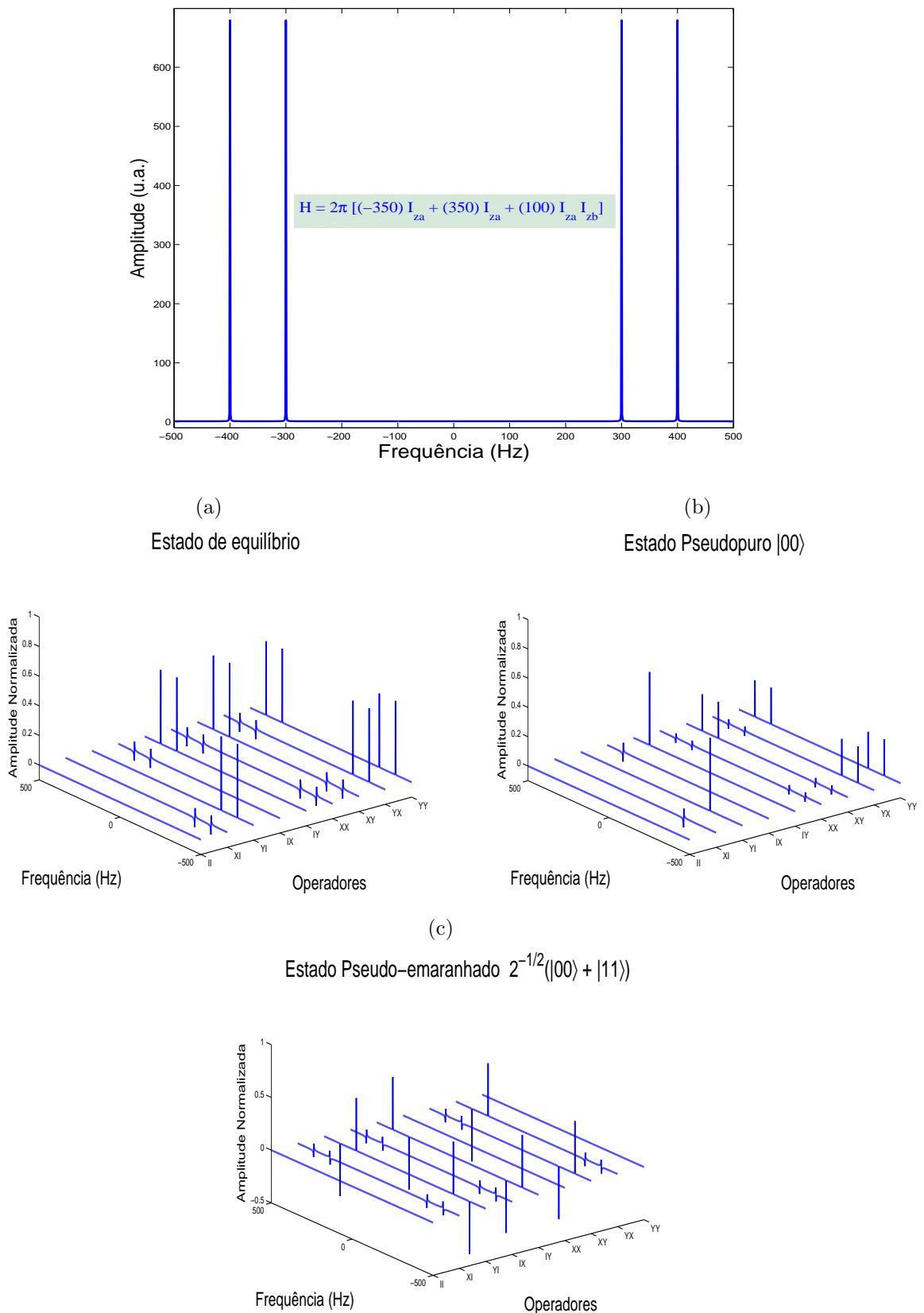


Figura 12: Simulação dos espectros para a tomografia de alguns estados de um sistema de dois q-bits. No primeiro gráfico tem-se o espectro de equilíbrio obtido a partir da aplicação de uma rotação de  $\pi/2$  nos dois q-bits. Em (a) os espectros para a tomografia do estado de equilíbrio, em (b) para o estado pseudopuro  $|00\rangle$ , e em (c) para o estado pseudo-emaranhado  $(|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$ , todos eles com as amplitudes normalizadas pela maior amplitude do espectro do primeiro gráfico e com a seguinte notação:  $IX = X_{(2)}$ .

do método de tomografia utilizando pulsos seletivos. Porém, o método de rotações globais pode ser utilizados para qualquer valor de spin e também para sistemas acoplados.

Enfim, a reconstrução é feita graças a descrição da matriz densidade em termos dos operadores tensoriais irredutíveis, assim como a obtenção dos valores dos parâmetros acima, e detalhes sobre o procedimento completo pode ser consultado em [58].

## 4.2 A relaxação dos spins nucleares e os bits quânticos

A relação entre spins  $I = \frac{1}{2}$  e q-bits já foi discutida na seção 3.1. Além disso, para valores maiores de spin, ainda pode-se representar q-bits em alguns casos ( $I = \frac{7}{2}$ , por exemplo). A seguir, será apresentado para q-bits, modelos de ruídos quânticos descrito em termos de operações quânticas, e para os spins, os modelos são as equações mestras de apelo fenomenológico. Em ambos os casos, a matriz densidade é a representação do estado quântico destes sistemas, e estes modelos apresentam a descoerência e a relaxação destes estados.

### 4.2.1 Matrizes densidades

Ao longo desta tese, *matriz densidade* está associada à representação do operador densidade  $\rho$  na base de autovetores do operador de momento angular de spin  $I_z$ . Portanto, aqui as matrizes densidades serão discutidas para sistemas quânticos cujas dimensões do espaço de Hilbert são finitas, e conseqüentemente, pode-se dizer que os estados quânticos desses sistemas são discretos.

Abaixo estão listadas alguns termos para as matrizes densidades, alguns já citados anteriormente, a fim de fixar algumas definições:

- **Matriz densidade reduzida**

Aparece quando consideramos a descrição do sistema quântico a partir de dois espaços de Hilbert (bipartido), um associado ao spin ( $\mathcal{H}_S$ ), e o outro associado ao ambiente<sup>1</sup> ( $\mathcal{H}_A$ ). Do espaço de Hilbert completo ( $\mathcal{H}_S \oplus \mathcal{H}_A$ ), cujo estado será representado por  $\rho_{SA}$ , pode-se obter a matriz densidade reduzida da forma [4]

$$\rho_{red} = \text{Tr}_A \{ \rho_{SA} \} \quad (4.12)$$

---

<sup>1</sup>O ambiente pode ser um spin 1/2 ou um sistema com muitos graus de liberdade.

onde  $\text{Tr}_{\mathcal{A}}$  representa o traço parcial sobre os graus de liberdade do ambiente. Assim, a matriz densidade reduzida apresenta a informação disponível sobre o sistema de spin.

- **Matriz densidade de equilíbrio**

Matriz densidade obtida da descrição estatística do conjunto de sistemas (núcleos) acoplados a um reservatório térmico (equilíbrio termodinâmico):

$$\rho_{EQ} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\text{Tr}\{e^{-\beta\mathcal{H}}\}}. \quad (4.13)$$

Quando se fala em aproximação de altas temperaturas, ou no truncamento do estado de equilíbrio para termos de operadores de um único spin, pode-se escrever

$$\rho_{AT} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\mathbf{1} - \frac{\beta}{\mathcal{Z}}\mathcal{H}, \quad (4.14)$$

onde a função de partição  $\mathcal{Z} = \text{Tr}\{e^{-\beta\mathcal{H}}\}$  é o fator de normalização e  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade.

Para citar um termo já utilizado no artigo de Auccaise *et al.* [3],  $\mathcal{H}/\mathcal{Z}$  é chamada de *matriz densidade reduzida* (no artigo,  $\rho_{\alpha\alpha'}$ ), e é essa matriz cujos elementos estão mapeados pelo formalismo de Redfield naquela referência.

- **Matriz densidade do desvio**

Essa é a matriz que aparece na aproximação de altas temperaturas (Eq.4.14), porém, definida da seguinte forma [50]

$$\rho_{\Delta} = -\frac{\beta}{\mathcal{Z}}\mathcal{H}. \quad (4.15)$$

Essa matriz, assim como a matriz densidade reduzida em [3], apresenta traço nulo, e portanto, *não pode representar um estado quântico*. Porém, toda informação que obtemos através de FID's e/ou espectros em RMN se deve a essa matriz de desvio, uma vez que os observáveis de RMN tem traço nulo.

- **Matriz densidade do estado pseudopuro**

Essa é a matriz que possibilita o processamento da informação quântica no contexto dos experimentos de RMN, do ponto de vista da medida<sup>2</sup> do estado quântico. Obtida por processos unitários e não-unitários realizados sobre a matriz densidade de

---

<sup>2</sup>Os operadores de medida não projetam, ou “colapsam” o estado quântico.

equilíbrio (Eq.4.13), essa matriz tem a seguinte expressão:

$$\rho_\epsilon = \frac{(1 - \epsilon)}{N} \mathbf{1} + \epsilon |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (4.16)$$

onde  $|\psi\rangle$  é um estado puro e  $\epsilon$  é (pode ser visto como) a fração de spins que se encontram no respectivo estado puro (também pode ser chamada de polarização). Uma interessante propriedade é que esse estado  $\rho_\epsilon$  é isomorfo ao estado puro  $|\psi\rangle$ , ou seja, uma transformação unitária sobre o estado pseudopuro é equivalente a mesma transformação realizada somente sobre o estado puro  $|\psi\rangle$ .

## 4.2.2 Representação de operador-soma

O formalismo apresentado a seguir é uma ferramenta genérica para se descrever a evolução de sistemas quânticos em diversas situações, incluindo mudança estocásticas de estados quânticos, assim como processos markovianos que descrevem mudanças aleatórias em estados clássicos. Neste caso, os estados quânticos descritos pela matriz densidade  $\rho$  se transformam como:

$$\rho' = \mathcal{E}(\rho),$$

onde o mapeamento  $\mathcal{E}$  é uma *operação quântica*, podendo ser uma transformação unitária ou não.

Com evoluções unitárias, que são adequadas quando o sistema quântico é dito fechado, e supondo-se normalmente que o sistema e o ambiente partam de um estado produto  $\rho_S \otimes \rho_A$ , pode-se obter uma dinâmica para um sistema quântico aberto. Ou seja, pode-se obter uma dinâmica que surja da interação entre o sistema de interesse e um ambiente. Assim, neste caso a matriz densidade adequada é a matriz densidade reduzida, que representa o estado quântico do sistema principal.

De outra forma, o efeito do mapeamento  $\mathcal{E}$  sobre o sistema quântico principal pode ser escrita por operadores do espaço de Hilbert deste mesmo sistema. Uma forma simples de se fazer isso é considerar  $|e_k\rangle$  como uma base ortonormal do espaço de estados (de número finito de dimensões) do ambiente, e  $\rho_A = |e_0\rangle\langle e_0|$  o seu estado inicial. Logo, a partir da evolução unitária  $U$  para o sistema mais o ambiente, pode-se escrever o seguinte para o mapeamento  $\mathcal{E}$ :

$$\mathcal{E}(\rho) = \sum_k \langle e_k| U (\rho \otimes |e_0\rangle\langle e_0|) U^\dagger |e_k\rangle \quad (4.17)$$

$$= \sum_k E_k \rho E_k^\dagger, \quad (4.18)$$

em que  $E_k \equiv \langle e_k | U | e_0 \rangle$  é um operador sobre o espaço de estados do sistema principal. Esta expressão final (equação 4.18) é conhecida como a *representação de operador-soma* da operação quântica  $\mathcal{E}$ , e os operadores  $\{E_k\}$  são chamados de *elementos de operação* da mesma operação quântica [4].

Simulando uma operação quântica pode-se testar várias propriedades e abordar diversas situações que podem ser complicadas do ponto de vista experimental. Isto pode ser conseguido para uma dada operação quântica que *preserva o traço* ( $\sum_k E_k^\dagger E_k = \mathbf{1}$ ), que pode ser ou uma evolução unitária ou uma medida projetiva, através da construção de um modelo físico para a operação quântica da seguinte maneira. Seja  $U$  uma evolução unitária que satisfaça:

$$E_k = \langle e_k | U | e_0 \rangle.$$

O operador  $U$  é convenientemente representado na forma de matriz por blocos

$$U = \begin{pmatrix} E_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ E_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ E_3 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ E_4 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

na base  $|e_k\rangle$ . Note que os elementos de operação  $E_k$  determinam somente a primeira coluna de blocos dessa matriz (aqui é conveniente que o primeiro rótulo dos estados corresponda ao ambiente, e o segundo ao sistema principal, ou seja,  $\rho_A \otimes \rho_S$ ). A determinação dos outros elementos da matriz é arbitrária; simplesmente os elementos devem ser tais que  $U$  seja unitária. Cabe ressaltar que através de portas quânticas universais pode-se escrever um circuito quântico para tal transformação unitária  $U$  [4].

Alguns exemplos de operações quânticas já foram apresentados em capítulos anteriores, como a atenuação de amplitude e fase, mas agora serão apresentados os seus respectivos elementos de operação. Outra importante operação quântica será apresentada, o chamado canal de despolarização. Todas serão apresentadas para um único q-bit.

A atenuação de amplitude pode ser representada na forma de operador-soma. A caracterização deste processo pode ser feita para o estado quântico inicial  $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ . Além disso, os dois elementos de operação serão definidos como:

- $A_0$  que representa a indução de um “salto quântico” (transição de  $|1\rangle$  para  $|0\rangle$ ).

- $A_1$  que descreve como o estado  $|\psi\rangle$  evolui se nenhum salto ocorrer.

Na representação matricial estes operadores podem ser escritos como

$$A_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\gamma} \end{bmatrix} \quad A_1 = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\gamma} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

onde  $\gamma$  pode ser visto como a probabilidade do estado excitado ( $|1\rangle$ ) ter decaído para o estado fundamental ( $|0\rangle$ ), e assim, um fóton foi emitido. Aplicando esses operadores sobre a matriz densidade  $|\psi\rangle\langle\psi|$ , o estado de saída será

$$\mathcal{E}_{AA}(\rho) = A_0 |\psi\rangle\langle\psi| A_0^\dagger + A_1 |\psi\rangle\langle\psi| A_1^\dagger \quad (4.21)$$

$$= \begin{bmatrix} 1 - (1-\gamma)(1-|a|^2) & ab^*\sqrt{1-\gamma} \\ a^*b\sqrt{1-\gamma} & |b|^2(1-\gamma) \end{bmatrix}. \quad (4.22)$$

Nesse caso, a atenuação de amplitude deixa somente o estado fundamental  $|0\rangle$  invariante. Essa é uma consequência natural do ambiente modelado a partir do estado  $|0\rangle$ , como se ele estivesse à temperatura zero.

A atenuação de fase permite a caracterização de maneira simples da descoerência em uma situação fisicamente possível. Considere a atuação dos seguintes operadores sobre os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ :

- $F_0$  deixa  $|0\rangle$  invariante, mas reduz a amplitude de  $|1\rangle$ .
- $F_1$  destrói  $|0\rangle$  e reduz a amplitude de  $|1\rangle$ , mas não o inverte para  $|0\rangle$ .

Isto escrito em termos de matrizes torna-se:

$$F_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\lambda} \end{bmatrix} \quad F_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda} \end{bmatrix}, \quad (4.23)$$

O parâmetro  $\lambda$  poderia, por exemplo, ser interpretado como a probabilidade de um fóton do sistema ter sido espalhado (sem perda de energia). Note que os operadores  $A_0$  e  $F_0$  são idênticos. O resultado da aplicação destes operadores sobre a matriz densidade é:

$$\mathcal{E}_{AF}(\rho) = F_0 |\psi\rangle\langle\psi| F_0^\dagger + F_1 |\psi\rangle\langle\psi| F_1^\dagger \quad (4.24)$$

$$= \begin{bmatrix} |a|^2 & ab^*e^{-\lambda} \\ a^*be^{-\lambda} & |b|^2 \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

O canal de despolarização é outro importante tipo de ruído quântico. Para entender

a despolarização, este canal pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{E}_{DP}(\rho) = p\frac{1}{2}\mathbf{1} + (1-p)\rho$$

onde  $p$  é a probabilidade do estado quântico ser despolarizado, ou de maneira equivalente, ser substituído pelo estado de mistura estatística máxima  $\frac{1}{2}\mathbf{1}$ .

Para obter a representação de operador-soma para esta operação quântica, deve-se encontrar quais são os elementos de operação. De modo bastante interessante, é possível mostrar que o canal de despolarização é a junção de três ruídos quânticos, chamados canais de inversão, que podem ocorrer para um sistema quântico [4]:

1. Inversão de bit:  $|\psi\rangle \rightarrow \sigma_x|\psi\rangle$
2. Inversão de fase:  $|\psi\rangle \rightarrow \sigma_z|\psi\rangle$
3. Inversão de bit e fase:  $|\psi\rangle \rightarrow \sigma_y|\psi\rangle$

de onde se pode escrever o canal de despolarização sobre o estado  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ , onde  $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ , da seguinte forma:

$$\mathcal{E}_{DP}(\rho) = (1-p)\rho + \frac{p}{3}[\sigma_x\rho\sigma_x + \sigma_y\rho\sigma_y + \sigma_z\rho\sigma_z] \quad (4.26)$$

$$= \begin{bmatrix} 1/2(1-p) + p/3(1+|a|^2) & -p/3ab^* \\ -p/3a^*b & 1/2(1-p) + p/3(1+|b|^2) \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

onde  $p$  é a probabilidade de que ocorram todos os três tipos de inversão possíveis e com o mesmo peso.

Uma interessante propriedade percebida facilmente no canal de despolarização é que ele é unital:  $\mathcal{E}_{DP}(\mathbf{1}) = \mathbf{1}$ . Além desta operação quântica, a atenuação de fase também é unital, o que não é verificado para a atenuação de amplitude. Esta propriedade será utilizada mais adiante, no próximo capítulo.

Outra interessante maneira de estudar estas operações quânticas é através da sua descrição geométrica. A visualização disto pode ser obtida a partir da representação do estado de um q-bit na esfera de Bloch, ou seja:

$$\rho = \frac{1}{2}\mathbf{1} + \frac{1}{2}\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+r_z & r_x - ir_y \\ r_x + ir_y & 1-r_z \end{pmatrix}.$$

Nessa representação, resulta que uma operação quântica arbitrária que preserva o traço



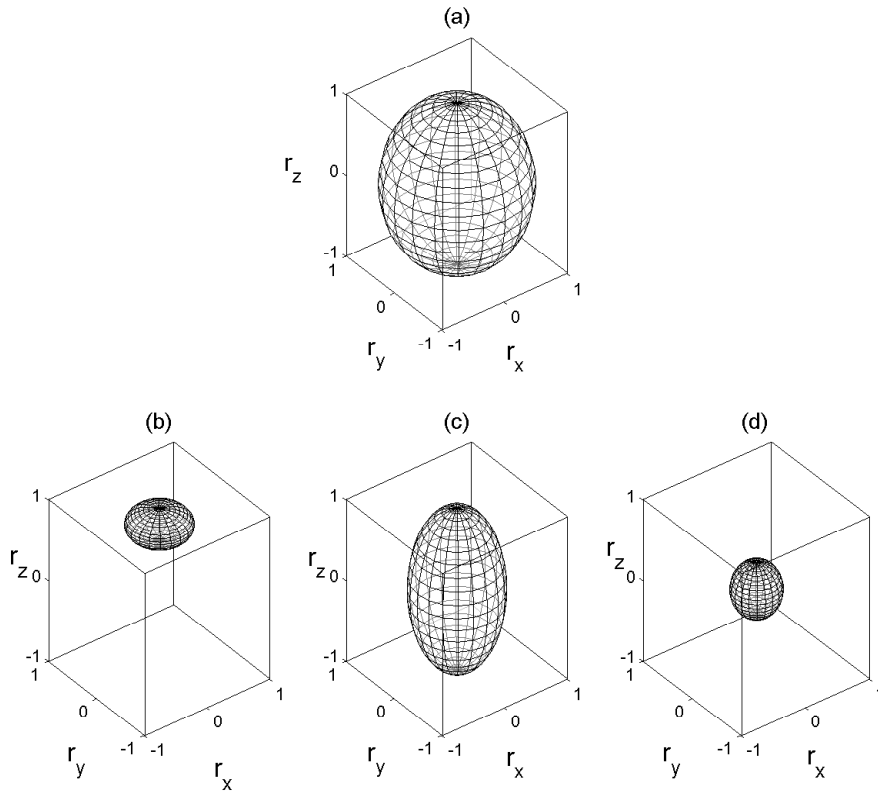


Figura 13: Representação das operações quânticas sobre a esfera de Bloch. Em (a) está mostrada a esfera inicial. Em (b) o efeito da atenuação de amplitude com  $\gamma = 0,8$ ; em (c) o efeito da atenuação de fase com  $\lambda = 0,6$ ; e em (d) o canal de despolarização para  $p = 0,5$ .

é equivalente a um mapa da seguinte forma:

$$\mathbf{r} \xrightarrow{\mathcal{E}} \mathbf{r}' \mathcal{M} \mathbf{r} + \mathbf{c}$$

em que  $\mathcal{M}$  é uma matriz real  $3 \times 3$ , e  $\mathbf{c}$  é um vetor constante. Esse é um mapa afim, que mapeia a esfera de Bloch nela mesma.

O significado deste mapa afim fica mais claro ao se mostrar que  $\mathcal{M} = OS$ , onde  $O$  é uma matriz real ortogonal com determinante igual a 1, representando uma rotação própria, e  $S$  é uma matriz real simétrica [4]. Assim, a visualização desta operação quântica  $\mathcal{E}$  representa uma deformação na esfera de Bloch ao longo de seus eixos principais, determinada por  $S$ , seguida por uma rotação própria devida a  $O$ , e então um deslocamento devido a  $\mathbf{c}$ . Na figura 13 estão exibidas as esferas para cada um dos três canais aqui apresentados.

### 4.2.3 O modelo de Redfield

Apesar da discussão anterior sobre os operadores que representam a dissipação e descoerência em q-bits, a situação para spins nucleares exige que os mecanismos de interação spin-ambiente sejam levados em conta. As equações de Bloch, que são a abordagem fenomenológica para o problema da relaxação da magnetização nuclear, produzem resultados excelentes para o caso de amostras líquidas, onde as interações intermoleculares bem como os movimentos rotacionais, vibracionais e translacionais das moléculas praticamente anulam qualquer componente anisotrópica das interações observadas pelo sinal da RMN. Contudo, por exemplo, estas equações não apresentam resultados consistentes para a relaxação do spin  $I = 3/2$ , onde a interação quadrupolar atua. Assim, surge a necessidade de obter uma abordagem mais geral de assistir este processo de relaxação sofrida pela magnetização nuclear.

Na intenção de se derivar uma equação mestra para um processo quântico como a relaxação, o ponto de partida normalmente é um hamiltoniano como modelo para o sistema spin-ambiente [32, 83]. Depois, as aproximações de Born e Markov são utilizadas, truncando-se assim as ordens perturbativas e introduzindo dependências de histórias passadas sobre seus estados. Do ponto de vista da equação de Lindblad, isto significa ser possível determinar os operadores de Lindblad  $L_j$  (já obtidos experimentalmente com RMN para um caso particular [84]).

No caso da *teoria de Redfield* [85], a interação entre o sistema e o ambiente (o spin e a rede, respectivamente, no jargão da RMN) é tratada no contexto da teoria de perturbação de segunda ordem. E depois, os graus de liberdade da rede são somados numa operação de traço, produzindo uma equação de movimento para a matriz densidade reduzida. Esta abordagem tem uma longa e rica tradição em RMN [47], e recentemente tem sido aplicada em espectroscopia ótica e estudos de dissipação em supercondutores. Assim, a equação de dinâmica para os elementos da matriz densidade reduzida na teoria de Redfield pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho_{\alpha\alpha'}}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'}^{\beta\beta'} e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}t)} \rho_{\beta\beta'}, \quad (4.28)$$

onde  $R_{\alpha\alpha'}^{\beta\beta'}$  representa os elementos  $\alpha\alpha'\beta\beta'$  do superoperador de relaxação e  $\omega_\alpha$ ,  $\omega'_\alpha$ ,  $\omega_\beta$  e  $\omega'_\beta$  correspondem aos autovalores do hamiltoniano do sistema sem o termo do campo de RF. O superoperador de relaxação pode ser obtido explicitamente a partir do conhecimento das interações específicas que atuam como mecanismos do processo de relaxação, e também

depende dos tempos de correlação relativos às flutuações de campos locais.

O mecanismo de relaxação para spins  $I > \frac{1}{2}$  tem origem na interação quadrupolar, principalmente em condições onde esta é mais intensa que a interação dipolar. Portanto, pode-se admitir a relaxação quadrupolar como a responsável pela perda de coerência e dissipação de energia do sistema de spins nucleares, ou seja, exclusivamente devida a flutuações do gradiente de campo elétrico. Ainda sob a condição  $|\omega_Q| \gg |\omega_L|$ , ela pode ser descrita, para  $I = 3/2$ , em termos de três densidades espectrais:  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$  [86]. Estas densidades espectrais podem ser pensadas como sendo proporcionais a probabilidade de existir uma componente do movimento aleatório em uma determinada frequência. Como tal, a integral de  $J$  (que é função da frequência  $\omega/2\pi$ ) sobre todas as frequências é uma constante, independente do tempo de correlação  $\tau_C$ , que seria o tempo característico do movimento molecular aleatório [5].

A equação 4.28 para o caso quadrupolar nas condições citadas acima já foi resolvida [86,87]. Deve-se dizer que a matriz densidade de equilíbrio está expandida na aproximação de altas temperaturas, ou seja,  $\rho_{EQ} = \mathbf{1}/\mathcal{Z} + \rho_\Delta$ , e além disso a representação de interação está sendo utilizada anulando a interação Zeman. Cada elemento da matriz densidade  $\rho_\Delta$  (de agora em diante simplesmente  $\rho$ ) pode ter sua dependência temporal da relaxação puramente quadrupolar expressa nas seguintes equações:

$$\rho_{12}(t) = \rho_{12}(t_0) e^{-C(J_1+J_2)(t-t_0)} \quad (4.29)$$

$$\rho_{03}(t) = \rho_{03}(t_0) e^{-C(J_1+J_2)(t-t_0)} \quad (4.30)$$

$$\rho_{01}(t) = \frac{1}{2} [\rho_{01}(t_0) + \rho_{23}(t_0) + (\rho_{01}(t_0) - \rho_{23}(t_0)) e^{-2C(J_2)(t-t_0)}] e^{-(J_0+J_1)(t-t_0)} \quad (4.31)$$

$$\rho_{23}(t) = \frac{1}{2} [\rho_{01}(t_0) + \rho_{23}(t_0) - (\rho_{01}(t_0) - \rho_{23}(t_0)) e^{-2C(J_2)(t-t_0)}] e^{-C(J_0+J_1)(t-t_0)} \quad (4.32)$$

$$\rho_{02}(t) = \frac{1}{2} [\rho_{02}(t_0) + \rho_{13}(t_0) + (\rho_{02}(t_0) - \rho_{13}(t_0)) e^{-2C(J_1)(t-t_0)}] e^{-C(J_0+J_2)(t-t_0)} \quad (4.33)$$

$$\rho_{13}(t) = \frac{1}{2} [\rho_{02}(t_0) + \rho_{13}(t_0) - (\rho_{02}(t_0) - \rho_{13}(t_0)) e^{-2C(J_1)(t-t_0)}] e^{-C(J_0+J_2)(t-t_0)} \quad (4.34)$$

$$\rho_{00}(t) = 3p - \frac{1}{4} [R_1^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_2^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)}] \quad (4.35)$$

$$\rho_{11}(t) = p + \frac{1}{4} [R_1^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_2^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)}] \quad (4.36)$$

$$\rho_{22}(t) = -p + \frac{1}{4} [R_1^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_2^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)}] \quad (4.37)$$

$$\rho_{33}(t) = -3p - \frac{1}{4} [R_1^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_2^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)}] \quad (4.38)$$

que tem  $p = \langle i|\rho_{EQ}|i\rangle/(2m)$ , com  $m$  sendo o correspondente autovalor de  $I_z$  ( $3/2, 1/2, -1/2$

e  $-3/2$ , que correspondem aos índices da matriz densidade 0, 1, 2 e 3, respectivamente) [3]. O parâmetro  $C$  é um coeficiente de proporcionalidade [86]. Os parâmetros  $R_k^0$  são definidos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} R_1^0 &= (\rho_{00}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{00}) + (\rho_{11}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{11}) + (\rho_{22}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{22}) + (\rho_{33}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{33}) \\ R_2^0 &= -(\rho_{00}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{00}) + (\rho_{11}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{11}) + (\rho_{22}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{22}) - (\rho_{00}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{33}) \\ R_3^0 &= (\rho_{00}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{00}) + (\rho_{11}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{11}) - (\rho_{22}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{22}) - (\rho_{33}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{33}) \\ R_4^0 &= (\rho_{00}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{00}) - (\rho_{11}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{11}) + (\rho_{22}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{22}) - (\rho_{33}(t_0) - [\rho_{EQ}]_{33}). \end{aligned}$$

Todos os detalhes sobre esta solução da teoria de Redfield para a relaxação puramente quadrupolar pode ser obtida no trabalho [2].

Agora, com este modelo para a relaxação, pode-se voltar ao objetivo inicial deste capítulo: monitorar o efeito da relaxação quadrupolar sobre um estado PPS. Isto é obtido considerando que no tempo  $t_0$ , o estado PPS foi preparado. Assim, todos os elementos  $\rho_{kl}(t_0)$  ficam definidos, bem como os  $R_k^0$ , lembrando que tanto  $\rho$  quanto  $\rho_{EQ}$  devem ser subtraídos de  $1/4$  para a utilização das equações 4.29 - 4.38. Dando passos de um determinado intervalo de tempo ( $t_0 + \Delta t$ ,  $t_0 + 2\Delta t$ , etc), estas equações vão introduzindo os efeitos da relaxação quadrupolar sobre o estado PPS. Por fim, pode-se tomografar este estado para comparar estas matrizes densidades para cada passo no tempo com o estado PPS inicial. Na figura 14 este procedimento foi simulado numericamente, evidentemente sem a preparação do PPS e a tomografia do estado. Os resultados apresentados para os estados  $|11\rangle$  e a superposição  $\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$  mostram que eles tendem para o mesmo estado de chegada, haja vista que qualquer estado deve ir, neste processo, para o estado de equilíbrio. Porém, note que os valores apresentados nesta simulação podem ser negativos, pois não se tratam de matrizes densidades, e sim da matrizes de desvio.

### 4.3 A descoerência e a transição quântico-clássico

Se um conjunto de spin nucleares tem a relaxação de seus estados por mecanismos que foram discutidos anteriormente, ou se q-bits sofrem descoerência e dissipação por canais quânticos ruidosos, pode-se tentar representar todo o processo como distribuições no espaço de fases, e uma abordagem interessante para se estudar os efeitos destes processos quânticos neste cenário.

Deve-se dizer que quando se estuda uma determinada dinâmica no espaço de fases se

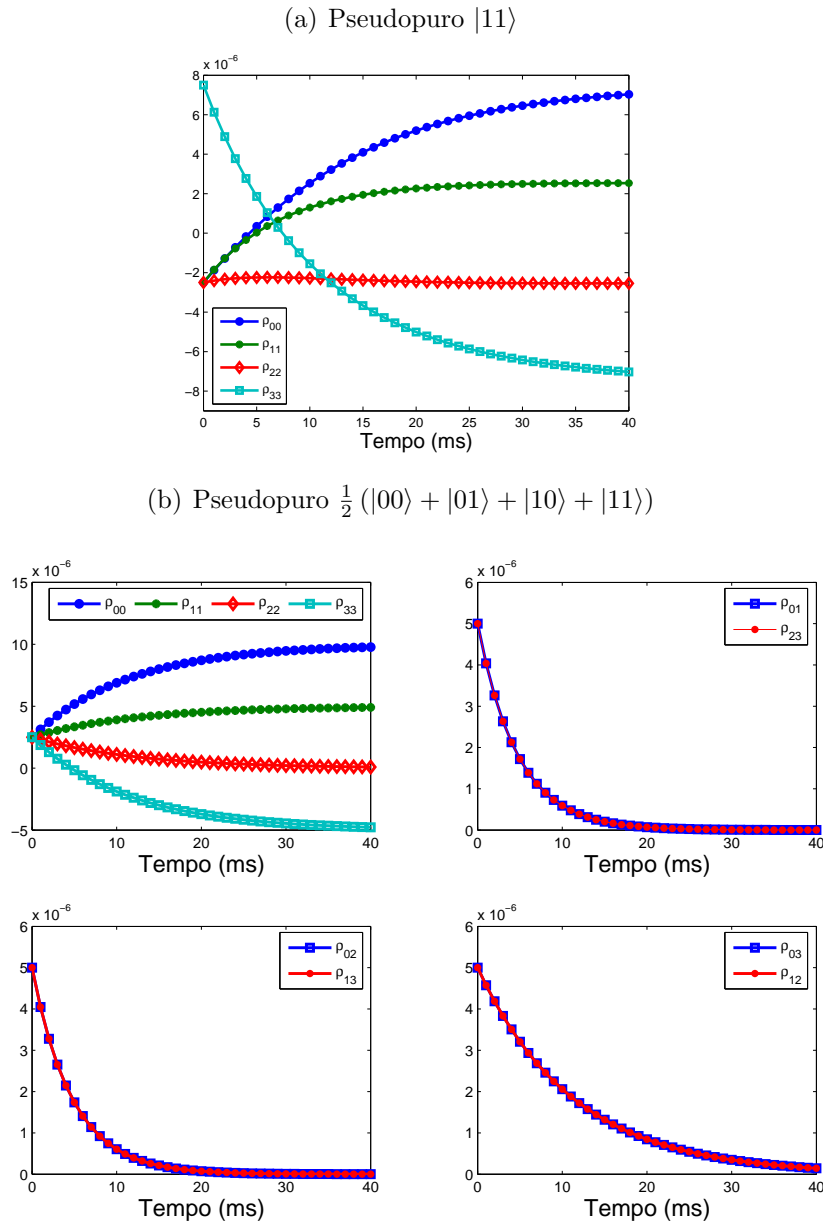


Figura 14: Simulação numérica do efeito da relaxação puramente quadrupolar sobre os elementos de matriz de estados pseudopuros. Em (a) o PPS é o estado da base computacional  $|11\rangle$ , enquanto em (b) o PPS é uma superposição uniforme onde a evolução temporal se dá nas populações e das coerências.

almeja, por exemplo, encontrar padrões geométricos que possam ter certas propriedades, e que estas apresentem um grau de generalidade tal que possam ser visualizadas em outras dinâmicas. Certamente as órbitas caóticas são um exemplo disto. Por exemplo, o chamado mapa do padeiro é um modelo matemático que não apresenta um sistema físico equivalente (exceto talvez o próprio trabalho de um padeiro), mas as suas propriedades geométricas e estatísticas o tornam um ótimo exemplo de sistema que apresenta caos [27].

O que se busca aqui é algo semelhante. Na verdade, a intenção é poder mostrar que no caso de sistemas de q-bits ou spins também se pode ter um equivalente à transição quântico-clássico, ou pelo menos uma maneira de se exibir isto. Mas, spins e q-bits de uma forma geral formam sistemas finitos, ou seja, seus estados são discretos. Uma representação dos estados quânticos no espaço de fases, neste caso, já deve ter para a distribuição um domínio limitado. A seguir, será apresentado um exemplo de como se obter uma distribuição de probabilidades sobre um espaço de fases discreto.

### 4.3.1 Função de Wigner discreta

Primeiramente, calcular uma distribuição contínua e depois exibir esta graficamente sobre uma grade numérica (isto foi feito para as funções de Wigner do capítulo 2), não é o sentido de distribuição discreta que será tratado aqui. Uma distribuição será discreta quando esta for definida sobre um espaço de fases discreto. Esta diferenciação é extremamente importante, pois os pontos do espaço de fases tem significado próprio, como será visto adiante.

Foi Schwinger quem primeiro propôs os operadores de deslocamento discretos [88]. Ou seja, para os vetores de estado que formam uma base para a posição  $|n\rangle$  e o momento  $|k\rangle$ , os operadores  $U$  e  $V$  representam deslocamentos de uma unidade na sua respectiva coordenada, da seguinte forma:

$$U^m|n\rangle = |m+n\rangle \quad V^l|k\rangle = |l+k\rangle \quad (4.39)$$

que, além disso, estes operadores representam permutações cíclicas:  $U^N|n\rangle = |N+n\rangle = |n\rangle$  e  $V^N|k\rangle = |N+k\rangle = |k\rangle$ , para um dado  $N$  que é a dimensão do espaço de Hilbert. Ou seja, isto é equivalente a, por exemplo,

$$V^N = \mathbf{1},$$

que pode ser vista como a menor equação polinomial que o operador  $V$  obedece, caracterizada por um período  $N$ . Os autovalores deste operador devem obedecer a mesma equação e são dados por  $N$  distintos números complexos:

$$v^l = \exp\left\{\frac{2\pi il}{N}\right\}, \quad l = 0, \dots, N-1. \quad (4.40)$$

Agora, para relacionar as coordenadas posição e momento, pode-se utilizar a transformada de Fourier. Ou seja, no caso contínuo, a posição representada por  $|q\rangle$  e  $|p\rangle$  para

o momento satisfazem:

$$|p\rangle = \int dq |q\rangle \langle q|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dq e^{iqp/\hbar} |q\rangle.$$

O equivalente aqui será a transformada de Fourier discreta:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left\{\frac{2\pi i}{N} n k\right\} |n\rangle. \quad (4.41)$$

Nestas passagens de integrais para somas, evoca-se o *limite semiclássico* [21]. Ele corresponde a valores grandes de  $N$ , uma vez que a dimensionalidade do espaço de Hilbert está relacionado com uma constante de Planck efetiva do seguinte modo:

$$N = \frac{1}{2\pi\hbar}. \quad (4.42)$$

Pode-se mostrar ainda outras relações envolvendo os operadores de deslocamento:

$$U^m |k\rangle = \exp\left\{-\frac{2\pi i}{N} m k\right\} |k\rangle \quad V^l |n\rangle = \exp\left\{\frac{2\pi i}{N} n l\right\} |n\rangle, \quad (4.43)$$

e também

$$V^l U^m = U^m V^l \exp\left\{\frac{2\pi i}{N} m l\right\}. \quad (4.44)$$

Esta periodicidade imposta na definição de  $U$  e  $V$  acaba embutindo uma geometria para o espaço de fases discreto. Neste caso a geometria é um *toro*, e foi assim que Hannay e Berry apresentaram a primeira quantização de mapas lineares [89]. Além disso, eles apresentaram as funções de Wigner de autoestados dos mapas em uma grade de  $2N \times 2N$ , onde  $h = \Delta q \Delta p / N$  para um inteiro  $N$ . Rivas e Ozorio construíram operadores de reflexão e translação nessa mesma geometria, o que tornou possível obter a representação de Weyl e de cordas neste espaço de fases compacto [90]. Daí, pode-se derivar a aproximação semiclássica do operador evolução, obtido na forma de integrais de trajetória para sistemas hamiltonianos definidos sobre o toro.

Ainda na tentativa de representar estados quânticos discretos no espaço de fases, Wootters [91] formulou a função de Wigner para sistemas que tivessem um número finito  $N$  de estados ortogonais. Nesta formulação, o espaço de fases seria uma grade de  $N \times N$  desde que  $N$  fosse um número primo. Caso contrário, teria um espaço de fases (um espaço bidimensional) para cada número primo que fosse um fator de  $N$ , e o espaço de fases total seria o produto cartesiano dos espaços bidimensionais de cada fator.

O interessante desta proposta foi a utilização de *operadores de ponto* do espaço de

fases. Esses operadores  $A(q, p)$  estão associados a cada ponto  $(q, p)$  da grade que representa a discretização do espaço de fases. Assim, a função de Wigner pode ser definida pela seguinte expressão:

$$\mathcal{W}(q, p) = \text{Tr} \{ \rho A(q, p) \}. \quad (4.45)$$

Como a função Wigner é uma alternativa de representação para a matriz densidade de um estado qualquer [92], Wootters pode apresentar as leis básicas da mecânica quântica neste contexto de sistemas discretos.

É necessário comentar sobre a escolha do operador  $A(q, p)$ . Wootters optou por uma análise geométrica deste espaço de fases discreto, e também pela exigência de  $N$  ser um número primo. Além disso, utilizou a relação 4.42 para transformar expressões de  $A(q, p)$  válidas para o caso contínuo em expressões para o caso discreto. Aliás, este é o procedimento mais comumente utilizado nas formulações de espaço de fases discreto.

E foi com esse procedimento que Paz definiu uma função de Wigner discreta (FWD) [93]. Sua representação também foi obtida num espaço de fases de grade  $2N \times 2N$ . A definição do operador  $A(q, p)$ , no caso contínuo e hermitiano, pode ser feita como um operador de reflexão deslocado:

$$A(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} D(q, p) R D^\dagger(q, p) \quad (4.46)$$

onde o operador deslocamento  $D(q, p) = \exp[-(i/\hbar)(qP - pQ)]$  (respectivamente,  $Q$  e  $P$  são operadores de posição e momento no caso contínuo) atua sobre o operador de reflexão (paridade)  $R$ , definido por  $R|q\rangle = |-q\rangle$ . Agora, na sua versão discreta, o operador reflexão pode ser escrito como  $R = U_{FT}^2$ , onde  $U_{FT}$  é o operador que aplicado em  $|n\rangle$  transforma este num outro estado, que é dado pela transformada de Fourier quântica, dada por 4.41. Ou seja,  $|k\rangle = U_{FT}|n\rangle$ . Já para o operador

$$D(q, p) = \exp(-iqP/\hbar) \exp(ipQ/\hbar) \exp(-iqp/2\hbar)$$

(expressão obtida de  $e^{B+C} = e^{-[B,C]/2}e^B e^C$  e da relação de comutação entre  $Q$  e  $P$ ), que na sua versão discreta pode ser escrito como:

$$T(q, p) = U^q V^p \exp(i\pi qp/N),$$

uma vez que no caso discreto  $U$  e  $V$  representam os deslocamento em suas respectivas coordenadas do espaço de fases. Logo, o operador de ponto do espaço de fases pode ser escrito como:

$$A(q, p) = \frac{1}{N} U^{2q} R V^{-2p} \exp(4\pi ipq/N).$$



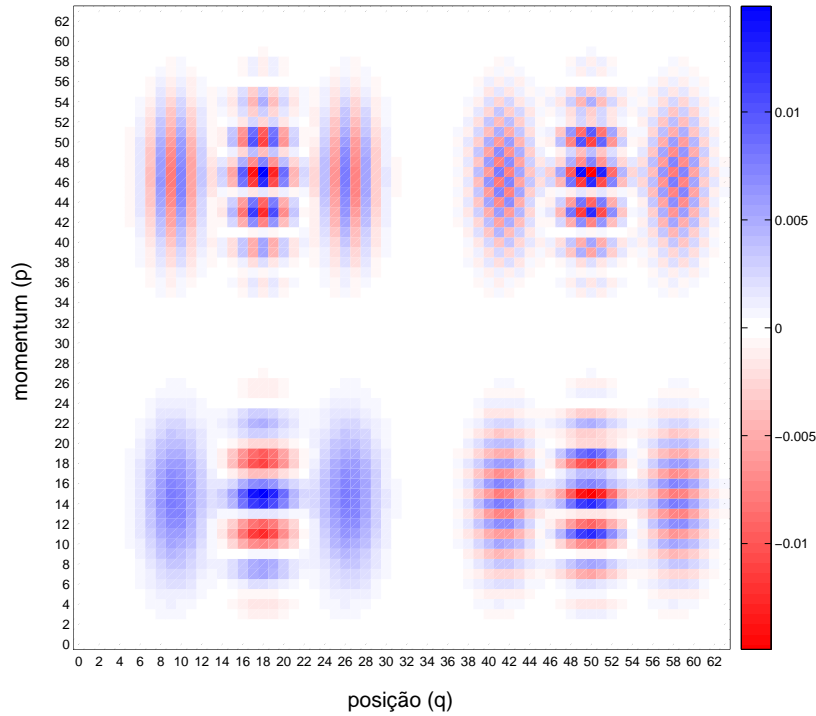


Figura 15: Uma superposição de dois estados coerentes representados no espaço de fases discreto. A imagem referente aos estados tem localização no quadrante mais à esquerda e embaixo. As demais são imagens espelhadas para dentro do espaço de fases pelas condições de contorno periódicas, e são essenciais para se obter as distribuições marginais corretas.

Esta expressão representa  $N^2/4$  operadores, uma vez que  $A(q + N/2, p) = A(q, p)$  e o mesmo vale para  $p$ . Mas se a dimensão do espaço de Hilbert é  $N$ , uma base de operadores para este espaço deve ter  $N^2$  operadores. Assim, a solução óbvia (já utilizado em [89]) foi substituir  $N \rightarrow 2N$  na equação acima, o que tornaria o espaço de fases uma grade de  $2N \times 2N$ . Portanto, agora o operador de ponto do espaço de fases definitivamente está escolhido:

$$A(q, p) = \frac{1}{2N} U^q R V^{-p} \exp(i\pi p q/N), \quad (4.47)$$

onde  $q$  e  $p$  variam de 0 até  $2N - 1$ .

Nesta formulação, o teleporte quântico [93], algoritmos quântico de busca de Grover [8], descoerência em passeios quânticos (*quantum walks*) [94], todos foram representados nesta escolha de operador de ponto do espaço de fases. Outro trabalho interessante foi o estudo da descoerência de mapas quânticos que classicamente são caóticos [29]. Neste trabalho foi utilizado o mapa quântico seguido por uma evolução não-unitária que imitava o efeito de difusão quando se considerava o limite semiclássico.

Alguns estados quânticos serão ilustrados aqui para um entendimento de alguns pontos

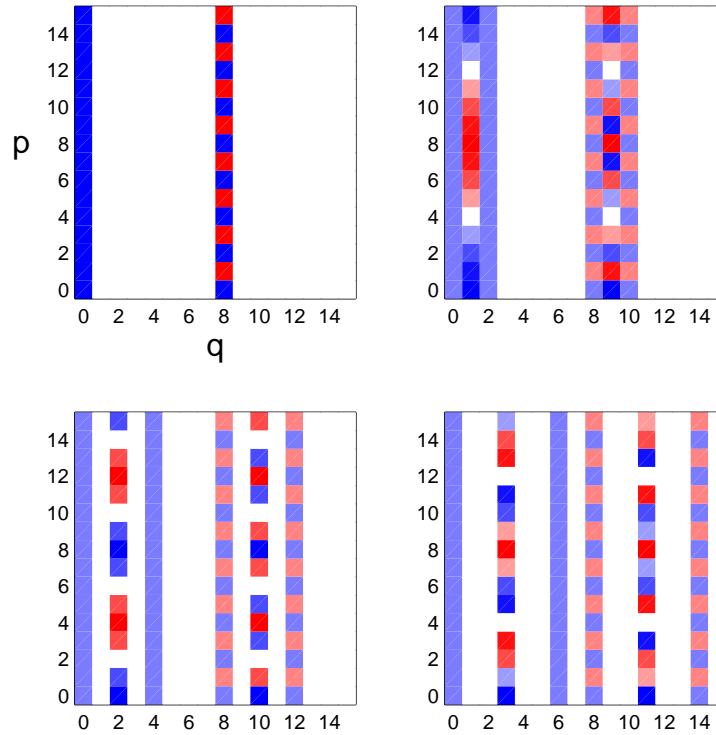


Figura 16: Linhas localizadas e termos oscilantes na representação de estados quânticos no espaço de fases discreto. Em cima à esquerda está o estado  $|000\rangle$ . Nas seguintes, este estado é superposto a outros, e cada superposição apresenta uma localização em  $q$  e  $q'$ , e linhas que oscilam na posição  $(q + q')/2$  com período  $2N/|q - q'|$ . As imagens espelhadas destas linhas e oscilações podem ser vistas como aquela que oscilam com período 2 e aquelas que tem sinal invertido para as oscilações entre as linhas localizadas.

que merecem o destaque nesta tese. A figura 15 representa a superposição de dois estados coerentes: um em  $(-2, -2)$  e o outro nas coordenadas  $(-8, -2)$  do espaço de fases. Ou seja, das quatro imagens vistas no espaço de fases, aquela mais à esquerda e embaixo é a superposição dos estados coerentes. As outras três imagens são originadas pelo fato da geometria ser a mesma de um toro. Assim, essas imagens são como espelhos da figura principal, e elas possuem padrões de oscilação tais que ao serem adicionadas fornecem os resultados reais para as distribuições marginais. Por exemplo, nesta figura, ao se somar todos os valores de  $p$  para cada coordenada de  $q$ , será obtida a distribuição de probabilidade para a coordenada  $q$ . E pode-se mostrar que esta distribuição marginal apresenta somente duas gaussianas, que é o esperado para dois estados coerentes.

As oscilações no espaço de fases trazem o lado quântico de uma distribuição. Como já é sabido, os valores negativos não aparecem em distribuições de probabilidades clássicas. Mas para a função de Wigner discreta, como já foi dito, deve-se ter cuidado para quais

destas oscilações são relativos ao ser quântico, e quais são as imagens espelhadas para dentro do espaço de fases pelas condições de contorno periódicas. Isto é o que se deseja explicar com a figura 16. A primeira FWD (esquerda no alto) é a representação do estado  $|000\rangle$  para um espaço de Hilbert cuja dimensão é  $N = 2^3$ , que fica localizado na posição  $q = 0$ . Para a superposição  $2^{-\frac{1}{2}}(|000\rangle + |001\rangle)$  (FWD no alto a direita) se pode notar dois estados localizados ( $q = 0$  e  $q = 2$ ) e entre eles uma oscilação de período  $2N$ . Numa superposição  $2^{-\frac{1}{2}}(|000\rangle + |010\rangle)$  (FWD embaixo à esquerda) pode-se ver novamente dois estados localizados, agora em  $q = 0$  e  $q = 4$ , e mais uma vez uma oscilação que agora tem período  $N$ . A última FWD (embaixo à direita) relativa a representação do estado  $2^{-\frac{1}{2}}(|000\rangle + |011\rangle)$  tem linhas localizadas em  $q = 0$  e  $q = 6$  com a oscilação entre elas com período  $N/2$ . Já para as imagens espelhadas pelas condições de contorno periódicas, veja na FWD do estado  $|00\rangle$ , a linha localizada em  $q = 8$  oscila muito rapidamente (tem período 2). Isto é assinatura dessas imagens espelhadas, como pode ser visto nas outras FWD também. E cada uma das oscilações entre as linhas de rápida oscilação tem sinal invertido àquelas que são de fato referente aos estados localizados.

E finalmente, na figura 17 pode-se ver o efeito da transformada de Fourier quântica (TFQ) sobre um estado localizado (base computacional). O estado escolhido é  $|010\rangle$ , que pela aplicação da TFQ gira de  $90^\circ$  no espaço de fases. Assim, estados que são linhas horizontais no espaço de fases são estados da coordenada momento  $|k\rangle$ . Uma outra aplicação da TFQ gira novamente o estado, porém a localização é diferente daquela do estado inicial. Pode-se calcular e ver que esse estado é  $|110\rangle$  e que na verdade a aplicação da TFQ duas vezes significa uma rotação de  $180^\circ$ , que nada mais é do que uma reflexão, o que já foi dito anteriormente ( $R = U_{FT}^2$ )

### 4.3.2 Circuito de espalhamento para medida da função de Wigner discreta

Agora será apresentado um circuito quântico para se obter a função de Wigner discreta. O chamado *circuito de espalhamento*, em uma de suas aplicações, foi apresentado como a maneira para se interpretar a espectroscopia e a tomografia de estado como uma computação quântica dual [95]. Na verdade este circuito, mostrado na figura 18, serve para se medir o valor esperado do operador  $U$  para um sistema com vários q-bits cujo estado é representado por  $\rho$ . A medida acontece somente em um q-bit que controla a aplicação do operador que pode ser decomposta em termos de portas quânticas universais. Sua implementação foi realizada com RMN e os resultados foram FWD praticamente

exatas com aquelas calculadas [8, 95].

Na figura 18, em (b), os operadores  $U$ ,  $R$  e  $V^{-1}$  estão decompostos em termos de operadores mais básicos. O operador  $R$  é somente uma porta *Toffoli*, que por sua vez pode ser escrita como uma combinação de portas Hadamard e CNOT.

A tomografia de estado, obtida pela medição da função de Wigner discreta pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$\rho = N \sum_{(q,p) \in G_{2N}} \mathcal{W}(q,p) A(q,p), \quad (4.48)$$

em que  $G_N$  significa a grade de pontos  $2N \times 2N$ , ou seja, todo o espaço de fases discreto.

### 4.3.3 Função de Wigner discreta e a relaxação

Com a representação dos estados no espaço de fases, e com procedimentos para preparar os estados de entrada, a tomografia do estado de saída, que carrega os efeitos da re-

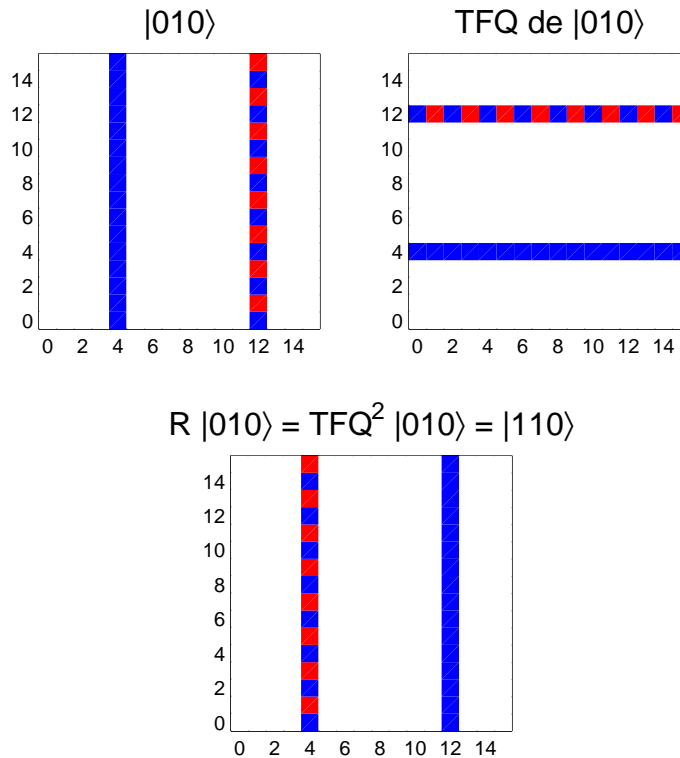


Figura 17: Representação da transformada de Fourier sobre um estado localizado na coordenada  $q$ . A primeira aplicação representa uma rotação de  $90^\circ$  da Wigner discreta. Uma segunda aplicação, portanto, representa uma rotação de  $180^\circ$  que é uma reflexão na coordenada posição.

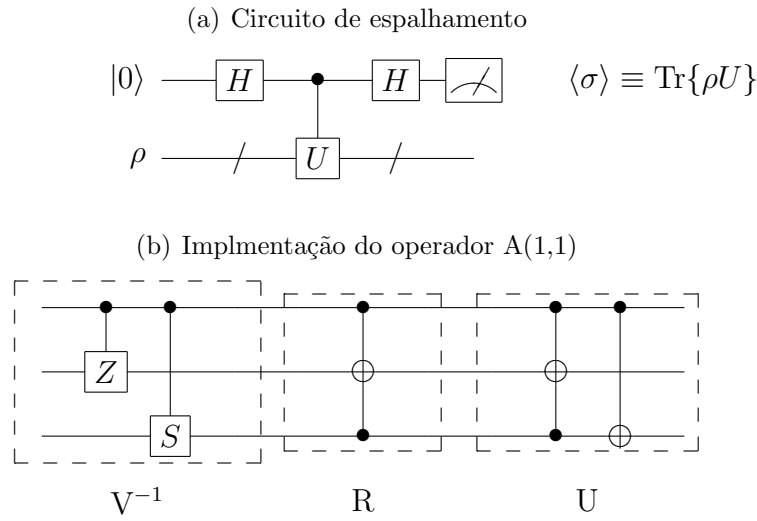


Figura 18: Circuito de espalhamento usado para medir a função de Wigner discreta. Em (a) o circuito completo e em (b) a porta  $U$  controlada para a obtenção da Wigner discreta no ponto definido pelo operador  $A(1, 1) = URV^{-1}$  (a menos de uma porta de fase global).

laxação em suas populações e coerências, chegou o momento de representar a descoerência no espaço de fases.

Contudo, existe um detalhe que torna este objetivo um tanto difícil. Como já foi dito, o estado sobre o qual preparamos os estados PPS é o estado de equilíbrio. Na temperatura ambiente, este é um estado de mistura estatística máxima com um pequeno desvio ( $\epsilon \sim 10^{-5}$ ) proporcional a seu hamiltoniano de interação livre mais intenso (maior frequência), que geralmente é a interação Zeeman. Portanto, o desvio é proporcional à  $I_z$ , e é esta a parte da matriz densidade sensível à técnica da RMN. Procedimentos de médias tornam esta mistura num estado (PPS) apta para se simular um processamento de informação quântica. Mas, *na medida em que o tempo decorrido no experimento não ultrapasse aquele relacionado a descoerência e a dissipação de energia*. Esta vem sendo a cartilha seguida por todos aqueles que simulam algoritmos e outras tarefas quânticas com RMN.

Mas e aqueles experimentos que utilizaram a descoerência natural como parte de essencial do processo? Aqui foram mostrados dois: o teleporte quântico, e o protocolo de correção de erro, ambos no capítulo 3. E mesmo assim, como podemos acompanhar o estado PPS durante toda a relaxação, ou seja, o seu retorno para o estado de equilíbrio? Uma dificuldade advém do fato de que o desvio da identidade no estado de equilíbrio é uma matriz proporcional à  $I_z$ , que sequer tem traço 1. Assim, não se pode representar a função de Wigner discreta de um objeto que não é uma matriz densidade válida. No próximo capítulo, um procedimento de normalização tornará possível acompanhar a ma-

triz densidade do sistema composto de spins  $I = \frac{3}{2}$  isolados na sua rota de volta para o equilíbrio.

## 5 Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados originais desta tese. Um deles, a simulação do processo de relaxação puramente quadrupolar como uma evolução unitária definida para 7 q-bits, representada por um circuito quântico <sup>1</sup>. O outro resultado é um procedimento que normaliza as matrizes obtidas com a tomografia de estado quântico, tornando possível acompanhar um estado pseudopuro retornar para o estado de equilíbrio do sistema<sup>2</sup>.

Antes, contudo, faremos alguns comentários sobre as amostras utilizadas nos experimentos.

### 5.1 A amostra de cristal líquido

O núcleo de spin  $I = \frac{3}{2}$  utilizado nos experimentos foi o sódio (<sup>23</sup>Na), cujos íons estão diluídos em uma matriz líquido cristalina. O cristal líquido pode ter a orientação de suas moléculas de tal modo a produzir um gradiente de campo elétrico não-nulo no espaço intermolecular e com uma direção preferencial com relação ao campo magnético principal. Para isto, depende-se de qual fase o cristal líquido se encontra (veja figura 19).

Fases intermediárias entre o ordenamento bem definido das moléculas (fase sólida cristalina) e a ausência total deste ordenamento (fase líquida) dependem da composição e temperatura do cristal líquido em questão. A molécula que contém o íon de <sup>23</sup>Na é o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS), cuja fórmula molecular é  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ . Misturou-se o DSS com um solvente polar D<sub>2</sub>O (água deuterada). Esta mistura foi preparada nas concentrações 21,3% de DSS, 75,2% de D<sub>2</sub>O, acrescida de 3,6% de DEOH (decanol). Nestas condições, esta solução é um cristal líquido liotrópico nemático. Mais informações podem ser encontradas em [58].

<sup>1</sup>Submetido para publicação na revista *Quantum Information and Computation*, Rinton Press.

<sup>2</sup>Aceito [96] para publicação na revista *Quantum Information Processing*, da Springer.

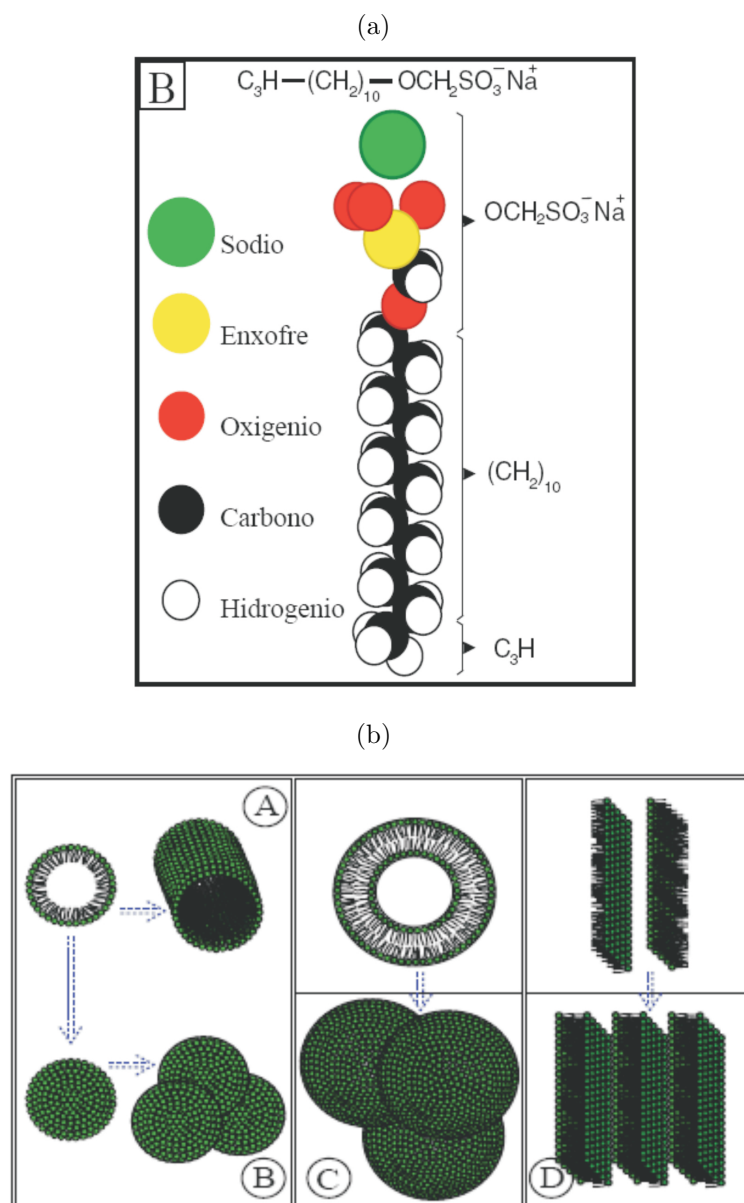


Figura 19: Cristal líquido liotrópico nemático. (a) uma única molécula do sistema. (b) Diferentes fases do cristal líquido: A – cilíndrica anisotrópica; B – micelar isotrópica; C – vesicular isotrópica; D – lamelar isotrópica. Retirado de [2].

As densidades espectrais reduzidas são alguns dos parâmetros do cristal líquido que fornecem informação sobre o processo de relaxação da magnetização nuclear. Com a obtenção deles individualmente por meio da tomografia de estado quântico e de estados iniciais pseudopuros, pode-se abordar a relaxação de um ponto de vista bastante original [3], podendo ser interpretada como uma maneira de separar as contribuições dos movimentos rápidos e lentos da relaxação.

O modelo de Redfield foi apresentado no capítulo anterior, e a sua solução para o caso quadrupolar pode ser encontrada lá (equações 4.29-4.38). Todos os elementos de matriz



do desvio representado por  $\rho$  tem sua dependência temporal dada em função de quatro parâmetros:  $C$ ,  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$ . Utilizando estas expressões, um ajuste das curvas com os dados experimentais pode ser feito [3]. Estes dados são relativos à tomografia de estado de cada elemento de matriz de  $\rho$  sobre o efeito da relaxação.

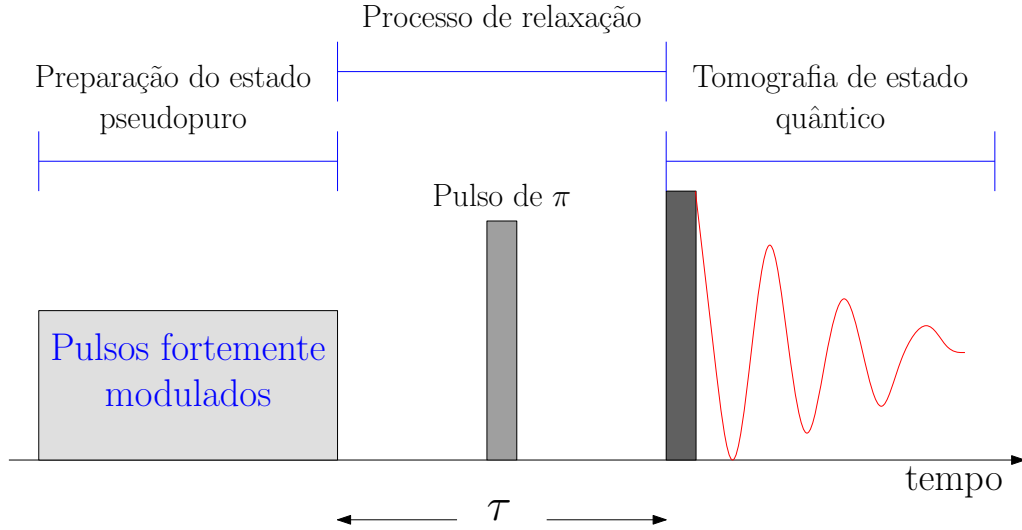


Figura 20: Esquema da sequência de pulsos utilizada para observar a relaxação de cada elemento da matriz densidade. O intervalo de tempo  $\tau$  é escolhido de forma que o sistema evolui sob efeito dos mecanismo de relaxação.

O esquema básico do experimento de RMN consiste nos seguintes intervalos de tempo (veja a figura 20): a preparação de estados PPS utilizando pulsos SMP; uma evolução livre para a atuação da relaxação sobre o estado quântico; um pulso não-seletivo com a correta ciclagem de fases e duração para executar a tomografia de estado quântico através do método de seleção de coerências [12]. Além disso, para elementos de fora da diagonal principal de  $\rho$ , um pulso de  $180^\circ$  foi adicionado no meio do período de evolução livre para refocalizar as não-homogeneidades do campo estático. E como a evolução quadrupolar não é refocalizada pelo pulso de  $180^\circ$ , os passos de tempo da evolução livre foram múltiplos de  $2\pi/\omega_Q$ . Ressaltando, para os elementos da diagonal não foi houve necessidade de aplicar pulsos de refocalização.

A constante  $C$ , um dos parâmetros importantes para relacionar os elementos de matriz obtidos da teoria de Redfield com os dados experimentais, é definida em termos da constante de acoplamento quadrupolar  $\chi_Q$  e o parâmetro de assimetria  $\eta_Q$ , a partir da seguinte expressão [86]:

$$C = \frac{\chi_Q^2}{40} \left( 1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right). \quad (5.1)$$

Para cristais líquidos liotrópicos nemáticos, como é o caso do DSS, estes parâmetros

podem ser obtidos do acoplamento quadrupolar  $\nu_Q = \omega_Q/2\pi$  se a fase nemática exata e o parâmetro da ordem de orientação são conhecidos [97]. Na composição em que foi utilizada nos experimentos, o cristal líquido pode ter duas fases nemáticas uniaxiais (isto pode ser conferido no diagrama de fases em [97] com as concentrações aqui utilizadas), uma chamada *calamítica* ( $N_C$ ) e a outra *discótica* ( $N_D$ ). Como ambas as fases são orientadas uniaxialmente pode-se assumir  $\eta_Q \approx 0$ , como confirmado pela observação de espectros de RMN em função da orientação que pode ser visto em [97, 98]. Observe ainda que como  $\eta_Q$  é usado somente para calcular a constante  $C$ , se  $\eta_Q \neq 0$  o valor de  $C$  pode ser subestimado no máximo por um fator de  $\frac{1}{3}$ . Para  $\eta_Q < 0.5$ , que é o caso mais favorável do sistema tratado aqui, o fator subestimado é menor do que 0.08, o qual terá pouco efeito na determinação das densidades espectrais. A fase nemática pode ser identificada pela observação da evolução dos espectros de RMN do  $^{23}\text{Na}$  quando a orientação macroscópica da amostra aumenta devida à presença do campo magnético principal. Imediatamente após a colocação da amostra na região do campo magnético, os espectros do  $^{23}\text{Na}$  tem linhas características do tipo padrão de pó<sup>3</sup>, mas exibem uma evolução progressiva para aquelas que são as três linhas esperadas para um cristal líquido orientado para o spin nuclear  $I = \frac{3}{2}$ . Neste caso específico o tempo total dessa transição foi tipicamente de uma hora. Para cristais líquidos orientados uniaxialmente a acoplamento quadrupolar  $\nu_Q$  é dado por [97]:

$$\nu_Q = \frac{1}{8\pi} (3 \cos^2 \theta_{LD} - 1) S_{DN} \bar{\chi}_Q, \quad (5.2)$$

onde  $\theta_{LD}$  é o ângulo entre o vetor diretor local nemático com o campo magnético,  $\bar{\chi}_Q$  é a constante de acoplamento quadrupolar residual (em radianos por segundo) e  $S_{DN}$  é um parâmetro que depende da forma e da ordem das micelas no cristal líquido nemático [97]. Na fase  $N_C$  o vetor diretor está alinhado com o campo magnético ( $\theta_{LD} = 0$ ). Assim, para a fase  $N_C$ , o acoplamento quadrupolar na amostra orientada aumenta duas vezes em relação ao seu valor inicial medido no padrão de pó. Por outro lado, como para a fase  $N_D$  tem-se  $\theta_{LD} = 90^\circ$ ,  $\nu_Q$  não muda quando a amostra se orienta no campo magnético [97]. O esperado para o caso tratado aqui nesta tese que é o aumento de  $\nu_Q$  foi observado, tornando possível a determinação de que a amostra se encontra na fase nemática  $N_C$ . Contudo, a determinação de  $\bar{\chi}_Q$  também requer o conhecimento de  $S_{DN}$ . A determinação simultânea de  $\bar{\chi}_Q$  e  $S_{DN}$  pode ser feita através da medida de  $\nu_Q$  para diferentes orientações do vetor diretor relativo ao campo magnético. Isto já foi realizado em [97], onde foi encontrado  $S_{DN} = -0.30 \pm 0.02$  para a fase  $N_C$  em 24 °C. Como no caso aqui considerado o espectro do  $^{23}\text{Na}$  a 24 °C tem  $\nu_Q = (16700 \pm 70)$  Hz, obtém-se  $\bar{\chi}_Q = (-7.0 \pm 0.5) 10^5$  radianos por

<sup>3</sup>Estas linhas são observadas em amostras sólidas (não orientadas).

segundo. E daí, usando a equação 5.1, encontra-se  $C = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ s}^{-2}$ .

Agora as densidades espectrais reduzidas podem ser obtidas. Conforme pode ser verificado em [2,3], a partir da manipulação algébrica das equações para cada elemento de matriz do desvio, pode-se encontrar equações exponenciais simples que quando ajustadas aos dados experimentais fornecem os valores para cada uma das densidades espectrais reduzidas.

## 5.2 Relaxação quadrupolar elétrica nuclear como um processo computacional

Nesta seção, o resultado que será apresentado é a descrição de um processo de relaxação em RMN usando a linguagem de circuitos quânticos, seguindo a abordagem do processamento da informação quântica. Para este estudo, a relaxação de um sistema nuclear sob a interação quadrupolar, originada por flutuações do campo elétrico local, pode ser totalmente caracterizada por meio de portas quânticas básicas. Estas portas estão relacionadas aos parâmetros relevantes desta relaxação, como as densidades espectrais reduzidas e o acoplamento quadrupolar, que possuem toda a informação a cerca desse processo. As previsões teóricas foram comparadas com os dados experimentais.

### 5.2.1 Canais quânticos

Como visto anteriormente, a dinâmica de um sistema quântico ( $\mathcal{S}$ ) que interage com um ambiente ( $\mathcal{A}$ ) pode ser descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathcal{S}} + \mathcal{H}_{\mathcal{A}} + \mathcal{H}_{int}, \quad (5.3)$$

onde  $\mathcal{H}_{\mathcal{S}}$  e  $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}$  são os hamiltonianos internos do sistema e do ambiente, respectivamente, e  $\mathcal{H}_{int}$  é o hamiltoniano de acoplamento entre eles. Os dois juntos sistema-ambiente ( $\mathcal{S} \oplus \mathcal{A}$ ) formam um sistema fechado e devem evoluir unitariamente no tempo, de acordo com as leis da mecânica quântica. Este processo pode ser representado por um circuito quântico, como pode ser visto na figura 21. A evolução unitária  $U = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$  pode ser interpretada como um processo computacional quântico e portanto pode ser desmembrada em termos de portas lógicas quânticas. Devido a ação de  $U$ , depois de um certo tempo  $t$ ,  $\mathcal{S}$  e  $\mathcal{A}$  ambos se tornam emaranhados e um inicialmente estado puro de  $\mathcal{S}$  pode se tornar um estado de mistura estatística [4].

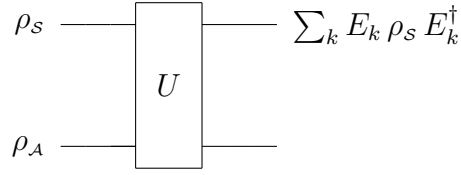


Figura 21: Modelo de circuito para a interação sistema-ambiente.  $\rho_S$  e  $\rho_A$  representam, respectivamente, os estados iniciais do sistema e do ambiente

Em situações reais, a forma do operador  $U$ , isto é, o algoritmo quântico calculado, depende de processos específicos que podem ocorrer entre  $\mathcal{S}$  e  $\mathcal{A}$ . Mesmo que os graus de liberdade do ambiente sejam em um número grande, é possível modelar o ambiente com um número finito de q-bits [4]. De fato, cerca de  $d^2$  q-bits são necessários para modelar o ambiente, onde  $d$  é a dimensão do espaço de Hilbert do sistema  $\mathcal{S}$ .

Simbolizando  $\rho_S$  e  $\rho_A$  como os estados iniciais de  $\mathcal{S}$  e  $\mathcal{A}$ , respectivamente, pode-se mostrar, fazendo um traço sobre os graus de liberdade do ambiente, que a evolução efetiva de  $\rho_S$  é não-unitária, e dada por:

$$\rho'_S = \sum_k E_k \rho_S E_k^\dagger, \quad (5.4)$$

onde o conjunto de operadores  $E_k$  são os operadores de Kraus (elementos de operação) e a condição de se preservar o traço da matriz densidade impõe  $\sum_k E_k^\dagger E_k = \mathbf{1}$ . A interpretação dessa expressão é que  $\rho_S$  é transformada em  $E_k \rho_S E_k^\dagger$  com probabilidade  $\text{Tr}(E_k \rho_S E_k^\dagger)$ . A expressão 5.4 é válida somente se o sistema-ambiente estiver inicialmente em um estado não-emaranhado. Normalmente, este não é o caso pois a constante de interação entre eles sempre produz correlações quânticas. Contudo, estas correlações são destruídas durante a preparação do estado inicial, e a equação 5.4 pode ser aplicada [4].

Considerando o sistema  $\mathcal{S}$  como sendo composto por  $N$  subsistemas, pode-se reconhecer dois tipos de processos: o primeiro, chamado de *Canal Global*, são aqueles onde todos os subsistemas interagem com o mesmo ambiente. Neste caso, a operação  $U$  é uma porta não-separável, ela cria emaranhamento entre  $\mathcal{S}$  e  $\mathcal{A}$  e, em princípio, ela pode destruir ou criar emaranhamento entre os subsistemas. Por outro lado, *Canais Locais* são aqueles processos onde cada subsistema interage com seu próprio ambiente. Neste caso, o emaranhamento entre os subsistemas não pode ser criado pois  $U = U_1 \otimes U_2 \otimes \dots \otimes U_N$  e a equação 5.4 tem a seguinte forma:

$$\rho'_S = \sum_{k \dots m} E_k^1 \otimes \dots \otimes E_m^N \rho_S E_k^{1\dagger} \otimes \dots \otimes E_m^{N\dagger}. \quad (5.5)$$

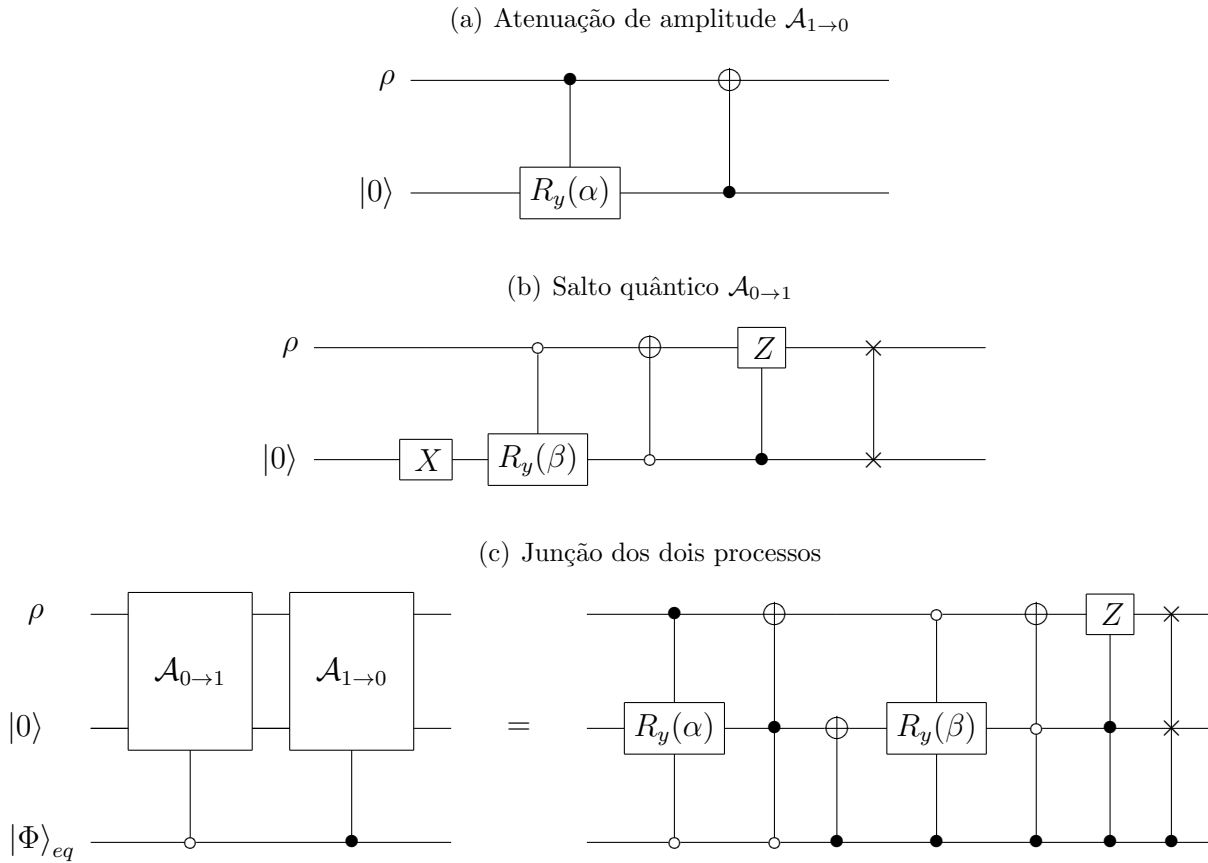


Figura 22: Circuito quântico para o canal de atenuação de amplitude generalizado. O estado inicial do sistema é  $\rho$  enquanto que o ambiente é inicializado no estado puro  $|0\rangle \otimes |\Phi_{eq}\rangle$ , onde  $|\Phi_{eq}\rangle = \sqrt{\mathcal{P}}|0\rangle + \sqrt{1 - \mathcal{P}}|1\rangle$ . A notação  $R_y$  representa uma rotação em torno do eixo  $y$ , cujos ângulos são:  $\alpha = 2 \arcsen(\sqrt{\gamma})$  e  $\beta = \alpha + \pi$ .

Existem muitos tipos de canais quânticos, e alguns deles já foram apresentados no capítulo anterior, inclusive na forma de operadores de Kraus (elementos de operação). Serão brevemente revisados agora, o canal de atenuação de amplitude generalizado (AAG) e o canal de atenuação de fase (AF), que serão úteis para a descrição da relaxação em RMN.

- *Atenuação de amplitude generalizada*

Por *generalizada*, entende-se que este canal diferencia-se daquele apresentado no capítulo anterior pelo fato de que ele representa interações dissipativas entre o sistema e o ambiente à temperaturas finitas [4]. Isto pode ser escrito pela decomposição deste canal em dois processos. O primeiro, que será denotado  $\mathcal{A}_{1 \rightarrow 0}$ , é aquele do capítulo anterior, que representa a atenuação de amplitude e que descreve um q-bit em interação com um reservatório à temperatura de  $T = 0K$ . Para introduzir temperaturas finitas, o outro processo, denotado por  $\mathcal{A}_{0 \rightarrow 1}$ , representando o salto quântico do estado fundamental para o estado excitado com probabilidade  $1 - \gamma$ ,

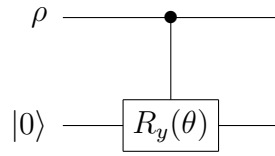


Figura 23: Circuito quântico para o canal de atenuação de fase. O estado inicial do sistema é representado por  $\rho$  enquanto o ambiente é inicializado no estado puro  $|0\rangle$ . A notação  $R_y(\theta)$  representa um rotação em torno do eixo  $y$  cujo ângulo é  $\theta = 2 \arccos(2\lambda - 1)$ .

será acrescentado ao canal. Assim, o canal completo pode ser definido como:  $\mathcal{A}_{0 \rightarrow 1}$  ocorre com probabilidade  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{A}_{1 \rightarrow 0}$  com probabilidade  $1 - \mathcal{P}$ , onde  $\mathcal{P}$  é a probabilidade de encontrar o sistema, em equilíbrio térmico, no seu estado fundamental.

Os elementos de operação deste canal são:

$$E_1 = \sqrt{\mathcal{P}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\gamma} \end{pmatrix} \quad E_2 = \sqrt{\mathcal{P}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\gamma} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$E_3 = \sqrt{1-\mathcal{P}} \begin{pmatrix} \sqrt{1-\gamma} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad E_4 = \sqrt{1-\mathcal{P}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{\gamma} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

e o circuito quântico que modela este canal pode ser visto na figura 22.

- *Atenuação de fase*

Este canal já foi descrito no capítulo anterior. Aqui cabe acrescentar que ele pode ser visto como um canal que altera a fase relativa entre os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ , deixando invariante com probabilidade  $\lambda$  ou invertendo a fase ( $\phi \rightarrow \phi + \pi$ ) com probabilidade  $1 - \lambda$ . E como não há alteração entre os estados da base computacional durante este processo, as superposições nesta base podem se emaranhar com os estados do ambiente. Assim, o canal não modifica a probabilidade de encontrar o q-bit no estado  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ , mas destrói as coerências de qualquer superposição entre eles.

Os elementos de operação podem ser visto no capítulo anterior, e o circuito quântico para ele pode ser encontrado na figura 23.

- *Equações de Bloch e os canais quânticos*

Em RMN, geralmente, dois tipos de diferentes processos ocorrem simultaneamente durante a relaxação: a relaxação transversal e a relaxação longitudinal da magne-

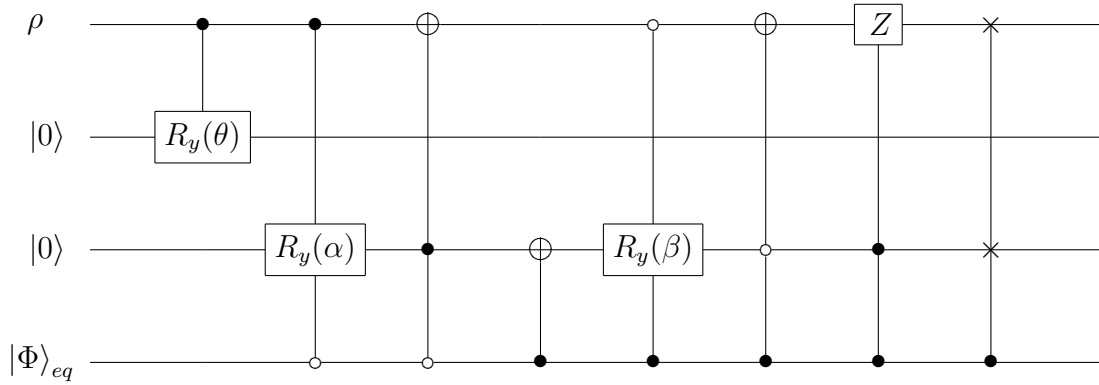


Figura 24: Circuito quântico equivalente a descrição da relaxação de um spin  $\frac{1}{2}$  através das equações de Bloch. Isto foi obtido através da combinação dos circuitos das figuras 22 e 23.

tização nuclear. Ambas já foram explicadas anteriormente, lembrando que a relaxação transversal é um processo onde ocorre a descoerência sem a perda de energia, enquanto a relaxação longitudinal é um processo dissipativo. Afim de mostrar como se relacionam estes dois tipos de relaxação com os canais quânticos apresentados acima, considere a relaxação para um único spin  $\frac{1}{2}$ . A ação independentes dos canais AAG e AF sobre o spin conduz as seguintes componentes da magnetização<sup>4</sup>:

$$M_x = M_x^0 \sqrt{1 - \gamma} (2\lambda - 1), \quad (5.8)$$

$$M_y = M_y^0 \sqrt{1 - \gamma} (2\lambda - 1), \quad (5.9)$$

$$M_z = M_z^0 (1 - \gamma) + \gamma (2\mathcal{P} - 1), \quad (5.10)$$

onde  $M_k^0$  é a magnetização inicial ao longo de  $k = x, y$  e  $z$ . Pode-se mostrar que as equações 5.8 - 5.10 reproduzem a solução das equações de Bloch se [99]:  $\gamma = 1 - e^{-t/T_1}$ ,  $\lambda = (1 + e^{-t/\alpha})/2$  e  $\alpha = 2T_1 T_2 / (2T_1 - T_2)$ , onde  $T_1$  e  $T_2$  são, respectivamente, os tempos de relaxação longitudinal e transversal. Consequentemente, pode-se combinar os circuitos das figuras 22 e 23 para elaborar um circuito quântico que fosse capaz de descrever a relaxação de um único spin  $\frac{1}{2}$  de maneira totalmente equivalente às equações fenomenológicas de Bloch. Este circuito está mostrado na figura 24.

<sup>4</sup> $M_k = \text{Tr}(\rho I_k)$ , onde  $I_k$  podem ser as componentes  $x, y$  e  $z$ .

### 5.2.2 Modelo de computação quântica para a relaxação quadrupolar

No trabalho de Aucaise et al. [3], foi mostrado que a relaxação longitudinal de cada q-bit, A e B emulados em um spin nuclear  $\frac{3}{2}$  sob a relaxação puramente quadrupolar, estão relacionadas com as densidades espectrais reduzidas  $J_1$  e  $J_2$ , e que ocorrem de maneira independente. Essas características sugerem que a relaxação longitudinal neste caso possa ser descrita por dois canais dissipativos tipo AAG atuando sobre cada q-bit separadamente.

Por outro lado, a perda da coerência sem troca de energia depende das três densidades espectrais reduzidas. Observando as equações que descrevem a relaxação quadrupolar (4.29 - 4.38) pode-se notar que somente os elementos de matriz relativo às coerências  $\rho_{01}$ ,  $\rho_{02}$ ,  $\rho_{13}$  e  $\rho_{23}$  dependem de  $J_0$ . Um canal quântico possível para reproduzir esta característica é um canal onde a fase relativa entre  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  em ambos q-bits, permanece sem mudança com probabilidade  $\lambda$  ou é simultaneamente invertido ( $\phi \rightarrow \phi + \pi$ ) com probabilidade  $1 - \lambda$ . Este canal será chamado de *Atenuação de Fase Global* (AFG). O circuito quântico que modela este canal pode ser visto na figura 25 e sua representação em termos de operadores de Kraus é dado por:

$$E_1 = \sqrt{1 - \lambda} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad E_2 = \sqrt{\lambda} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

O processo de relaxação pode ser descrito em sua totalidade por um modelo com três canais diferentes: dois canais locais relacionados à dissipação de energia e um canal global relacionado à perda de coerência sem troca de energia. Pode-se mostrar, usando as equações 5.4 e 5.5, que sob a ação desses canais, a evolução de cada elemento da matriz densidade é dado por:

$$\rho_{01}(t) = \{[1 - \gamma_A (1 - \mathcal{P}_A)] \rho_{01}(t_0) + (\gamma_A \mathcal{P}_A) \rho_{23}(t_0)\} \sqrt{1 - \gamma_B} (2\lambda - 1), \quad (5.12)$$

$$\rho_{23}(t) = \{[\gamma_A (1 - \mathcal{P}_A)] \rho_{01}(t_0) + (1 - \gamma_A \mathcal{P}_A) \rho_{23}(t_0)\} \sqrt{1 - \gamma_B} (2\lambda - 1), \quad (5.13)$$

$$\rho_{02}(t) = \{[1 - \gamma_B (1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{02}(t_0) + (\gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{13}(t_0)\} \sqrt{1 - \gamma_A} (2\lambda - 1), \quad (5.14)$$

$$\rho_{13}(t) = \{[\gamma_B (1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{02}(t_0) + (1 - \gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{13}(t_0)\} \sqrt{1 - \gamma_A} (2\lambda - 1), \quad (5.15)$$

$$\rho_{12}(t) = \rho_{12}(t_0) \sqrt{1 - \gamma_A} \sqrt{1 - \gamma_B}, \quad (5.16)$$

$$\rho_{03}(t) = \rho_{03}(t_0) \sqrt{1 - \gamma_A} \sqrt{1 - \gamma_B}, \quad (5.17)$$



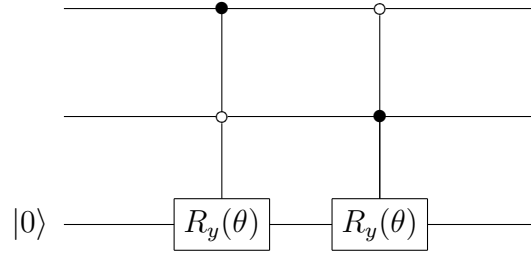


Figura 25: Circuito quântico para o canal de atenuação de fase global. Os dois primeiros q-bits (aqueles na parte de cima) correspondem aos q-bits do spin quadrupolar. O ambiente está representado em um único q-bit que é inicializado no estado puro  $|0\rangle$ . A notação  $R_y(\theta)$  representa uma rotação em torno do eixo  $y$  cujo ângulo é  $\theta = 2 \arccos(2\lambda - 1)$ .

$$\begin{aligned} \rho_{00}(t) = & [1 - \gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)][1 - \gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{00}(t_0) + [1 - \gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)](\gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{11}(t_0) + \\ & (\gamma_A \mathcal{P}_A)[1 - \gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{22}(t_0) + (\gamma_A \mathcal{P}_A)(\gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{33}(t_0), \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \rho_{11}(t) = & [1 - \gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)][\gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{00}(t_0) + [1 - \gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)](1 - \gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{11}(t_0) + \\ & (\gamma_A \mathcal{P}_A)[\gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{22}(t_0) + (\gamma_A \mathcal{P}_A)(1 - \gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{33}(t_0), \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \rho_{22}(t) = & [\gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)][1 - \gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{00}(t_0) + [\gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)](\gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{11}(t_0) + \\ & (1 - \gamma_A \mathcal{P}_A)[1 - \gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{22}(t_0) + (1 - \gamma_A \mathcal{P}_A)(\gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{33}(t_0), \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \rho_{33}(t) = & [\gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)][\gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{00}(t_0) + [\gamma_A(1 - \mathcal{P}_A)](1 - \gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{11}(t_0) + \\ & (1 - \gamma_A \mathcal{P}_A)[\gamma_B(1 - \mathcal{P}_B)] \rho_{22}(t_0) + (1 - \gamma_A \mathcal{P}_A)(1 - \gamma_B \mathcal{P}_B) \rho_{33}(t_0), \end{aligned} \quad (5.21)$$

Comparando as equações 4.29 - 4.38 com 5.12 - 5.21, pode-se encontrar as condições nas quais a combinação dos três canais é equivalente a teoria de Redfield para a relaxação quadrupolar:  $\gamma_A = 1 - e^{-2CJ_2t}$ ,  $\gamma_B = 1 - e^{-2CJ_1t}$ ,  $\lambda = \frac{1}{2}(1 + e^{-CJ_0t})$  e  $\mathcal{P}_A = \mathcal{P}_B = 1/2$ . Note que a última condição implica que o estado de equilíbrio é um estado de mistura estatística máxima, o que corresponde ao estado de equilíbrio para temperaturas infinitas. Spins nucleares sob interação Zeeman em temperatura ambiente corresponde a um sistema com baixa polarização ( $\mathcal{P} \approx 1/2$  para todos os spins). Assim esta condição pode ser considerada razoável, como será mostrado quando se comparar a predição teórica com os dados experimentais. Além disso, é importante enfatizar que as soluções das equações de Redfield 4.29 - 4.38 para a relaxação quadrupolar envolve uma aproximação para altas temperaturas.

Portanto, combinando os circuitos quânticos das figuras 22 e 25 pode-se elaborar um



quarta e quinta linha do circuito. Claro que isto é consequência da própria construção do circuito.

Agora, a comparação das previsões obtidas pelo modelo de circuito quântico será feita com os dados experimentais obtidos em [3]. Os detalhes sobre o experimento foi dado no começo deste capítulo, e mais detalhes podem ser obtidos nessa mesma referência citada anteriormente. As densidades espectrais reduzidas obtidas do experimento de relaxação quadrupolar para o spin nuclear  $I = \frac{3}{2}$  tem seus valores dependentes dos estados PPS inicialmente preparados, conforme pode ser visto em [3]. Aqui será utilizado o valor médios dessas densidades, que são:  $J_0 = (14 \pm 1) \times 10^{-9}$  s,  $J_1 = (3,4 \pm 0,4) \times 10^{-9}$  s,  $J_2 = (3,7 \pm 0,3) \times 10^{-9}$  s, além da constante  $C = (1,2 \pm 0,1) \text{ s}^{-2}$ .

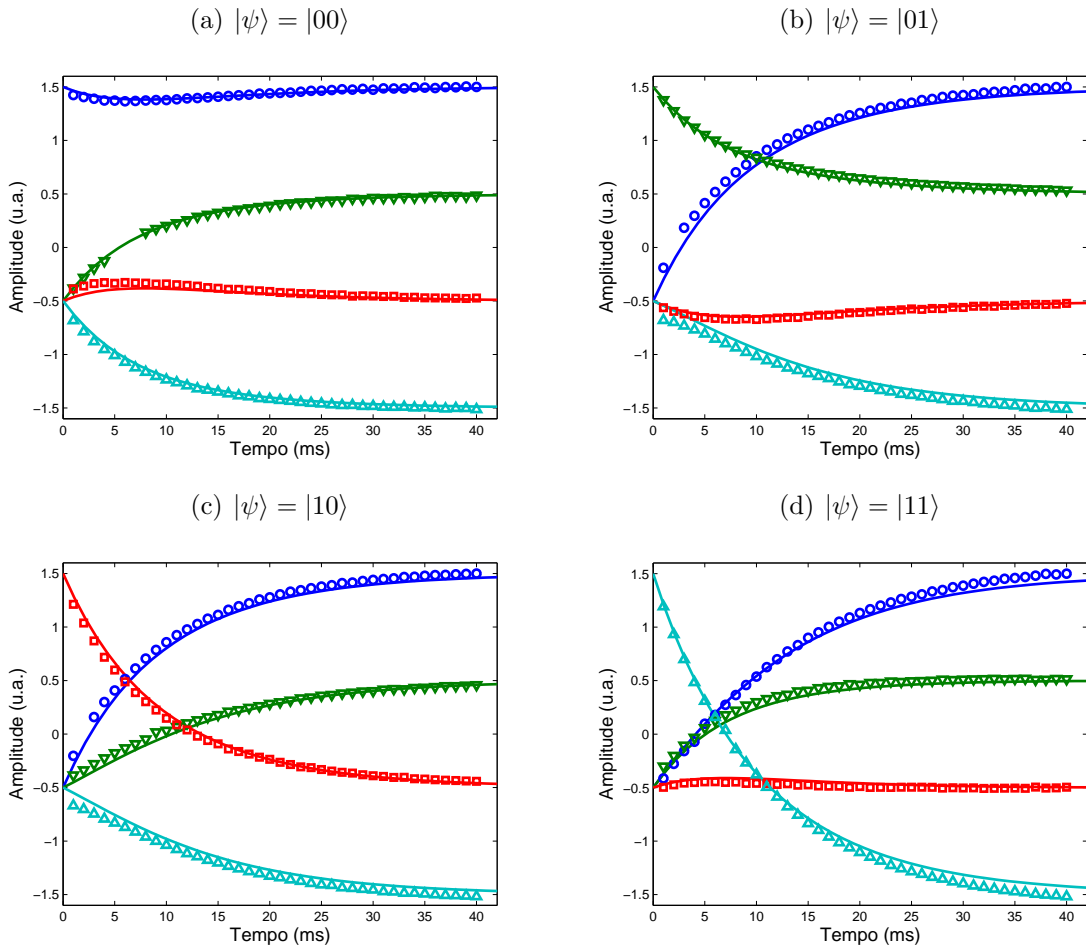


Figura 27: As populações ( $\circ$ - $\rho_{00}$ ,  $\nabla$ - $\rho_{11}$ ,  $\square$ - $\rho_{22}$ ,  $\triangle$ - $\rho_{33}$ ) obtidas pelo circuito quântico da figura 26 para diferentes estados iniciais (PPS), comparadas com os dados obtidos experimentalmente.

Usando essas densidades espectrais reduzidas e algumas matrizes densidades iniciais como entrada, pode-se simular a evolução da matriz densidade usando o modelo de 7 q-bit mostrado na figura e então comparado com os dados experimentais. As comparações para

as populações da matriz densidade de desvio ( $\Delta\rho = \rho - \mathbf{1}/4$ ) correspondendo aos estados da base computacional  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ , e de duas superposições,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$  e  $\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$  (superposição uniforme) estão mostrados na figura 27. Os resultados para os elementos de fora da diagonal principal da matriz densidade correspondente ao estado inicial de superposição uniforme estão mostradas na figura 28. Em todos os casos, o comportamento experimental pode ser bem reproduzido usando o modelo de circuito quântico. Uma boa concordância entre os resultados teórico e experimental mostram que a relaxação nuclear quadrupolar elétrica pode ser vista como a ação de canais diferentes e que o circuito derivado neste trabalho providencia um ótimo modelo de computação quântica para a relaxação. Pequenas discrepâncias entre os resultados teórico e experimental são devidos à erros experimentais na determinação das densidades espectrais reduzidas. Além disso, aqui os dados experimentais foram normalizados em função do estado de equilíbrio, o que significa dizer que a última matriz de desvio deve corresponder à componente do operador de spin  $I_z$ . Passaremos agora ao problema da normalização de estados pseudopuros.

### 5.3 O método de normalização das matrizes de desvio

O resultado que será apresentado agora é um método de normalização dependente do tempo que possibilita o acompanhamento de um estado PPS sob o efeito da relaxação, o que significa o retorno da matriz densidade pseudopura inicial para aquela que é a mistura estatística referente ao estado de equilíbrio. Esta normalização se dá na matriz densidade de desvio, pois é ela a matriz obtida pela tomografia de estado quântico. Na sequência, primeiro será mostrado que um procedimento de normalização fixa no tempo para a matriz de desvio não produz o resultado desejável para matrizes densidades (como autovalores não-negativos). Motivado por isso, um método de normalização é apresentado a partir do ajuste da polarização do estado ao longo do tempo. E por fim, a aplicação deste procedimento permite observar, do ponto de vista do processamento da informação quântica por RMN, a morte súbita do emaranhamento e a descoerência no espaço de fases discreto.

O processamento da informação quântica por RMN utiliza matrizes densidades misturadas, ou seja, que podem sempre ser escritas da seguinte forma:

$$\rho_\epsilon = (1 - \epsilon)\rho_I + \epsilon\rho_1,$$

onde  $\rho_I$  é a matriz identidade normalizada (mistura estatística máxima), e  $\rho_1$  é uma

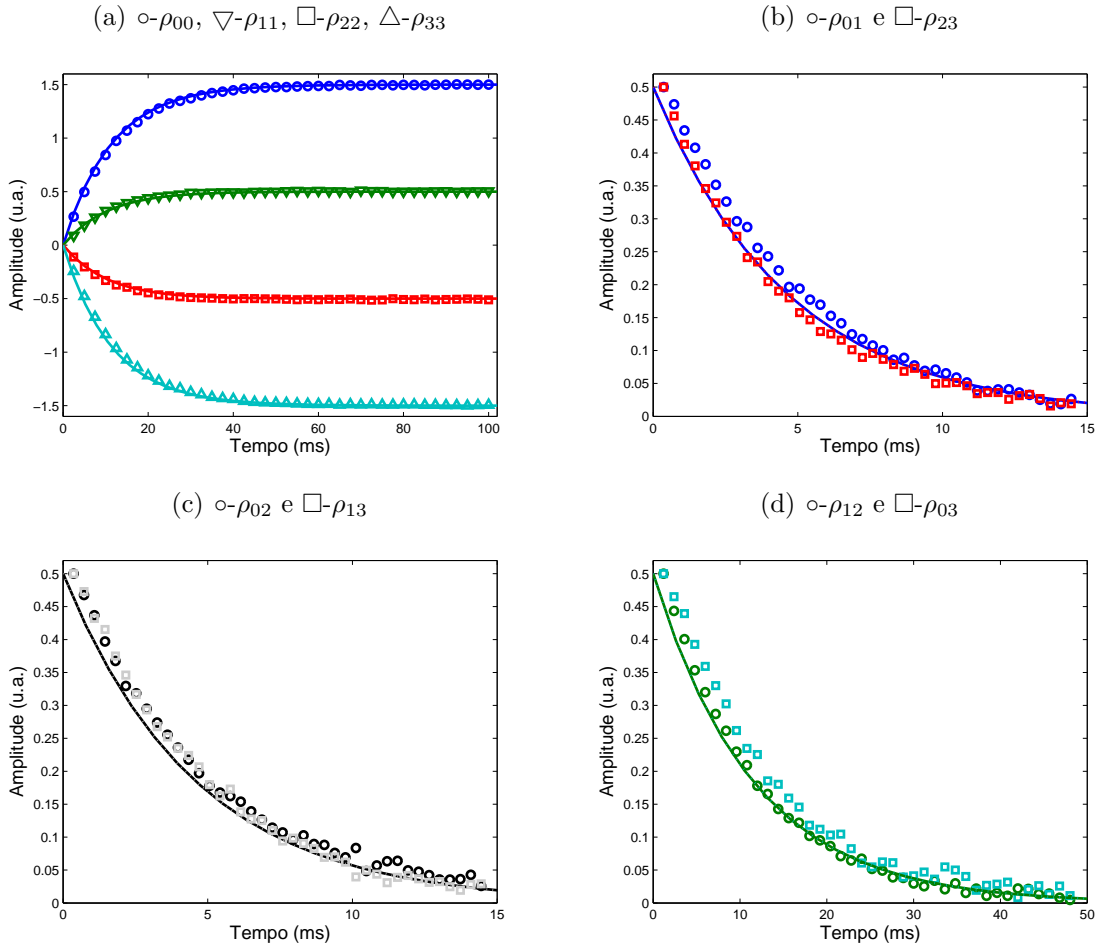


Figura 28: As populações e as coerências de um estado inicial de superposição uniforme ( $\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$ ) comparados com os dados obtidos experimentalmente.

matriz densidade arbitrária.  $\epsilon$  é um parâmetro que varia entre 0 e 1, o qual basicamente é a razão entre a energia magnética e a energia térmica, e portanto, a *polarização* do estado. Para amostras líquidas a temperatura ambiente,  $\epsilon \approx 10^{-5}$ , o que faz  $\rho_\epsilon$  ser uma matriz altamente misturada, com uma entropia próxima de 1. Conforme mostrado nos capítulos anteriores, sob específicas transformações unitárias e não-unitárias, a matriz  $\rho_1$  pode ser transformada em um estado puro  $|\psi\rangle\langle\psi|$ , sendo nesta situação chamada de estado pseudopuro (PPS, *Pseudo-Pure State*). Estes estados representam uma condição do sistema aonde ele está fora do equilíbrio, ou seja, da distribuição de Boltzmann. Assim, o retorno para o estado de equilíbrio será alcançado mediante processos de relaxação, dos quais destacam-se a relaxação longitudinal e a relaxação transversal. Neste contexto, o objetivo é conseguir um modo de observar  $|\psi\rangle\langle\psi| \rightarrow \rho_1$  sob estes processos de relaxação.

### 5.3.1 Procedimento de normalização independente do tempo para a matriz densidade de desvio

O formalismo da matriz densidade é uma descrição apropriada para estados puros e misturados [4]. Uma matriz densidade geral para um conjunto de spins pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho = \rho_I + \sigma \quad (5.22)$$

onde  $\rho_I = \mathbf{1}/N$  representa o estado de mistura estatística máxima e  $\sigma$  é a matriz de desvio [51]. Este tipo de matriz densidade aparece, por exemplo, para um conjunto de spins acoplados a um reservatório térmico com uma temperatura fixa, e cuja energia térmica é muito maior do que a energia magnética dos momentos magnéticos nucleares no conjunto. Esta é a chamada aproximação de altas temperaturas.

Para alguns sistemas cujos observáveis tem traço nulo, como é o caso da RMN, somente  $\sigma$  pode ser observado experimentalmente. Isto significa que quantidades de interesse da informação quântica, como a concorrência, entropia ou funções de Wigner, entre outros, não podem ser obtidos diretamente dos dados experimentais; para isso matrizes densidades autênticas são necessárias.

Considere agora um processo quântico descrito por uma operação quântica que preserva o traço  $\mathcal{S}$ . Aplicando tal operador sobre a matriz densidade da equação 5.22 produz

$$\mathcal{S}(\rho) = \mathcal{S}(\rho_I) + \mathcal{S}(\sigma) \quad (5.23)$$

$$= \rho_I + [\mathcal{S}(\rho_I) - \rho_I + \mathcal{S}(\sigma)], \quad (5.24)$$

que tem a mesma forma que 5.22, se for feita a seguinte identificação:

$$\sigma \xrightarrow{\mathcal{S}} [\mathcal{S}(\rho_I) - \rho_I] + \mathcal{S}(\sigma). \quad (5.25)$$

Isto mostra que o processo  $\mathcal{S}$  não é geralmente linear em  $\sigma$ . A linearidade de  $\mathcal{S}$  com respeito a  $\sigma$  é somente obtida se  $\mathcal{S}$  for um processo *unital* ( $\mathcal{S}(\mathbf{1}) = \mathbf{1}$ ), por exemplo, transformações unitárias, as quais não são o caso para a maioria dos fenômenos de relaxação [100]. Processos unitais que preservam o traço são análogos quânticos de processos clássicos duplamente estocásticos, os quais podem somente aumentar a entropia de von-Neumann de um estado (definida para ser  $-\text{Tr}\{\rho \log \rho\}$ ). Por outro lado, processos não-unitais fornecem os únicos meios para reduzir a entropia e preparar estados iniciais [101]. Usualmente em aplicações de algoritmos quânticos, o termo de identidade da equação 5.22 pode ser negligenciado pois ele é invariante sob processos unitais.

Na sequência, para ilustrar o processo de relaxação  $\mathcal{S}$  atuando sob a matriz densidade, a matriz de desvio obtida a partir da teoria de Redfield para a relaxação puramente quadrupolar de um conjunto de spin  $I = \frac{3}{2}$  será considerada (equações 4.29 - 4.38). Como estado inicial considere o seguinte estado pseudopuro:

$$\rho_\epsilon = (1 - \epsilon) \rho_I + \epsilon |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (5.26)$$

onde  $|\psi\rangle$  é um estado puro. Ele pode ser, por exemplo, o estado da base computacional  $|11\rangle$ . Da equação 5.26 tem-se o seguinte:

$$|11\rangle\langle 11| = \frac{1}{\epsilon} [\rho_\epsilon - (1 - \epsilon) \rho_I] \quad (5.27)$$

$$= \frac{1}{\epsilon} \sigma + \rho_I. \quad (5.28)$$

Portanto, normalizando a matriz de desvio por  $\epsilon$  e adicionando  $\rho_I$  o estado puro pode ser obtido. Mas, como  $\sigma$  muda com o tempo devido ao processo de relaxação quadrupolar, a perda de pureza fará o estado puro  $|11\rangle$  mudar para um estado de mistura. Na figura 29 (em cima) está mostrado a relaxação da população (elementos de matriz da diagonal principal) do estado  $|11\rangle$ . Isto foi obtido considerando uma normalização fixa, como a equação 5.28 para  $\sigma$  variando no tempo. Como as populações assumem valores negativos para tempos acima de 10 ms, não se tem mais a partir daí matrizes densidades válidas. Portanto, a manutenção de uma normalização como a da equação 5.28, conduz a matrizes que exibem populações negativas para alguns intervalos de tempo. Por outro lado, se o ajuste for feito sobre os valores das populações no maior tempo transcorrido, o estado de equilíbrio  $\rho_{eq}$ , pode-se usar a seguinte normalização:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\epsilon'} \sigma + \rho_I \quad (5.29)$$

tal que  $\rho_{eq}$  tem traço igual a 1 e populações não-negativas. Neste caso (relaxação quadrupolar elétrica para spin nuclear  $\frac{3}{2}$ )  $\epsilon' = 3\epsilon$ . Pode ser visto na figura 29 (embaixo) que as populações neste caso tem valores não-negativos durante todo o tempo, mas em  $t = 0$  se tem valores incorretos para as populações para o estado PPS. Assim também se descarta este método de normalização.

A partir destas duas maneiras diferentes para normalizar as matrizes de desvio inicial e final, ambas ineficazes, pode-se concluir que a normalização deve ser dependente do tempo.

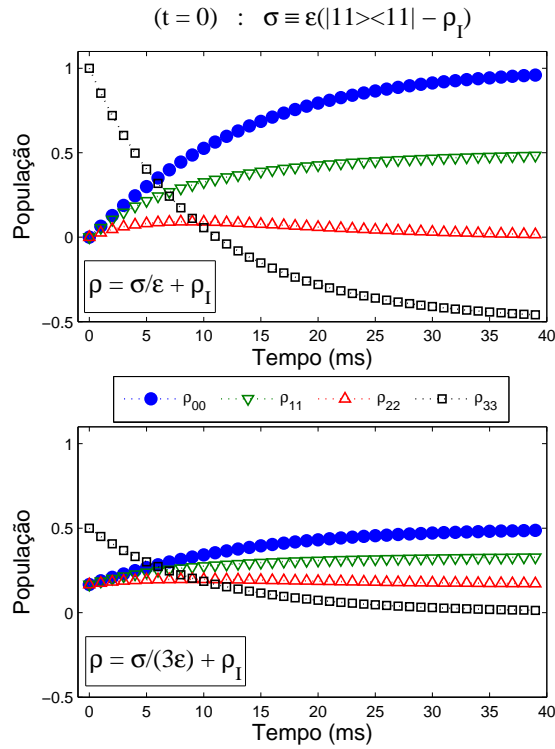


Figura 29: Valores das populações calculadas do estado inicial da base computacional  $|1\rangle$  evoluindo no tempo sob a relaxação puramente quadrupolar. Os dois gráficos representam dois tipos diferentes de normalização fixa no tempo para a matriz de desvio, da qual se obtém a parte do estado pseudopuro. Em cima, uma população da matriz se torna negativa depois de 10 ms. Embaixo, todas as populações são positivas todo o tempo, porém tem valores iniciais incorretos para o estado inicial.

### 5.3.2 Método de normalização dependente do tempo

Primeiro, será considerado as condições inicial e final para a matriz densidade  $\rho(t)$ . Rescrevendo 5.26 de um modo levemente diferente, tem-se para o estado pseudopuro,

$$\rho(t = 0) = \rho_I + \epsilon(|\psi\rangle\langle\psi| - \rho_I). \quad (5.30)$$

Ou seja, o estado PPS é composto por uma mistura estatística máxima,  $\rho_I$ , e uma contribuição de parte pura  $|\psi\rangle$ .

Sob a relaxação, o sistema buscará o estado de equilíbrio. Para esse estado pode-se considerar a interação Zeeman como aquela que mais contribui, ou a mais importante.



No limite de altas temperaturas:

$$\begin{aligned}\rho(t \rightarrow \infty) &= \frac{e^{\beta\hbar\omega\mathbf{I}_z}}{\text{Tr}\left(e^{\beta\hbar\omega\mathbf{I}_z}\right)} \approx \rho_I + \frac{\hbar\beta\omega}{N}\mathbf{I}_z \\ &= \rho_I + 2\mathbf{I}\epsilon(\rho_z - \rho_I),\end{aligned}\quad (5.31)$$

onde  $\mathbf{I}$  é o momento angular do spin nuclear e  $\epsilon = \hbar\beta\omega/2$ , e  $\rho_z \equiv (1/N\mathbf{I})\mathbf{I}_z + \rho_I$ .

A partir disso, pode-se escrever para as respectivas matrizes de desvio inicial e final:  $\sigma_0 = \epsilon(|\psi\rangle\langle\psi| - \rho_I)$  e  $\sigma_\infty = 2\mathbf{I}\epsilon(\rho_z - \rho_I)$ . A matriz de desvio inicial tem polarização  $\epsilon$ , enquanto que a de equilíbrio tem polarização  $2\mathbf{I}\epsilon$ . O fenômeno da relaxação deve conectar estas duas matrizes no tempo. Assim, pode-se escrever uma forma arbitrária para a matriz de desvio:

$$\sigma = \alpha(\rho_\alpha - \rho_I), \quad (5.32)$$

onde  $\alpha$  é a polarização e  $\rho_\alpha$  a sua respectiva matriz densidade. A partir de um dado  $\alpha$  e  $\rho_I$ ,  $\rho_\alpha$  pode ser determinado para qualquer matriz de desvio  $\sigma$ .

Adicionando  $\sigma_0$  em ambos os lados da equação 5.32 e isolando  $\rho_\alpha$ , pode-se obter:

$$\rho_\alpha = \frac{\epsilon}{\alpha}|\psi\rangle\langle\psi| + \frac{1}{\alpha}[\sigma - \sigma_0] + \left(1 - \frac{\epsilon}{\alpha}\right)\rho_I. \quad (5.33)$$

Esta é a expressão final para a matriz densidade para um dado  $\alpha$  e  $\sigma$ . Por exemplo, em  $t = 0$ ,  $\alpha = \epsilon$  e  $\sigma = \sigma_0$ , tem-se o estado puro. Sob a relaxação outros termos entrarão em ação. Note que o primeiro e o último termo do lado direito podem ser interpretados como um canal de despolarização [4], enquanto o termo do meio depende do modelo de relaxação, por exemplo, a teoria de Redfield.  $\alpha$  é um parâmetro ajustado no tempo, o qual varia entre o intervalo  $(0, 2\mathbf{I}\epsilon]$ . É particularmente interessante mencionar que existe uma possível conexão entre  $\alpha$  e o número efetivo de núcleos por estado [102].

A equação 5.33 pode ser usada para obter a matriz densidade normalizada  $\rho_\alpha$ , em qualquer instante de tempo, a partir de matrizes de desvio obtidas experimentalmente. Um exemplo numérico é mostrado na figura 30, para os mesmos parâmetros usados para calcular os dados da figura 29. Em qualquer instante de tempo as populações sempre somam 1 e nunca se tornam negativas.

### 5.3.3 Resultados experimentais

- **Estados da base computacional**

Na figura 31 está mostrado as curvas de polarização  $\alpha$  para diferentes estados ini-

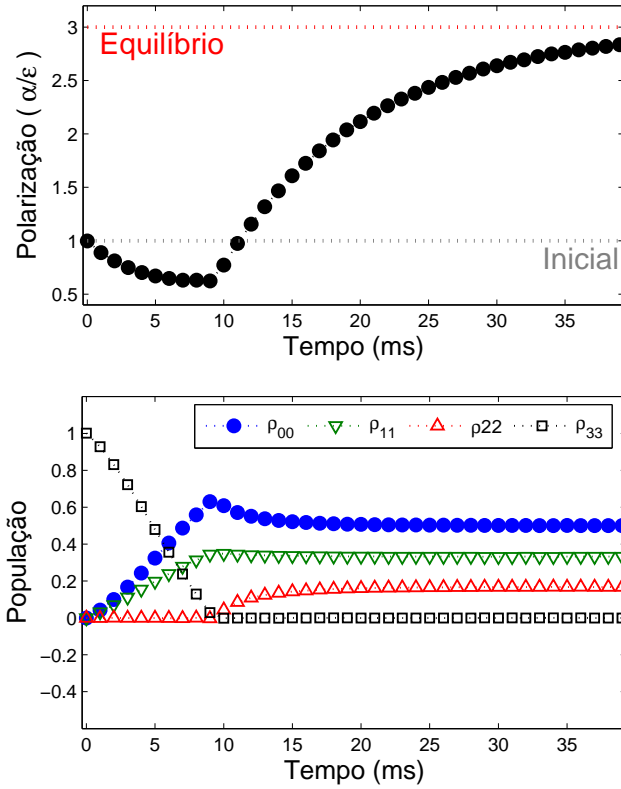


Figura 30: Evolução temporal da polarização e as respectivas populações normalizadas para o spin nuclear 3/2 estado inicial  $|11\rangle\langle 11|$ .

ciais, a saber os estados da base computacionais  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ , obtidos dos resultados do experimento de relaxação em [3].

A matriz densidade para qualquer estado da base computacional é diagonal e a polarização para cada um destes estados é diferente. Isto acontece porque a relaxação age diferentemente sobre cada elementos da diagonal da matriz densidade. Como a população de cada estado quântico relaxa em taxas diferentes [9], a normalização também será diferente.

- **Morte súbita do emaranhamento**

Emaranhamento é uma correlação quântica que revela propriedades não-locais de um dado sistema. Dessa forma para calcular tal correlação ou, em outras palavras, medir o grau de emaranhamento dentro do sistema, é possível usar o conceito da concorrência [45]. Para uma dada matriz densidade  $\rho$ , a concorrência pode ser escrita como:

$$C(\rho) = 2\max [0, Q(t)] = 2\max \left[ 0, |z| - \sqrt{ad}, |w| - \sqrt{bc} \right], \quad (5.34)$$

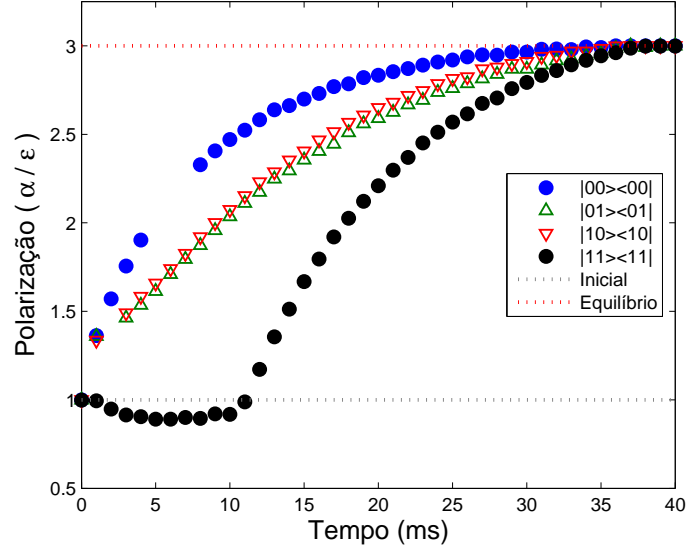


Figura 31: Polarização para os estados da base computacional emulados no spin nuclear  $3/2$ . Estão mostradas também os limites para a polarização inicial e a de equilíbrio. Note que as polarizações iniciais são  $\epsilon$ , enquanto que as finais (de equilíbrio) são  $2\epsilon$ . Estes dados experimentais foram obtidos de um experimento anterior a esta tese [3].

onde os  $\lambda_i$ s são os autovalores, em ordem decrescente, da matriz  $R \equiv \rho(\sigma_y \otimes \sigma_y)\rho^*(\sigma_y \otimes \sigma_y)$ . É importante notar que para matrizes densidades da seguinte forma

$$\rho^{AB} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & w \\ 0 & b & z & 0 \\ 0 & z^* & c & 0 \\ w^* & 0 & 0 & d \end{pmatrix}, \quad (5.35)$$

chamado de estado X, a concorrência tem uma solução analítica dada por:

$$\mathcal{C}(\rho) = 2 \max \{0, \mathcal{C}^I; \mathcal{C}^{II}\}, \quad (5.36)$$

onde  $\mathcal{C}^I = |z| - \sqrt{ad}$  e  $\mathcal{C}^{II} = |w| - \sqrt{bc}$  [103, 104].

Para um sistema de RMN, descrito pela equação 5.26, foi mostrado que mesmo sendo  $|\psi\rangle$  um estado puro emaranhado, i.e., um estado da base de Bell, a matriz densidade total é sempre separável [69]. Isto acontece porque a polarização é muito pequena ( $\epsilon \approx 10^{-5}$ , como já foi dito antes), significando que esta matriz densidade é altamente misturada. Contudo, a RMN é apta ainda a produzir a dinâmica correta

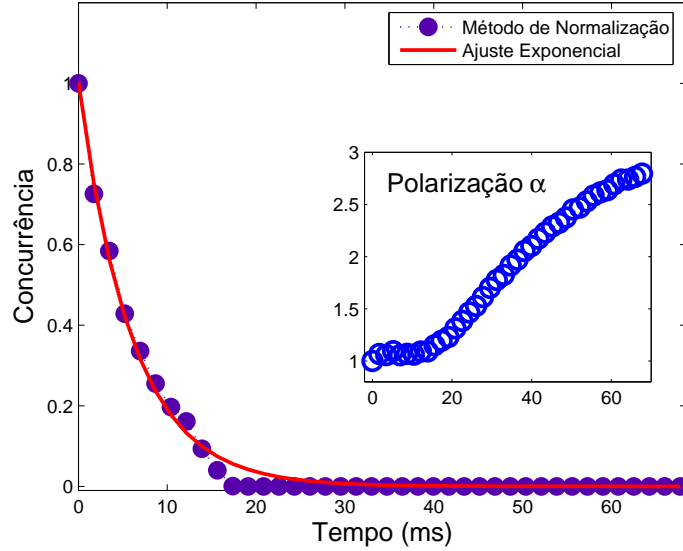


Figura 32: Decaimento da concurrência do estado inicial pseudo-emaranhado  $|\psi^+\rangle = (|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$ . Os dados foram obtidos de matrizes de desvio da relaxação do núcleo  $^{23}\text{Na}$ , normalizado pelo procedimento descrito na seção 5.3.2. A linha sólida é um ajuste exponencial, incluído para comparação. No gráfico interno, a curva de polarização  $\alpha$  utilizada para normalizar a relaxação do estado pseudo-emaranhado é exibida.

de tais estados pseudo-emaranhados, pois eles se comportam como estados puros emaranhados [105].

Muitos trabalhos tem sido realizados sobre a dinâmica do emaranhamento [35, 39, 41, 106]. Sempre foi esperado que a dinâmica da concurrência pudesse dar um decaimento assintótico do grau de emaranhamento, pois ele é o comportamento típico de processos de descoerência. Contudo, para alguns estados quânticos foi relatado um fenômeno curioso, chamado de morte súbita do emaranhamento, onde o grau de emaranhamento desaparece à tempos finitos [35]. Isto foi medido recentemente em sistemas ópticos [107] e atômicos [43].

A figura 32 mostra o resultado de um experimento de RMN que exhibe a morte súbita do emaranhamento do estado pseudo-emaranhado  $|\psi^+\rangle = (|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$ , onde sua concurrência para tal estado é dado pelo termo  $\mathcal{C}^I$ , usando o procedimento de normalização descrito na seção 5.3.2 sob a relaxação do  $^{23}\text{Na}$ . A linha contínua é um ajuste exponencial, incluído para comparação (decaimento assintótico). Pode-se ver claramente que a concurrência se anula para um tempo finito um pouco abaixo de 20 ms, o qual é da ordem do tempo de relaxação transversal da amostra.

- **A relaxação quadrupolar observada na função de Wigner discreta**

Outra descrição usual para estados quânticos é o formalismo da função de Wigner, o

qual consiste na representação dos estado quântico no espaço de fases. As funções de Wigner podem ser obtidas dos chamados operadores de pontos do espaço de fases, conforme já fora explicado no capítulo anterior.

Para o caso de dois q-bits, a função de Wigner discreta, obtida a partir da expressão

$$W(q, p) = \text{Tr} [\rho A(q, p)],$$

onde cada operador de ponto do espaço de fases  $A(q, p)$ , neste caso, pode ser escrito matricialmente desta forma:

$$A(0, p) = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i^p \\ 0 & 0 & (-1)^p & 0 \\ 0 & (-i)^p & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.37)$$

$$A(1, p) = \frac{e^{i\pi p/N}}{8} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ i^p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-1)^p \\ 0 & 0 & (-i)^p & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.38)$$

$$A(2, p) = \frac{e^{i2\pi p/N}}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i^p & 0 & 0 \\ (-1)^p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-i)^p \end{pmatrix}, \quad (5.39)$$

$$A(3, p) = \frac{e^{i3\pi p/N}}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & i^p & 0 \\ 0 & (-1)^p & 0 & 0 \\ (-i)^p & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.40)$$

A descoerência de dois pacotes de onda localizados, conforme mostrada em um capítulo no início desta tese, tem a função de Wigner com dois picos localizados e um padrão não-clássico de interferência entre eles, o qual oscila entre valores positivos e negativos. Tais oscilações desaparecem quando o sistema está acoplado com um ambiente, levando a conhecida transição quântico-clássico. A figura 33 mostra o resultado obtido com o experimento de RMN para a função de Wigner para o estado

pseudo-emaranhado  $|\psi^+\rangle = (|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$  evoluindo, sob a relaxação quadrupolar, para o estado de equilíbrio. A duração do experimento é de cerca de 70 ms. Na figura 33(a) é mostrado a representação deste estado (o da esquerda) no espaço de fases discreto, assim como o referente ao estado de equilíbrio (o da direita). Note que  $W(0, p)$  e  $W(6, p)$  são positivos, enquanto  $W(7, p)$  é uma linha oscilante entre eles. A oscilação de  $W(2, p)$  e  $W(4, p)$  são devidas ao uso de condições de contorno periódicas e da aplicação da transformada de Fourier discreta para obter a coordenada do momento. Tais “imagens” são importantes para se calcular corretamente as distribuições marginais do momento como  $\sum_{q=0}^{2N-1} W(q, p)$ , a fim de garantir que ela seja uma distribuição de probabilidade adequada. Figura 33(b) mostra o mesmo que (a), porém, para transcorrido o tempo 3 e 12 ms, mas agora normalizados de acordo com o método descrito na seção 5.3.2. Pode-se ver claramente as mudanças ocorridas nas funções de Wigner causadas pela relaxação quadrupolar, em particular no padrão de interferência.

A evolução temporal da distribuição dos momentos pode ser visto na figura 33(c). A distribuição inicial são os pontos vermelhos, ( $\bullet$ ), enquanto que os pontos azuis, ( $\bullet$ ), são os valores finais. Valores intermediários são os círculos ( $\circ$ ). Do gráfico pode-se ver que os momentos evoluem de um valor localizado  $p = 0$ , para uma distribuição homogênea sobre todos os momentos (pode-se ver isto melhor no gráfico pequeno interno, onde somente os valores pares do momento são considerados). Esta é uma indicação de que não existe o fenômeno de localização [108], no mesmo sentido que ocorre em mapas quânticos classicamente caóticos. E finalmente, a figura 33(d) exhibe a evolução temporal do termo de interferência,  $W(7, p)$ . Pode-se ver a descoerência atuando pela comparação entre os pontos iniciais vermelhos ( $\bullet$ ) e os pontos finais azuis ( $\bullet$ ) durante este processo de relaxação.

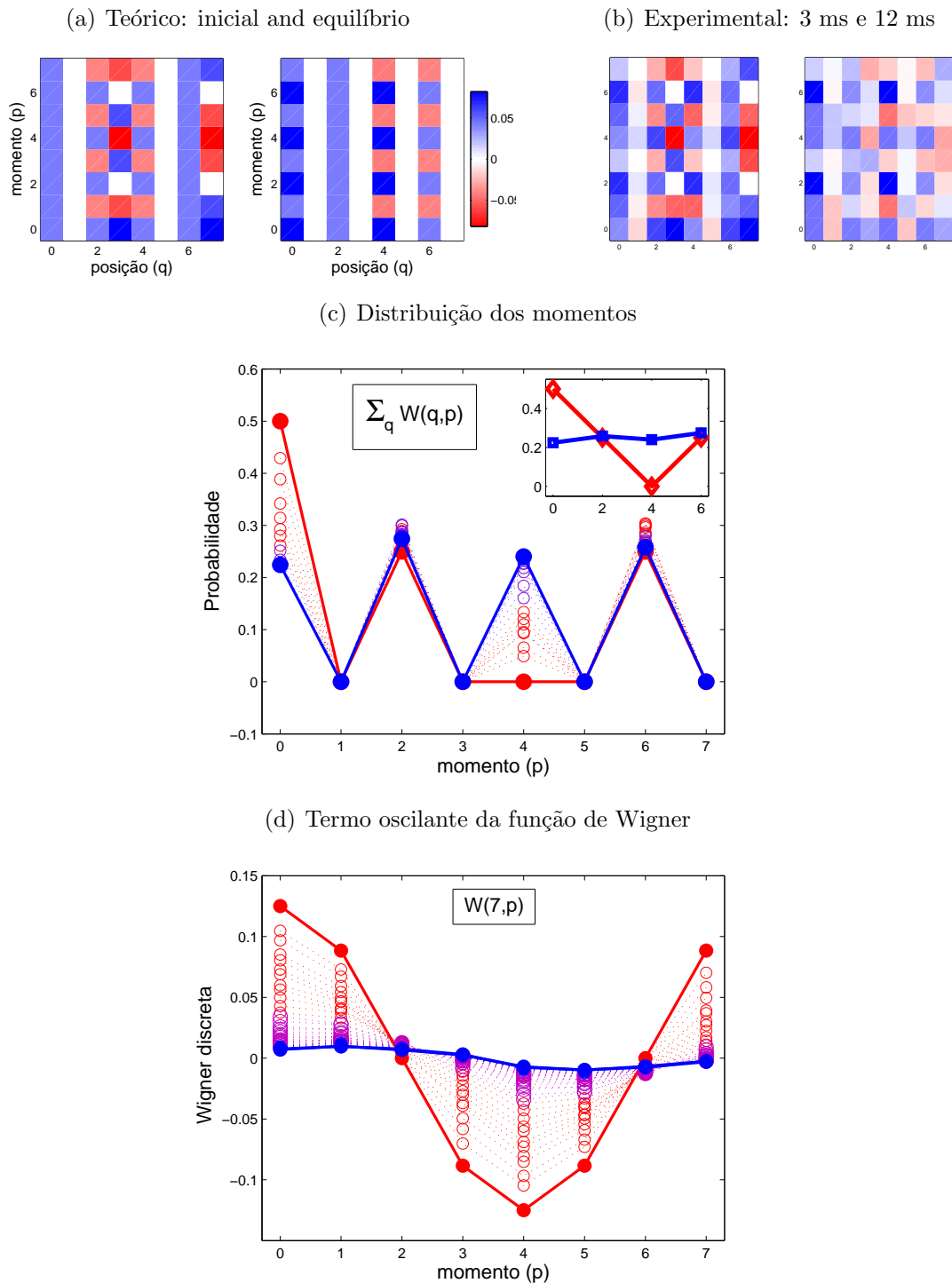


Figura 33: A descoerência do estado pseudo-emaranhado observado sob efeito da relaxação quadrupolar. Em (a) e (b) são exibidas as funções de Wigner discretas teóricas e experimentais, onde os quadrados azuis (vermelhos) representam valores positivos (negativos) e quadrados brancos são valores nulos. Eixos horizontais (verticais) representam a coordenada posição (momento). A evolução temporal está mostrada em (c) para a distribuição discreto dos momentos e em (d) para o termo oscilante  $W(7, p)$ . Pontos vermelhos (azuis) são os valores inicial (final) e o pequeno gráfico interno mostra a distribuição dos momentos inicial (vermelho) e final (azuis) somente para os momentos pares.

## 6 Conclusões e perspectivas

Este capítulo resume este trabalho, sintetizando o que foi realizado em cada uma das abordagens aqui apresentadas, e propõe o que pode-se buscar a partir daqui.

Estudamos a relaxação de um sistema quadrupolar, originado por flutuações do campo elétrico local, utilizando a linguagem de circuitos quânticos e seguindo uma abordagem do processamento da informação quântica. Da teoria de Redfield, fomos capazes de descrever a relaxação quadrupolar por um modelo no qual o ambiente está representado por cinco q-bits e três canais quânticos diferentes que atuam sob o sistema quadrupolar. A interação entre o ambiente e o spin nuclear  $I = 3/2$  foi descrita por um circuito quântico completamente compatível com a teoria da relaxação de Redfield. As previsões teóricas foram comparadas com resultados experimentais, que foram objeto de uma investigação anterior a cerca do processo de relaxação de um núcleo quadrupolar de spin  $3/2$ , o qual é equivalente (no processamento da informação quântica) a um sistema de dois q-bits. A boa concordância apresentada entre os resultados teóricos e experimentais, mostra que o circuito quântico derivado neste trabalho fornece um bom modelo de computação quântica para a relaxação.

Mesmo que muitos estudos envolvendo sistemas quânticos abertos tenham sido realizados ao longo das últimas décadas, não existe nenhum estudo que considere o fenômeno de relaxação como um processo computacional. Acreditamos que desenvolvimentos nesse sentido possam trazer uma melhor compreensão sobre sistemas quânticos abertos, assim como produzir novos desdobramentos no problema de simulação de tais sistemas utilizando computadores quânticos.

Em um segundo estudo, foi apresentado um método de normalização da matriz de desvio de RMN que inicialmente tem uma parte pura (matriz densidade do estado pseudopuro), e que evolui sob um processo de relaxação. Com efeito, o método permite seguir diretamente a parte inicialmente pura da matriz densidade relativa ao estado do spin nuclear  $I = 3/2$ , uma vez que ela é mantida como uma verdadeira matriz densidade ao longo



de todo o processo de relaxação do tipo puramente quadrupolar, sendo interessante para o desenvolvimento de novos experimentos de processamento de informação quântica no contexto da RMN. O método exemplificou o estudo da relaxação de um estado, inicialmente pseudo-emaranhado, e que sob o efeito da relaxação quadrupolar, exibiu o fenômeno da morte súbita do emaranhamento daquele estado inicial. Além disso, pudemos calcular as funções de Wigner a partir de matrizes obtidas experimentalmente (através da tomografia de estado), possibilitando representar a relaxação do estado pseudo-emaranhado no espaço de fases discreto. Isto é o equivalente à observação da descoerência no espaço de fases para sistemas quânticos com graus de liberdades contínuos, como é o caso da óptica quântica.

Em espectroscopia RMN, o estudo da relaxação da magnetização nuclear é uma área muito bem desenvolvida e amplamente divulgada. No contexto do processamento da informação quântica por RMN (PIQRMN), a relaxação tem sido apresentada ora como um efeito indesejável, pois destrói a coerência dos estados quânticos, ora utilizada como um equivalente à medida projetiva, o equivalente à realização do traço parcial sobre um certo q-bit da matriz densidade total do sistema.

Por certo, a junção dos mecanismos de relaxação com os estados quânticos do PIQRMN merece ser considerado. De fato, esta tese ficou vinculada a somente um tipo de sistema físico (spin nuclear  $3/2$  em um cristal líquido), porém, ambos os resultados tem um amplo alcance. O modelo de circuito quântico, por exemplo, fornece um método de busca para os tipos de canais podem estar presentes no sistema, mesmo sem conhecer parâmetros fundamentais para os espectroscopistas de RMN, como as densidades espectrais reduzidas. Quanto ao método de normalização, este é geral, podendo ser aplicado para sistemas quânticos com qualquer valor de spin nuclear e também para sistemas acoplados, pois só depende do estado pseudopuro inicial e do estado de equilíbrio, ambos escritos como uma matriz identidade normalizada mais uma matriz de desvio.

Outros conjuntos de spins, como spins de elétrons por exemplo, também podem ser alvo da aplicação do método de normalização das matrizes de desvio, desde que exista a condição onde o estado puro corresponda a uma fração do total dos spins (uma determinada polarização).

## APÊNDICE A – O bit quântico

De maneira análoga ao caso clássico, os dois estados de um q-bit é representado por  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ . Isto nada mais é do que os dois estados possíveis de um bit usual (0 ou 1), porém, escritos numa representação de estados quânticos na notação de Dirac. Diferentemente, o q-bit pode ser escrito de uma forma geral de seguinte maneira:

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

que representa o princípio de superposição de estados da mecânica quântica, e que mostra uma característica distinta do caso clássico. Ou seja, um q-bit pode estar em um estado que ao mesmo tempo é 0 e 1, o que não ocorre normalmente no caso do bit.  $\alpha$  e  $\beta$  são números complexos, e os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  são ortonormais, e portanto, base para o espaço vetorial complexo de duas dimensões. Esta base é chamada de *base computacional*.

Uma representação geométrica para o estado quântico do q-bit passa por uma parametrização dada pela seguinte expressão:

$$|\psi\rangle = e^{i\gamma} \left( \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right),$$

em que  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $\gamma$  são números reais. Pode-se ignorar o fator  $e^{i\gamma}$ , pois ele não é observável (a informação contida no estado  $\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle$  é invariante sob uma transformação de fase global). Geometricamente, os números  $\theta$  e  $\varphi$  (coordenadas polar e azimutal, respectivamente) definem um ponto sobre a superfície da esfera de raio unitário, a chamada *esfera de Bloch*.

Um sistema com dois q-bits corresponde a base computacional  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ , que em um estado de superposição deles, pode ser escrito da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = \alpha_{00}|00\rangle + \alpha_{01}|01\rangle + \alpha_{10}|10\rangle + \alpha_{11}|11\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Particularmente, as superposições

$$|\beta_{00}\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\beta_{01}\rangle = \frac{|01\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}},$$

$$|\beta_{10}\rangle = \frac{|00\rangle - |11\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\beta_{11}\rangle = \frac{|01\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}}$$

são superposições que recebem o nome de *base de Bell*. Cada um desses estados apresentam correlações tipicamente quânticas, o que está relacionado com a propriedade de emaranhamento.

A generalização para  $n$  q-bits é diretamente obtida escrevendo os estados da base computacional como  $|x_1x_2\cdots x_n\rangle$ , de modo que um estado quântico arbitrário de tal sistema tem  $2^n$  números complexos.

## A.1 Medida quântica

A interpretação de uma medida quântica é a seguinte: quando se mede um q-bit, pode-se encontrar para o estado A.1 o resultado 0 com probabilidade  $|\alpha|^2$ , e o resultado 1 com probabilidade  $|\beta|^2$ . Naturalmente,  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , na medida em que as probabilidades devem ter a soma igual a 1. Isto, geometricamente, é um vetor unitário no espaço vetorial complexo de duas dimensões.

De modo semelhante, para o caso de dois q-bits, uma medida sobre o estado A.2 resulta em  $x$  (igual a uma destas ocorrências 00, 01, 10, 11), com probabilidade  $|\alpha_x|^2$ .

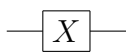
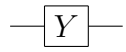
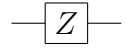
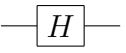
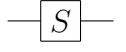
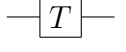
Além disso, as medidas quânticas mudam o estado do q-bit fazendo-o colapsar para algum estado específico consistente com o resultado da medida. Se a medida tem como objetivo a inferir a ocorrência 0 do estado da equação A.1, a probabilidade dela é  $|\alpha|^2$  e o estado após a medida é  $|0\rangle$ .

Note que os estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  representam apenas uma dentre muitas escolhas possíveis para a base de estados de um q-bit. De modo geral, dada uma base de estados de um q-bit  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , é possível expressar um estado arbitrário como uma combinação linear destes estados:  $\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$ . Além disso, se os estados forem ortonormais, é possível realizar uma medida com relação à base  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ , tendo como resultado  $a$  com probabilidade  $|\alpha|^2$  e  $b$  com probabilidade  $|\beta|^2$ .

## APÊNDICE B – Circuitos quânticos e matrizes

Aqui será apresentado alguns símbolos esquemáticos, bem como as suas respectivas formas matriciais, para a representação de transformações unitárias frequentemente utilizadas no projeto de circuitos quânticos. As linhas e as colunas das transformações unitárias são indexadas da esquerda para a direita, de cima para baixo, como  $00\dots 0$ ,  $00\dots 1$  até  $11\dots 1$ , com o fio inferior sendo o bit menos significativo.

### Portas de um q-bit:

Pauli $\sigma_x$		$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
Pauli $\sigma_y$		$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$
Pauli $\sigma_z$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
Hadamard		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$
Fase		$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
$\pi/8$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\pi/4} \end{pmatrix}$

Pode-se também decompor uma operação unitária qualquer  $U$  sobre um único q-bit em termos de rotações  $R_\phi(\theta) = \exp\{-i\theta I_\phi\}$  como

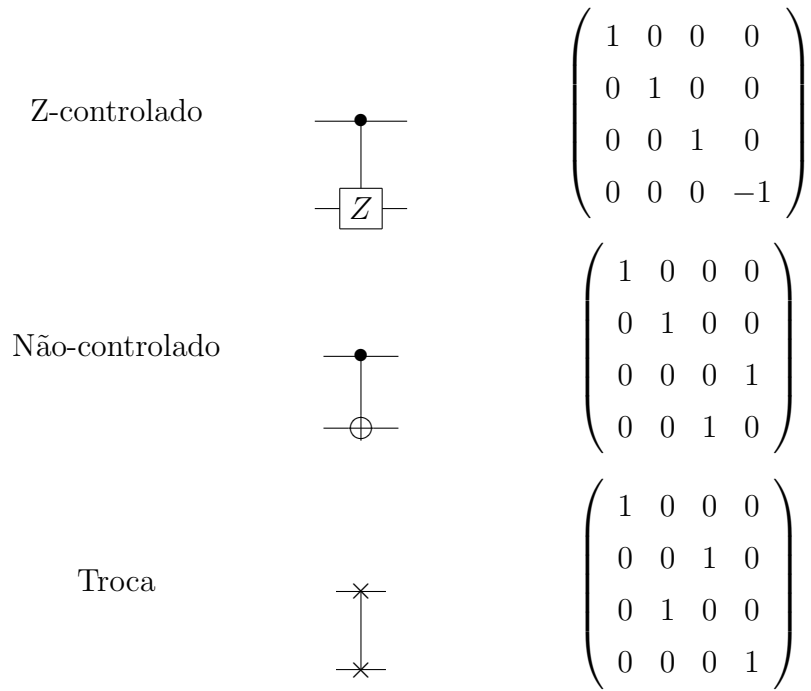
$$U = e^{i\alpha} R_z(\beta) R_z(\gamma) R_z(\delta),$$

para os números reais  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  [4]. E desse resultado, pode-se escrever ainda:

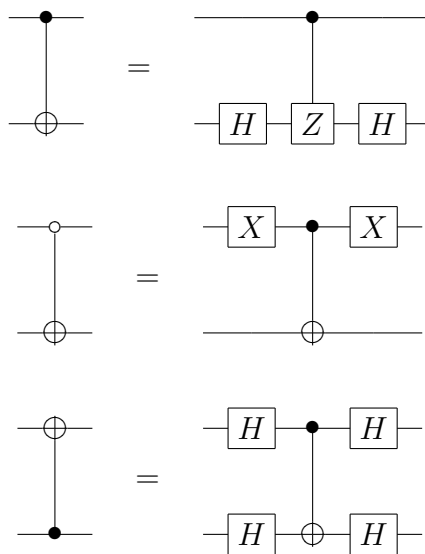
$$U = e^{i\alpha} A \sigma_x B \sigma_x C \tag{B.1}$$

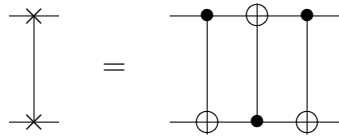
onde  $ABC = \mathbf{1}$ , sendo  $\alpha$  um fator de fase global.

**Portas de múltiplos q-bits:**

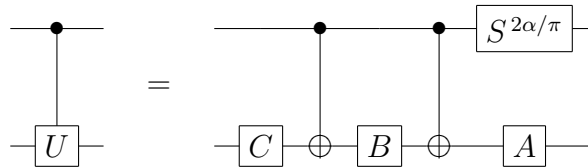


Algumas decomposições de portas de múltiplos q-bits:



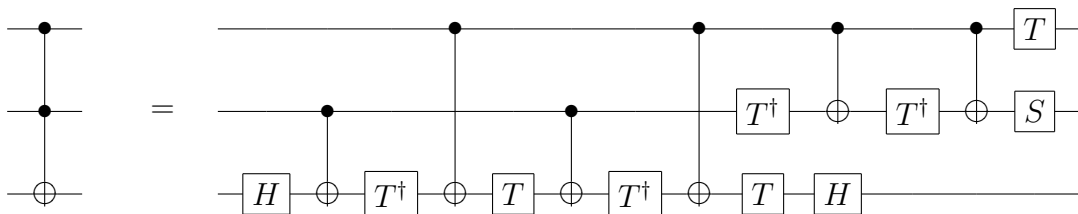


E da equação B.1, pode-se obter o seguinte:

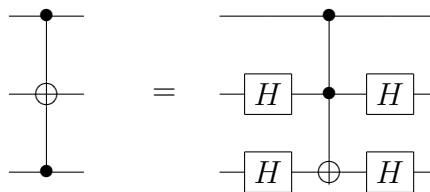


em que deve ser satisfeita a condição:  $ABC = \mathbf{1}$ .

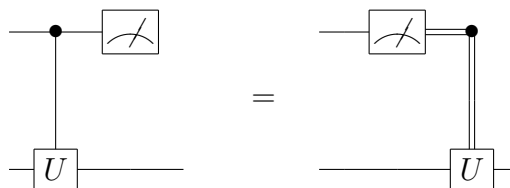
Uma porta importante para três q-bits é a porta Toffoli:



E ao se utilizar uma das decomposições mostradas acima, pode-se obter esta outra Toffoli, muito importante para o circuito quântico de espalhamento, o qual fornece a função de Wigner discreta:



Sobre a representação de medidas quânticas nos circuitos, vale a pena ressaltar a seguinte propriedade:



## Referências

- [1] ZUREK, W. H. Decoherence and the transition from quantum to classical. *Physics Today*, v. 44, n. 10, p. 36, 1991. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/quant-ph/0306072>>. (document), 1, 2.1, 2.2
- [2] ESTRADA, R. A. *Estudo de Processos Quânticos através da Ressonância Magnética Nuclear em Sistemas Quadrupolares*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008. (document), 4.2.3, 19, 5.1
- [3] AUCCAISE, R. et al. A study of the relaxation dynamics in a quadrupolar NMR system using Quantum State Tomography. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 192, n. 1, p. 17–26, 2008. (document), 1, 4.2.1, 4.2.1, 4.2.3, 5.1, 5.1, 5.2.2, 5.2.2, 5.3.3, 31
- [4] NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum computation and quantum information*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. (document), 2.1, 1, 2.1, 2.1, 2.1, 3.1, 3.1.2, 3.2, 3.2, 3.2, 4.2.1, 4.2.2, 4.2.2, 4.2.2, 4.2.2, 5.2.1, 5.2.1, 5.2.1, 5.2.2, 5.3.1, 5.3.2, B
- [5] HORE, P. J. *Nuclear Magnetic Resonance*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995. (document), 2, 3, 2.4.2, 2.4.3, 4.2.3
- [6] KAISER, R.; WESTBROOK, C.; DAVIDS, F. (Ed.). *Environment-induced and the transition from quantum to classical*. Proceedings os the Les Houches Session LXXII, [S.l.]: Springer Verlag, Berlin, 2001. 533–614 p. 1
- [7] NIELSEN, M. A.; KNILL, E.; LAFLAMME, R. Complete quantum teleportation using nuclear magnetic resonance. *Nature*, v. 396, p. 52–55, 1998. 1, 3.2
- [8] MIQUEL, C.; PAZ, J. P.; SARACENO, M. Quantum computers in phase space. *Physical Review A*, v. 65, p. 062309, 2002. 1, 4.3.1, 4.3.2
- [9] SARTHOUR, R. S. et al. Relaxation of coherent states in a two-qubits NMR quadrupole system. *Physical Review A*, v. 68, p. 022311, 2003. 1, 5.3.3
- [10] BONK, F. A. et al. Quantum-state tomography for quadrupole nuclei and its application on a two-qubit system. *Physical Review A*, v. 69, p. 042322, 2004. 1, 4.1.2
- [11] BONK, F. A. et al. Quantum logical operations for spin 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 175, p. 226–234, 2005. 1, 4.1.2
- [12] TELES, J. et al. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 154506, 2007. 1, 4.1.2, 5.1

- [13] SOUZA, A. M. et al. Nmr analog of bell's inequalities violation test. *New Journal of Physics*, v. 10, p. 033020, 2008. 1
- [14] SOUZA, A. M. et al. Experimental determination of thermal entanglement in spin clusters using magnetic susceptibility measurements. *Physical Review B*, v. 77, p. 104402, 2008. 1
- [15] HEISENBERG, W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik*, v. 43, p. 172–198, 1927. 2.1
- [16] WHEELER, J. A.; ZUREK, W. H. *Quantum Theory and Measurement*. Princeton: Princeton University Press, 1983. 2.1
- [17] WOOTTERS, W. K.; ZUREK, W. H. A single quantum cannot be cloned. *Nature*, v. 299, p. 802–803, 1982. 2.1
- [18] GIULINI, D. et al. *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*. [S.l.]: Springer, 1996. 2.1
- [19] SCHLOSSHAUER, M. *Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition*. [S.l.]: Springer, 2007. 2.1
- [20] HORNBERGER, K. Introduction to decoherence theory. *Lecture Notes in Physics*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 768, p. 223–278, 2009. ISSN 1616-6361. 2.1
- [21] ALMEIDA, A. M. O. de. *Sistemas Hamiltonianos: Caos e Quantização*. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 1995. 2.2, 4.3.1
- [22] MAIA, R. N. P. *O Limite Semiclássico da Descoerência em Sistemas Caóticos*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2007. 2.2
- [23] RAMÍREZ, D. E. Z. *Aproximações Uniformes de Operadores de Densidade no espaço de fases*. Dissertação (Mestrado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2007. 2.2
- [24] NICÁCIO, F. A. N. *Estudo Semiclássico de Pacotes Gaussianos e suas Superposições*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2009. 2.2
- [25] BERRY, M. et al. Quantum maps. *Annals of Physics*, v. 122, n. 1, p. 26–63, 1979. 2.2
- [26] BALAZS, N. L.; VOROS, A. The quantized baker's transformation. *Annals of Physics*, v. 190, p. 1–31, 1989. 2.2
- [27] SARACENO, M. Classical structure in the quantized baker transformation. *Annals of Physics*, v. 199, p. 37–60, 1990. 2.2, 4.3
- [28] ABREU, R. F. *Geração de Emaranhamento por Mapas Quânticos*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2007. 2.2
- [29] BIANUCCI, P.; PAZ, J. P.; SARACENO, M. Decoherence for classically chaotic quantum maps. *Physical Review E*, v. 65, p. 046226, 2002. 2.2, 4.3.1



- [30] FEYNMAN, R. P.; VENON, F. L. The Theory of a General Quantum System Interacting with a Linear Dissipative System. *Annals of Physics*, v. 24, p. 118, 1963. 2.2
- [31] CALDEIRA, A.; LEGGETT, A. J. Influence of dissipation on quantum tunneling in macroscopic systems 46. *Physical Review Letters*, v. 46, p. 211, 1981. 2.2
- [32] WEISS, U. *Quantum Dissipative Systems*. [S.l.]: World Scientific, 1999. 2.2, 4.2.3
- [33] SCHRÖDINGER, E. Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik. *Naturwissenschaften*, v. 23, p. 807, 1935. 2.3
- [34] EINSTEIN, A.; PODOLSKY, B.; ROSEN, N. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*, v. 47, p. 777, 1935. 2.3
- [35] YU, T.; EBERLY, J. H. Sudden death of entanglement. *Science*, v. 323, p. 598–601, January 2009. 2.3, 5.3.3
- [36] BENNETT, C. H. et al. Teleporting an Unknown Quantum State via Dual Classical and Einstein-Podolsky-Rosen Channels. *Physical Review Letters*, v. 70, n. 13, p. 1895–1898, 1993. 2.3
- [37] BRASSARD, G.; BRAUNSTEIN, S.; CLEVE, R. Teleportation as a quantum computation. *Physica D*, v. 120, p. 43–47, 1998. 2.3
- [38] ZUREK, W. H. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical. *Reviews of Modern Physics*, v. 75, p. 715–775, 2003. 2.3
- [39] YU, T.; EBERLY, J. H. Phonon decoherence of quantum entanglement: Robust and fragile states. *Physical Review B*, v. 66, p. 193306, 2002. 2.3, 5.3.3
- [40] SIMON, C.; KEMPE, J. Robustness of multiparty entanglement. *Physical Review A*, v. 65, p. 052327, 2002. 2.3
- [41] DÜR, W.; BRIEGEL, H. J. Stability of macroscopic entanglement under decoherence. *Physical Review Letters*, v. 92, p. 18043, 2004. 2.3, 5.3.3
- [42] YU, T.; EBERLY, J. H. Sudden death of entanglement. Material de suporte ao artigo. 2009. Disponível em: <[www.sciencemag.org/cgi/content/full/323/5914/598/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/323/5914/598/DC1)>. 2.3
- [43] LAURAT, J. et al. Heralded entanglement between atomic ensembles: preparation, decoherence, and scaling. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 180504, 2007. 2.3, 5.3.3
- [44] ALMEIDA, M. P. et al. Environment-Induced Sudden Death of Entanglement. *Science*, v. 316, n. 5824, p. 579–582, 2007. 2.3
- [45] WOOTTERS, W. K. Entanglement of Formation of an Arbitrary State of Two Qubits. *Physical Review Letters*, v. 80, p. 2245–2248, 1998. 2.3, 5.3.3
- [46] CHUNG, K. C. *Introdução à Física Nuclear*. [S.l.]: Editora da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2001. 2.4

- [47] ABRAGAM, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994. 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3, 3.1.2, 3.1.3, 4.1, 4.2.3
- [48] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. 2.4.1
- [49] HORE, P. J.; JONES, J. A.; WIMPERIS, S. *NMR: The Toolkit*. [S.l.]: Oxford University Press, 2003. 2.4.3, 3.1.3
- [50] OLIVEIRA, I. S. et al. *NMR quantum information processing*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 3.1, 3.2, 4.2.1
- [51] SUTER, D.; MAHESH, T. S. Spins as qubits: Quantum information processing by nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 052206, 2008. 3.1, 4.1.1, 5.3.1
- [52] SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. [S.l.]: Adisson Wesley Longman, 1994. 2, 3.1.2, 4.1
- [53] GERSTEIN, B. C.; DYBOWSKI, C. R. *Transient Techniques in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice*. [S.l.]: New York: Academic Press, 1985. 2, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.3, 3.3.1
- [54] WILCOX, R. M. Exponential Operators and Parameter Differentiation in Quantum Physics. *Journal of Mathematical Physics*, v. 8, p. 962, 1967. 3.1.2
- [55] LEVITT, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2008. 3.1.3, 3.3, 3.3, 3.3, 4.1
- [56] SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. [S.l.]: Haper and Row Publishers, 1963. 3.1.3
- [57] MUNOWITZ, M. *Coherence and NMR*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1988. 3.1.3, 3.1.3, 3.3
- [58] NETO, J. T. de C. *Tomografia de Estado Quântico via Ressonância Magnética Nuclear através de Rotações Globais do Sistema de Spins*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2007. 3.1.3, 3.1.4, 3.1.4, 4.1.1, 4.1.2, 4.1.2, 5.1
- [59] ERNST, R. R.; BODENHAUSEN, G.; WOKAUN, A. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. [S.l.]: Clarendon Press, Oxford, 1987. 3.1.3, 3.3.1
- [60] MEHRING, M. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. [S.l.]: verificar, 1900. 3.1.3, 3.3.1
- [61] LEVITT, M. H. Composite Pulses. *Progress in NMR spectroscopy*, v. 18, p. 61–122, 1986. 3.1.3
- [62] CUMMINS, H. K.; JONES, J. A. Use of composite rotations to correct systematic errors in nmr quantum computation. *New Journal of Physics*, v. 2, n. 6, p. 1–12, 2000. 3.1.3, 3.1.4

- [63] CUMMINS, H. K.; JONES, J. A. Resonance offset tailored pulses for nmr quantum computation. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 148, p. 338–342, 2001. 3.1.3, 3.1.4
- [64] CUMMINS, H.; LLEWELLYN, G.; JONES, J. Tackling systematic errors in quantum logic gates with composite rotations. *Physical Review A*, v. 67, p. 042308, 2003. 3.1.3, 3.1.4
- [65] ALWAYS, W. G.; JONES, J. A. Arbitrary precision composite pulses for nmr quantum computing. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 189, p. 114–120, 2007. 3.1.3
- [66] FREEMAN, R. Shaped radiofrequency pulses in high resolution nmr. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 32, p. 59–106, 1998. 3.1.3
- [67] PRAVIA, M. A. et al. Robust control of quantum information. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 19, p. 9993–10001, 2003. 3.1.4
- [68] BOULANT, N. et al. Incoherent noise and quantum information processing. *Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 7, p. 2955–2961, 2004. 3.1.4
- [69] BRAUNSTEIN, S. L. et al. Separability of very noisy mixed states and implications for nmr quantum computing. *Physical Review Letters*, v. 83, p. 1054–1057, 1999. 3.2, 5.3.3
- [70] BRAUNSTEIN, G. B. S. L.; CLEVE, R. Teleportation as a quantum computation. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 120, p. 43–47, 1998. 3.2
- [71] STEANE, A. Título desconhecido. *Proceedings of Royal Society London A*, v. 452, p. 2551–2577, 1996. 3.2
- [72] CORY, D. G. et al. Experimental quantum error correction. *Physical Review Letters*, v. 81, p. 2152–2155, 1998. 3.2
- [73] VANDERSYPEN, L. M. K. et al. Experimental realization of shor’s quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, v. 414, p. 883–887, 2001. 3.2
- [74] WEINSTEIN, Y. S. et al. Implementation of the quantum fourier transform. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 1889–1891, 2001. 3.2
- [75] BONK, F. A. *Tomografia de Estados Quânticos em Sistemas de Núcleos Quadrupolares com spin 3/2: Uma Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear á Computação Quântica*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2005. 4.1.1, 4.1.2
- [76] FORTUNATO, E. M. et al. Design of Strongly Modulating Pulses to Implement Precise Effective Hamiltonians for Quantum Information Processing. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 17, p. 7599–7606, 2002. 4.1.1, 4.1.1
- [77] NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308–313, 1965. 4.1.1
- [78] MACHADO, S. R. *Implementação da Transformada de Fourier Quântica em Núcleos Quadrupolares*. Dissertação (Mestrado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008. 4.1.1

- [79] BRASIL, C. A. *Tomografia de Estados Quânticos em sistemas de 3 q-bits: uma ferramenta da Ressonância Magnética Nuclear para aplicações em Computação Quântica*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2008. 4.1.1
- [80] FERREIRA, A. G. de A. *Utilização de pulsos de radiofrequência fortemente modulados no processamento de informação quântica via ressonância magnética nuclear*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2009. 4.1.1
- [81] KHANEJA, N. et al. Optimal control of coupled spin dynamics: design of nmr pulse sequences by gradient ascent algorithms. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 172, n. 2, p. 296–305, 2005. 4.1.1
- [82] LONG, G. L.; YAN, H. Y.; SUN, Y. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. *Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics*, v. 3, p. 376–381, 2001. 4.1.2, 4.1.2
- [83] CARMICHAEL, H. *An Open Systems Approach to Quantum Optics*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1993. 4.2.3
- [84] BOULANT, N. et al. Robust method for estimating the lindblad operators of a dissipative quantum process from measurements of the density operator at multiple time points. *Physical Review A*, v. 67, p. 042322, 2003. 4.2.3
- [85] REDFIELD, A. G. On the theory of relaxation processes. *IBM Journal of Research and Development*, v. 1, p. 19–31, 1957. 4.2.3
- [86] JACCARD, G.; WIMPERIS, S.; BODENHAUSEN, G. Multiple-quantum NMR spectroscopy of  $s = 3/2$  spins in isotropic phase: a new probe for multiexponential relaxation. *Journal of Chemical Physics*, v. 85, p. 6282–6293, 1986. 4.2.3, 4.2.3, 5.1
- [87] MCLACHLAN, A. D. Line widths of electron resonance spectra in solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 280, n. 1381, p. 271–288, 1964. 4.2.3
- [88] SCHWINGER, J. Unitary Operator Bases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 46, p. 570–579, 1960. 4.3.1
- [89] HANNAY, J. H.; BERRY, M. V. Quantization of linear maps on a torus-fresnel diffraction by a periodic grating. *Physica D*, v. 1, n. 3, p. 267–290, 1980. 4.3.1, 4.3.1
- [90] RIVAS, A. M. F.; ALMEIDA, A. M. O. de. The weyl representation on the torus. *Annals of Physics*, v. 276, p. 223–256, 1999. 4.3.1
- [91] WOOTTERS, W. K. A wigner-Function Formulation of Finite-State Quantum Mechanics. *Annals of Physics*, v. 176, p. 1–21, 1987. 4.3.1
- [92] HILLERY, M. et al. Distribution functions in physics: fundamentals. *Physics Reports*, v. 106, n. 3, p. 121–167, 1984. 4.3.1
- [93] PAZ, J. P. Discrete wigner functions and the phase-space representation of quantum teleportation. *Physical Review A*, v. 65, p. 062311, 2002. 4.3.1, 4.3.1

- [94] LOPEZ, C. C.; PAZ, J. P. Phase-space approach to the study of decoherence in quantum walks. *Physical Review A*, v. 68, p. 052305, 2003. 4.3.1
- [95] MIQUEL, C. et al. Interpretation of tomography and spectroscopy as dual form of quantum computation. *Nature*, v. 4, p. 59–62, 2002. 4.3.2
- [96] GAVINI-VIANA, A. et al. Normalization procedure for relaxation studies in NMR quantum information processing. *Quantum Information Processing*, 2009. Aceito para publicação e disponível online desde 19 de dezembro. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/w2166r24038u26x7/>>. 2
- [97] QUIST, P.; HALLE, B.; FURÓ, I. Micelle size and order in lyotropic nematic phases from nuclear spin relaxation. *Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 5, p. 3875–3891, 1992. 5.1, 5.1
- [98] HALLE, B.; WENNERSTROM, H. Study of lyotropic nematic phases from nuclear spin relaxation. *Journal of Chemical Physics*, 1981. 5.1
- [99] SOUZA, A. M. et al. Nuclear Electric Quadrupole Relaxation as a Quantum Computation Process. *Quantum information and computation*. Submetido em dezembro de 2009. 5.2.1
- [100] GARCIA-MATTA, I. et al. Phase space contraction and quantum operations. *Phys. Rev. A*, v. 72, p. 062315, 2005. 5.3.1
- [101] LEUNG, D. *Towards Robust Quantum Computation*. Tese (Doutorado) — Stanford University, 2002. 5.3.1
- [102] CORY, D. G.; FAHMY, A. F.; HAVEL, T. F. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proceedings of National Academy of Science USA*, v. 94, p. 1634–1639, 1997. 5.3.2
- [103] FUBINI, A. et al. Reading entanglement in terms of spin configurations in quantum magnets. *European Physics Letters D*, v. 38, p. 563–570, 2006. 5.3.3
- [104] YU, T.; EBERLY, J. H. Evolution from entanglement to decoherence. *Quantum Information and Computation*, v. 7, p. 459, 2007. 5.3.3
- [105] LINDEN, N.; POPESCU, S. Good dynamics versus bad kinematics: is entanglement needed for quantum computation? *Physical Review Letters*, v. 87, p. 047901, 2001. 5.3.3
- [106] SIMON, C.; KEMPE, J. Robustness of multiparty entanglement. *Physical Review A*, v. 65, p. 052327, 2002. 5.3.3
- [107] SALLES, A. et al. Experimental investigation of the dynamics of entanglement: Sudden death, complementarity, and continuous monitoring of the environment. *Physical Review A*, v. 78, p. 022322, 2008. 5.3.3
- [108] HENRY, M. K. et al. Localization in the quantum sawtooth map emulated on a quantum-information processor. *Physical Review A*, v. 74, p. 062317, 2006. 5.3.3

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)