UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Arthur Gustavo de Araujo Ferreira

Aplicação do formalismo de dois modos de um condensado de Bose-Einstein em um sistema de ressonância magnética nuclear

São Carlos
2014

Arthur Gustavo de Araujo Ferreira

Aplicação do formalismo de dois modos de um condensado de Bose-Einstein em um sistema de ressonância magnética nuclear

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão original

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Araujo Ferreira, Arthur Gustavo
Aplicação do formalismo de dois modos de um condensado de Bose-Einstein em um sistema de ressonância magnética nuclear / Arthur Gustavo de Araujo Ferreira; orientador Tito José Bonagamba -- São Carlos, 2014.
95 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

1. Estado coerente de spin nuclear. 2. Cristais líquidos. 3. Ressonância magnética nuclear. 4. Compressão de spin. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Arthur Gustavo de Araujo Ferreira

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado(a) em: 30/04/2014

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Rubén Auccaise Estrada

Instituição: UEPG/Ponta Grossa

Prof(a). Dr(a). Wilson Barros Júnior

Instituição: UFPE/Recife

Prof(a). Dr(a). Ricardo Rodrigues Urbano

Instituição: UNICAMP/Campinas

Prof(a). Dr(a). Itzhak Roditi

Instituição: CBPF/Rio de Janeiro

Prof(a). Dr(a). Miled Hassan Youssef Moussa

Instituição: IFSC/USP

Agradecimentos

Este trabalho foi um grande esforço em equipe. Muitos participaram em diversos aspectos distintos. Gostaria aqui de agradecer a todos esses que longe ou perto participaram de alguma forma.

Ao meu orientador, Tito, tenho muito a agradecer pela excelente oportunidade proporcionada e pelo tratamento de família que dá a todos seus alunos. É um grande privilégio fazer parte de seu grupo.

Um grande agradecimento ao CBPF e em especial aos professores Ivan, Roberto e Itzhak por todo apoio tanto teórico quanto experimental na realização dos experimentos deste trabalho.

Agradeço também ao apoio moral de todos os amigos, porém não ouso citá-los aqui por medo de esquecer algum nome. Se você é meu amigo e está lendo essa tese, é a você, readerName, que agradeço aqui.

À minha família, e em especial meus pais, fica aqui também minha gratidão pelo apoio moral, financeiro e paciência. Ainda no quesito família, devo muito à minha namorada Gisele, por além de tudo isso proporcionar também apoio técnico. Felizmente estamos no mesmo barco então a paciência vem com mais facilidade.

No quesito agradecimento especial, anuncio aqui meu quase co-orientador Ruben. Ele foi fundamental na realização desse trabalho em todos os aspectos técnicos além de um grande amigo. Esse cara é o cara.

Resumo

ARAUJO-FERREIRA, A.G. **Aplicação do formalismo de dois modos de um condensado de Bose-Einstein em um sistema de ressonância magnética nuclear**. 2012. 95p. Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Neste trabalho exploramos propriedades físicas dos cristais líquidos liotrópicos na sua fase lamelar e dentro desse utilizamos um sistema de spins quadrupolares para a criação e manipulação de estados coerentes de spin nuclear com técnicas de RMN. Os spins nucleares utilizados eram provenientes do núcleo de césio-133, com spin 7/2, presentes em uma molécula de pentadecafluoroctanoato de césio com estrutura líquido-cristalina. Sobre esse núcleo, aplicamos um novo conceito de pulsos fortemente modulados suaves para gerar os estados pseudo-puros correspondentes aos estados coerentes de spin nuclear. Com esses estados pudemos realizar experimentos de compressão de estado coerente, um conceito quântico muito importante quando vinculado ao conceito de emaranhamento. Outro estudo foi a observação de dinâmica clássica e efeitos de bifurcação nesse sistema quântico. Em ambas aplicações se destaca o controle dos spins nucleares no desenvolvimento dos protocolos tanto na implementação do conceito de estado coerente em sistemas de spin nuclear, quanto nas leituras dos estados quânticos via tomografia de estado quântico.

Palavras-chave: Estado coerente de spin nuclear. Cristais líquidos. Ressonância magnética nuclear. Compressão de spin.

Abstract

ARAUJO-FERREIRA, A.G. **Aplication of the two mode Bose-Einstein condensate formalism to a nuclear magnetic resonance system**. 2012. 95p. Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In this work we use a quadrupolar spin system inside a lyotropic liquid crystal in the lamellar phase and explore its physical properties to create and manipulate nuclear spin coherent states with NMR techniques. The nuclear spins come from the cesium-133 nucleus, spin 7/2, contained in the cesium-pentadecafluoroctanoate with liquid crystaline structure. On this nucleus, we apply a new concept of smooth strongly modulating pulses to create the pseudo-pure states corresponding to nuclear spin coherent states. With these coherent states we were able to perform coherent state squeezing, an important concept closely related to entanglement. In another study we observed the classical dynamics and bifurcation on this quantum system. Both applications highlight the quantum control of the nuclear spins in developing the protocols for the creation of nuclear spin coherent states as well as for performing the readout using the quantum state tomography procedure.

Keywords: Nuclear spin coherent states. Liquid crystals. Nuclear magnetic resonance. Spin squeezing.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Linhas espectrais típicas de um núcleo quadrupolar de spin 7/2 sob a ação de um gradiente de campo elétrico. Fonte: Elaborado pelo autor 35

Figura 2.2 - Matriz densidade real e imaginária do estado de equilíbrio térmico. Fonte: Elaborado pelo autor 40

Figura 3.1 - Espaço de fase dado pelos operadores conjugados X e P. 47

Figura 3.2 - Espaço de fase esférico no qual representamos a função de quase-probabilidade de Husimi 53

Figura 3.3 - Espaço de fase mostrando um estado comprimido. 54

Figura 3.4 - a) Estado coerente de spin representado como uma distribuição sobre um espaço de fase esférico; b) Estado comprimido de spin representado como uma distribuição sobre um espaço de fase esférico; c) Estado comprimido de spin apontado ao longo do eixo x. Fonte: Elaborado pelo autor 55

Figura 4.1 - Perfil característico de um SMP. A linha contínua azul representa o perfil de amplitude e a linha tracejada vermelha representa o perfil de fases. Fonte: Elaborado pelo autor. 59

Figura 4.2 - Esquema de construção do perfil de amplitude do pulso. 61

Figura 4.3 - Evolução da matriz densidade do equilíbrio até o estado final. . . 62

Figura 4.4 - Representação gráfica dos passos do algoritmo na busca em um espaço bidimensional. 66

Figura 4.5 - Fidelidade máxima e média de cada geração ao longo da execução da otimização com algoritmo genético. 66

Figura 4.6 - Amostra, aparato experimental e estado de equilíbrio 68

Figura 4.7 - Comparação entre os espectro de equilíbrio após 1 hora (a) e 24 horas (b) sob o efeito do campo magnético B_0 69

Figura 4.8 - Relação entre frequência de acoplamento quadrupolar e temperatura. 71

Figura 5.1 - Esquema experimental do experimento de compressão. 75

Figura 5.2 - Representação matricial dos estados comprimidos, componentes reais dos elementos da matriz densidade. **(A)** e **(B)** O valor de $k = 4$. **(C)** e **(D)** O valor de $k = 17$. **(E)** e **(F)** O valor de $k = 40$. Fonte: Elaborado pelo autor. 77

Figura 5.3 - Resultado experimental via modelo OAT. O estado coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2,\pi)\rangle$ evolui sob a ação de um operador que depende do Hamiltoniano $\mathcal{H}^s_{NMR}$. A dinâmica dos spins nucleares foi monitorada em tempos discretos espaçados por $\delta\tau = 3$ μs no intervalo de $\left[0, \nu_Q^{-1}\right]$. **(a)** A dinâmica do parâmetro de compressão (ξ) devido à previsão teórica (linha preta sólida), e o resultado experimental (pontos verdes escuros). A barra de erro corresponde a 10 % estimado a partir do cálculo da fidelidade. Os círculos azuis correspondem à análise aplicando a função de distribuição de quase-probabilidade apresentada Fig. 5.4(a) e Fig. 5.4(b). (b) Dinâmica do ângulo de compressão (α_ξ). Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1). 78

Figura 5.4 - Representação da função de distribuição de quasi-probabilidade correspondente aos estados quânticos rotulados para $k = 4$, 17, 40, e 44, calculados a partir das respectivas matrices densidade para o caso **(a)** Teórico e **(b)** Experimental Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1) 78

Figura 5.5 - Cálculo do valor de fidelidade da implementação experimental no estudo do processo de compressão. Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1) 79

Figura 5.6 - Esquema do potencial $V(z,\theta) = \sqrt{1-z^2}cos(\theta)$ ao que está submetida uma partícula qualquer. Fonte: Elaborado pelo autor. . . 80

Figura 5.7 - Possíveis trajetorias sobre o espaço de fases esférico na condição de $\lambda < 1$ e $\lambda > 1$. Do lado esquerdo correspondem as trajetorias no regime linear isto é para a condição $0 \leq \lambda \leq 1$, e ao lado direito correspondem as trajetorias no regime não linear isto é para a condição $1 \leq \lambda$. O regime de bifurcação de forquilha supercritico caracteristico é representado pela linha preta de modo que o ponto fixo anteriormente estável foi desdobrado em outros dois pontos estáveis, no entanto o original tornou-se instável. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2) 82

Figura 5.8 - Valores de z para os pontos de equilíbrio com $\theta = \pi$ em função do valor do parâmetro λ. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2) 82

Figura 5.9 - Sequência para realização do experimento de bifurcação. Bastante semelhante ao experimento de compressão. A diferença neste caso corresponde a escolha do estado inicial e ao regime que se dá a evolução. Ao final, o processo de tomografia do estado quântico é utilizado para reconstruir a matriz densidade. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2) 84

Figura 5.10 - Valor de observável I_z para cada intervalo de tempo osbervado no experimento. a) Valores de I_z ao longo da trajetória do estado $|\xi(\pi/4,\pi)\rangle$ com $\lambda = 0.67$. A média dessa distribuição está marcada com um círculo azul na figura 5.11. b) Valores de I_z ao longo da trajetória do estado $|\xi(3\pi/4,\pi)\rangle$ com $\lambda = 2.7$. A média dessa distribuição está marcada com um quadrado lilás na figura 5.11. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2) 85

Figura 5.11 - Estimativa experimental da posição dos pontos de equilíbrio $P_{\pm}$. Há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a previsão teórica. O círculo azul e o quadrado lilás correspondem aos pontos detalhados na figura 5.10. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2) 86

Sumário

1 Introdução **19**

2 Fundamentos de RMN **21**

2.1 Propriedades fundamentais do núcleo atômico para os experimentos de RMN 22

2.2 Interação de spin nuclear com campos magnéticos estáticos 24

2.3 O estado de equilíbrio térmico em RMN 25

2.4 Interações de spin nuclear 27

2.4.1 Interação quadrupolar 28

2.5 Interação com um campo de radiofrequência 30

2.5.1 Tratamento semi-clássico da interação de RF 30

2.5.2 Tratamento quântico do pulso de RF 32

2.6 Hamiltoniano de um Sistema de Spins Quadrupolares 35

2.7 Criação de estados pseudo-puros em RMN 36

2.8 Tomografia do estado quântico (TEQ) 38

2.9 Considerações finais 41

3 Fundamentos Quânticos para Sitemas de Muitos Corpos **43**

3.1 Oscilador Harmônico e Estados Coerentes 43

3.2 Gás Quântico Ideal e Condensados de Bose-Einstein 47

3.3 Representação de Pseudopsin para um Sistema de Partículas 50

3.4 Estado Coerente Atômico 51

3.5 Estado Coerente de Spin 53

3.6 Estado Comprimido de Spin 54

4 Procedimentos Numéricos **57**

4.1 Introdução 58

4.2 Composição da Sequência de Pulsos 58

4.3 Algoritmos de otimização 64

4.3.1 Método simplex ou Nelder-Mead 64

4.4 Procedimentos experimentais 67

4.4.1 Sistema físico de spins - Amostra 67

4.4.2 Aparelho de medida - Espectrômetro 69

4.4.3 Calibração do SMP 69

5 Resultados Experimentais 73

5.1 Introdução 73

5.2 Estados Comprimidos 73

5.2.1 Resultados 75

5.3 Bifurcação 79

6 Conclusões e Perspectivas 87

Referências 88

Capítulo 1

Introdução

O processamento de informação quântica em Ressonância Magnética Nuclear (RMN) se tornou possível com a criação dos chamados estados puros efetivos, ou estados pseudo-puros. Essa proposição ficou conhecida pela primeira vez com os trabalhos independentes de Chuang e Gershenfeld (3) e de Cory, Famy e Havel (4). A possibilidade de implementar esses estados e a sua total equivalência com estados puros foi o que permitiu todo o desenvolvimento de técnicas de RMN para criar estados da base computacional, testar as primeiras portas lógicas e algoritmos quânticos. A física presente na RMN também nos permite mapear certos fenômenos físicos não comumente associados a ela, mas que apresentam formalismo semelhante, em uma espécie de simulação quântica (5). Somado a isso, o controle eficiente sobre as evoluções do sistema com o uso de pulsos de radiofrequência que produzem evoluções unitárias muito bem determinadas permitiu que a RMN se tornasse uma excelente bancada de testes para o processamento de informação quântica.

Neste trabalho utilizamos todo um conhecimento desenvolvido em nosso grupo de pesquisa ao longo de vários anos criando ferramentas de RMN para o processamento de informação quântica. Mais especificamente nesse trabalho, colocamos em prática o conceito de estados coerentes de spin nuclear, desenvolvido em (6), para a criação de experimentos de bifurcação clássica e compressão de estados coerente de spin em um sistema completamente diferente dos mais comumente utilizados (7). Nesse nosso sistema temos a grande vantagem de possuir o método de tomografia do estado quântico que nos permite conhecer completamente a matriz densidade do sistema ao longo do experimento, além de um bom controle sobre a criação dos estados iniciais, podendo criar qualquer tipo de estado pseudo-puro.

Nosso trabalho está focado em um sistema que possui 8 níveis de energia provenientes de um núcleo de césio-133, com spin 7/2, sujeito a interção Zeeman com um campo magnético estático B_0. Esse spin que o núcleo de césio 133 possui é bem explicado pelo modelo de camadas nuclear em que os prótons e neutrons ocupam níveis bem definidos, e apenas neutrons, ou prótons sem par contribuem para o spin total do núcleo. O césio

possui apenas um neutron sem par no nível de energia nuclear correspondente ao orbital g7/2. Podemos porém abstrair essa visão do spin 7/2 como sendo produzida pela soma do spin de 7 partículas de spin 1/2. Isso nos leva a uma direta analogia com os casos estudados em (7, 8), em que é descrito um sistema de dois consensados de Bose-Einstein (BEC) acoplados. Existe um número total N de partículas que podem ser encontradas em um desses dois estados condensados. O que é feito nessa situação é passar da típica descrição do problema por operadores de criação e aniquilação para uma representação de operadores de spin, o que acaba levando a uma direta analogia com o Hamiltoniano que descreve a RMN.

Baseado em (6), temos como ponto inicial de nosso trabalho os estados coerentes de spin nuclear. Conseguimos criar esse conceito em nossa amostra de cristal líquido contendo pentadecafluoroctanoato de césio e sobre esses estados coerentes realizar experimentos de análise de dinâmica, bifurcação clássica (2) e compressão dos estados coerentes, um fenômeno de muito interesse em metrologia quântica e análise de emaranhamento.

Neste trabalho descrevemos primeiramente os conceitos básicos de RMN, explicando a origem dos níveis de energia, as interações mais importantes, a medida do sinal e obtenção do espectro e os conceitos envolvidos com a geração de estados pseudo-puros no capítulo 2. Em seguida, no capítulo 3, mostramos um pouco do conceito de estados coerentes, estados coerentes de spin e estados coerentes de spin nuclear bem como estados comprimidos. No capítulo 4 explicamos as idéias desenvolvidas para criação de estados coerentes de spin nuclear no nosso sistema de RMN bem como detalhes experimentais relacionados ao preparo da amostra e calibração do equipamento. No capítulo 5 mostramos o desenvolvimento experimental, explicando os detalhes dos experimentos e os resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos de RMN

A RMN é uma técnica experimental que teve início em meados do século passado com os trabalhos pioneros do Felix Bloch (1905-1983) e Edward Mills Purcell (1912-1997); ambos laureados com o prêmio Nobel de Física em 1952. Após a descoberta, a característica nõ invasiva desta técnica espectroscópica facilitou sua aplicação em várias áreas de pesquisa como a medicina, a biologia, química, entre outras. Desde aquela época, e com o desenvolvimento tecnológico, esta técnica experimental vem aumentando sua precisão. Além disso a qualidade como ferramenta espectroscópica continua se adequando às novas e diferentes linhas de pesquisa. Particularmente, o processamento de informação quântica via a técnica de RMN é uma aliada importante para teste de primeiros princípios, onde os novos conceitos teóricos e a veracidade deles podem ser avaliados.

Formalmente, para descrever os núcleos de uma amostra, devemos entender a natureza da interação entre o momento magnético de cada espécie nuclear com o campo magnético efetivo devido à contribuição de diferentes fontes, sejam eles estáticos, dependentes do tempo, flutuações de campos e presença de gradientes de campo elétrico, ou gradientes de campos magnéticos, etc. Com esse propósito, neste capítulo fazemos uma revisão sobre os princípios envolvidos nos experimentos de RMN. Começamos mostrando os princípios referentes à origem e detecção do sinal de RMN, algumas das principais interações de spin nuclear bem como as interações com os pulsos de radiofrequência. Em seguida, descrevemos o processo de geração de estados pseudo-puros a partir de estados de equilíbrio térmico e também o processo de tomografia do estado quântico utilizado para caaracterizar o estado quântico implementado experimentalmente. Posteriormente, descrevemos também um método novo de tomografia baseado na seleção de coerências a partir de uma transformada de Fourier no espaço de fase do pulso de tomografia.

2.1 Propriedades fundamentais do núcleo atômico para os experimentos de RMN

A RMN manipula e detecta núcleos que possuem momentum angular total $\mathbf{J}$ não nulo e portanto momentum magnético diferente de zero. O denominado spin nuclear $\mathbf{I}$ é um operador vetorial adimensional proporcional ao momentum angular total do núcleo, sendo $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I} = \hbar(\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z)$. O operador de spin nuclear tem as mesmas propriedades gerais que qualquer operador momentum angular da mecânica quântica sendo caracterizado por um número quântico I. O termo spin nuclear refere-se tanto ao número quântico do spin nuclear quanto ao próprio operador. O sistema quântico de spin nuclear é caracterizado pelos autovalores e autovetores do módulo quadrado do operador de spin nuclear, $\mathbf{I}^2$, e sua componente z, I_z, conforme mostrado na Eq. (2.1).

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^2 \left|I, m\right\rangle &= I\left(I+1\right)\left|I, m\right\rangle \\ I_z \left|I, m\right\rangle &= m\left|I, m\right\rangle \end{aligned} \tag{2.1}$$

é geralmente definida ao longo do eixo z que corresponde à direção do campo magnético estático principal. Os vetores de estado $|I, m\rangle$ pertencem ao conjunto dos autovetores da base dada por $\mathbf{I}^2$ e a I_z, especificados pelos números quânticos I e m, com $m = -I, -I+1, .., I-1, I$ sendo I um inteiro ou semi-inteiro positivo. Além desses operadores, são essenciais também para a descrição dos fenômenos de ressonância magnética os operadores de abaixamento e levantamento que são definidos a partir das componentes transversais como sendo respectivamente $I_- = I_x - iI_y$ e $I_+ = I_x + iI_y$. A ação desses operadores sobre os estados $|I, m\rangle$ é mostrada na Eq. (2.2)

$$I_\pm \left|I, m\right\rangle = \sqrt{I\left(I+1\right) - m\left(m \pm 1\right)}\left|I, m \pm 1\right\rangle \tag{2.2}$$

Em RMN as energias das transições e excitações de interesse são ordens de grandeza abaixo do espaçamento entre os níveis nucleares do estado fundamental e dos estados excitados. Portanto, o núcleo encontra-se sempre no estado nuclear fundamental. Ou seja, todos os estados de um experimento de RMN estão contidos no sub-espaço vetorial dado pelos vetores $|I, m\rangle$ com I fixo. Dessa maneira, o momentum angular total é bem definido e o spin nuclear é uma constante de movimento. Por esse motivo, podemos omitir a constante I e passar a apresentar o vetor de estado como apenas $|m\rangle$. A energia do núcleo, nesse caso, depende apenas do número quântico m.

O momentum angular total de um núcleo atômico se deve à contribuição de todo o momentum angular orbital (L) e intrínseco (S) dos prótons e neutrons que constituem

o núcleo (os núcleons). O modo como se definem os níveis de energia nuclear pode ser bem descrito por um modelo de camadas determinado de maneira semelhante ao usado para átomos. Diferente do caso atômico as interações envolvidas são de natureza nuclear, interações spin-órbita e para o caso de prótons a interações Coulombianas. Os níveis de energia nuclear são determinados independentemente para prótons e neutrons. O número de prótons e neutrons de um núcleo determina de que forma os níveis nucleares ficam preenchidos no estado fundamental e o spin nuclear do núcleo. Pela forma como os níveis são ocupados, um número par de prótons ou neutrons não contribui para o spin total, dessa forma, núcleos com número de prótons e de neutrons ambos pares possui spin nuclear nulo. No caso do Césio 133, o número de neutrons é par, portanto não há contribuição deles para o spin nuclear. O número de prótons é 55 e o último nível não preenchido corresponde ao orbital $1g_{7/2}$ que contribui com um spin de 7/2.

Todo núcleo que possui momentum angular não nulo, também possui um momento de dipolo magnético, representado por μ. Da mesma forma que o momentum angular total, o momento de dipolo magnético também é resultado da combinação do momento de dipolo magnético de todos os núcleons.

Existe um resultado geral da teoria de momentum angular em mecânica quântica, conhecido como teorema de Wigner-Eckart, que permite relacionar diretamente o spin nuclear com o momento de dipolo magnético nuclear, ou seja (9):

$$\mu = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \tag{2.3}$$

O parâmetro γ_n é o fator giromagnético, que possui um valor específico para cada tipo de núcleo. O resultado da Eq. (2.3) pode ser entendido baseado em um modelo que considera o núcleo como um corpo em rápida rotação em torno do eixo definido pelo vetor de spin nuclear. Portanto, o momento de dipolo magnético, embora não seja estritamente paralelo ao vetor **I**, é na média dado pela sua projeção no eixo definido por **I**. É essa média que está efetivamente envolvida nas situações típicas em que o núcleo é mantido no seu estado fundamental e o momentum angular total é mantido constante, como nos experimentos de RMN. Portanto, nessas situações o teorema de Wigner-Eckart pode ser aplicado e é obtido o resultado na Eq. (2.3). Além do momento de dipolo magnético, núcleos de spin maior que 1/2 também possuem um momento de quadrupolo elétrico. Abordando a discussão via um quadro semiclássico, o momento de quadrupolo elétrico representa o desvio da distribuição de carga nuclear em relação a uma simetria esférica. Núcleos com spin 0 ou 1/2 são considerados portanto esféricos, com momento de quadrupolo elétrico nulo. Núcleos quadrupolares, no entanto, não possuem distribuições de carga esféricas e assumem simetrias cilíndricas em torno do eixo de simetria definido pelo spin nuclear. No subespaço definido por $|I, m\rangle$, o operador momento de quadrupolo elétrico é um operador tensorial de rank dois e traço nulo, com componentes cartesianas

definidas em termos do spin nuclear. A forma do operador é vista na Eq. (2.4) (10, 11):

$$\mathbf{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I\,(2I-1)}\left[\frac{3}{2}\left(\mathbf{I}_\alpha\mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta\mathbf{I}_\alpha\right) - \delta_{\alpha\beta}\mathbf{I}^2\right] \tag{2.4}$$

α e β são coordenadas cartesianas, $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker, e é a carga elétrica fundamental e Q é o momentum de quadrupolo do núcleo (medido em unidades de distância ao quadrado, geralmente barns, 1 barn= 10^{-24}cm^2). Assim como o fator giromagnético γ_n, o valor de Q também é uma propriedade de cada espécie nuclear e sua magnitude se refere ao grau de desvio da carga nuclear de uma distribuição de simetria esférica.

2.2 Interação de spin nuclear com campos magnéticos estáticos

Núcleos que possuem spin nuclear não nulo interagem com campos eletromagnéticos presentes no seu ambiente através do momento de dipolo magnético nuclear e, no caso de núcleos com $I > 1/2$, através também do momento de quadrupolo elétrico nuclear. A interação nuclear mais simples e fundamental em RMN é a interação Zeeman, que ocorre entre um momento de dipolo magnético e os campos magnéticos (aplicados e locais) existentes na posição do núcleo.Os diferentes níveis de spin nuclear m tem sua degenerescência quebrada quando colocados sob a ação de um campo magnético externo estático. Os níveis de energia dessa interação entre dipolo magnético e campo magnético depende do número quântico m. A absorção e irradiação de energia associada às transições entre esses níveis constituem os fenômenos físicos observados nos experimentos de RMN. Assim, quando um núcleo atômico com momento de dipolo magnético definido pela Eq. (2.3) é submetido a um campo magnético estático $\mathbf{B}_0$, os diferentes estados de spin nuclear $|m\rangle$ passam a possuir energias diferentes, sendo esse efeito denominado efeito Zeeman nuclear (10, 11). O efeito Zeeman nuclear é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$H_Z = -\mu_z B_0 = -\gamma_n \hbar B_0 I_z = -\hbar\omega_L I_z \tag{2.5}$$

sendo ω_L denominada frequência de Larmor. A direção z corresponde ao eixo definido pelo campo magnético $\mathbf{B}_0$ e todos operadores quânticos agem no subespaço expandido por $|m\rangle$. Sob a ação de tal hamiltoniano, os valores esperados das componentes cartesianas do operador spin nuclear no plano perpendicular à direção z, $\langle I_x\rangle$ e $\langle I_y\rangle$, apresentam um comportamento oscilatório com uma frequência dada por $\omega_L = \gamma_n B_0$, enquanto $\langle I_z\rangle$ é estacionária. Dessa forma, é possível imaginar o núcleo como se ele realizasse um movimento de precessão em torno de $\mathbf{B}_0$, em perfeita analogia com o caso da precessão de Larmor de um dipolo magnético clássico.

Os autovalores do hamiltoniano Zeeman (2.5), que são proporcionais aos autovalores do operador I_z, representam os níveis de energia do núcleo e são dados por (2.6).

$$E_m = -m\hbar\omega_L \tag{2.6}$$

Assim, para um núcleo com spin I, existem $2I+1$ níveis de energia igualmente espaçados pela quantidade $\hbar\omega_L$. Os estados de energia mais baixa correspondem aos valores mais altos de m. O estado fundamental é portanto $m = I$, que no quadro semi-clássico significa que o núcleo está o mais alinhado possível com o campo externo. Para um spin com $I = 1/2$, existem dois estados com níveis de energia diferentes, $|1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$.

2.3 O estado de equilíbrio térmico em RMN

Os experimentos de RMN convencionais (em temperaturas acima de milikelvins) envolvem um ensemble de núcleos idênticos em equilíbrio térmico. Os processos de relaxação que levam ao estado de equilíbrio são devidos a interação dos spins com o meio ou rede. Uma forma de visualizar como esse processo ocorre é imaginando a rede como um sistema quântico porém com inúmeros graus de liberdade e portanto com um espectro quase contínuo. Para entender o processo, denomina-se primeiramente $|r\rangle$ como sendo os estados da rede, $|s\rangle$ os estados dos spins. Considera-se que a rede está em equilíbrio térmico com si própria. Isso quer dizer que ela se apresenta como uma mistura estatística de estados cada um com uma probabilidade $P_r = e^{\frac{-E_r}{k_B T}}$, sendo que k_B representa a constante de Boltzmann. Considera-se também que a capacidade térmica da rede é infinita, de forma que as trocas de energia entre a rede e os spins não afetarão as probabilidades P_r. Representando a probabilidade de transição de um estado de spin $|s\rangle$ para outro estado $|s'\rangle$ por $W_{s\to s'}$ teremos que:

$$W_{s\to s'} = \sum_{r,r'} P_r W_{r,s\to r',s'} \tag{2.7}$$

A soma no lado direito corresponde a soma das probabilidades de todas as configurações da rede que levem $|s\rangle$ a $|s'\rangle$, satisfazendo a condição de conservação de energia $E_r + E_s = E_{r'} + E_{s'}$. Podemos chegar então na seguinte relação:

$$\frac{W_{s\to s'}}{W_{s'\to s}} = \frac{\sum_{r,r'} e^{\frac{-E_r}{kT}} W_{r,s\to r',s'}}{\sum_{r,r'} e^{\frac{-E_{r'}}{kT}} W_{r',s'\to r,s}} = e^{\frac{E_s - E_{s'}}{kT}} \tag{2.8}$$

O resultado a direita é obtido fazendo a substituição $E_r = -E_s + E_{r'} + E_{s'}$. Com a condição de estado estacionário sendo satisfeita, $N_s W_{s\to s'} = N_{s'} W_{s'\to s}$, chegamos na relação entre as populações do estado de equilíbrio:

$$\frac{N_{s'}}{N_s} = e^{\frac{E_s - E_{s'}}{kT}} \tag{2.9}$$

Assim, para um ensemble de núcleos idênticos em equilíbrio térmico, a população de cada nível de energia é dada pela distribuição de Boltzmann. No caso de $I = 1/2$, por exemplo, tem-se um sistema de dois níveis com populações n_- e n_+ para os níveis $m = -1/2$ e $m = 1/2$, respectivamente. Nesse caso a relação em (2.9) será:

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{\frac{-\hbar\omega_L}{k_B T}} \tag{2.10}$$

Para prótons (núcleos de $^1\mathbf{H}$) em um campo magnético de 9T, $\hbar\omega_L$ é da ordem de 10^{-6} eV, enquanto que a temperatura ambiente, $kT \cong 2.5 \times 10^{-2}$eV. Portanto o fator de Boltzmann $e^{\frac{-\hbar\omega_L}{k_B T}}$ é muito próximo de um. A diferença entre as populações frente a população do nível de menor energia é proporcionalmente de 1 para 10^5, o que mostra o quão baixa é a sensibilidade desses tipos de experimentos envolvendo propriedades magnéticas das populações nucleares.

Esse resultado pode ser ingenuamente interpretado como uma indicação de que existem mais núcleos alinhados paralelamente que anti-paralelamente em relação ao campo magnético. Essa visão provavelmente surge do fato de que como o sistema possui dois níveis de energia, um spin individual só pode ser observado em apenas um dos dois estados, paralelo ou anti-paralelo. Antes da medida ele se encontrava em alguma superposição dos dois estados que é destruída após a sua medida. Geralmente se extrapola esse colapso para o ensemble de spins, supondo que ao se medir a magnetização do sistema todo, ocorre o colapso de cada spin nuclear no sentido paralelo ou anti-paralelo do campo com probabilidades dadas pelo fator de Boltzmann e resultando na magnetização medida. Isso porém não ocorre. A medida da magnetização do ensemble não reduz completamente a função de onda de cada spin para um auto-estado, basta para isso imaginarmos um sistema composto por dois spins $I = 1/2$ com uma função de onda dada pela Eq. (2.11):

$$|\psi\rangle = \alpha\,|--\rangle + \beta\,|-+\rangle + \gamma\,|+-\rangle + \delta\,|++\rangle \tag{2.11}$$

Nesse caso simples, existem 3 valores possíveis para a magnetização total: $+2, 0$ e -2. Nos casos de magnetização máxima ou mínima o sistema terminará no estado $|--\rangle$ ou $|++\rangle$ de forma que cada spin estará em um autoestado bem definido, paralelo ou anti-paralelo. Porém nos casos de magnetização zero, a função de onda após a medida será:

$$|\psi\rangle = \xi\,(\beta\,|-+\rangle + \gamma\,|+-\rangle) \tag{2.12}$$

sendo ξ uma constante de renormalização. Nesse caso, nenhum dos spins está reduzido a um auto-estado individual. Havendo mais spins no sistema, torna-se maior a probabilidade

de que não ocorra redução total da função de onda.

Quando tratamos amostras de RMN, estamos lidando com um ensemble de spins nucleares em equilíbrio térmico, ou seja, um sistema muito mais complexo e que não pode ser descrito simplesmente por um vetor de onda no espaço de Hilbert de dimensão $2I + 1$. No caso desses ensembles é necessária a utilização do formalismo de matriz densidade. Nessa representação fica implícito o caráter quântico dos spins ao mesmo tempo que se representa o sistema como uma mistura estatística. Portanto, nosso ensemble de spins em equilíbrio térmico é representado utilizando o formalismo de operador densidade. Em um sistema em equilíbrio térmico todos elementos da matriz densidade devem ser constantes no tempo. Dessa forma, o operador densidade deve comutar com o operador H de modo que a matriz densidade não possui elementos fora da diagonal. Assim temos:

$$\langle n| \rho |m\rangle = \frac{\delta_{nm}}{Z} e^{\frac{-E_n}{kT}} \tag{2.13}$$

sendo que Z representa a função de partição do sistema de spins nucleares. Simplificando o delta de Kronecker, podemos escrever o operador densidade como $\rho = \frac{1}{Z} e^{\frac{-H}{kT}}$. Em temperaturas próximas da temperatura ambiente e com campos da ordem de 10T, podemos fazer uma expansão da exponencial e considerar apenas uma aproximação de primeira ordem, resultando na expressão:

$$\rho = \frac{1}{Z} - \frac{H}{ZkT} \tag{2.14}$$

2.4 Interações de spin nuclear

Além da interação do spin nuclear com o campo estático, interação Zeeman, existem outras interações que surgem devido a efeitos locais que dependem do tipo de núcleo e de amostra utilizada no experimento. O hamiltoniano completo que descreve o sistema é dado então pelo hamiltoniano Zeeman e pelo hamiltoniano interno, ou seja, que depende dos efeitos internos da amostra. No regime em que trabalhamos, a interação Zeeman é dominante sobre as demais e o hamiltoniano interno é escrito na mesma base que o hamiltoniano Zeeman e igualmente depende apenas dos valores dos auto-estados $|m\rangle$. Por isso, a contribuição do Hamiltoniano interno pode ser considerada como uma perturbação quando comparada com a contribuição do Hamiltoniano Zeeman. Na Eq. 2.15 é representado o Hamiltoniano total do sistema de spins nucleares para esta descrição.

$$H = H_z + H_{int} \tag{2.15}$$

Existem vários tipos de contribuições para o hamiltoniano interno que dependem das

características físicas da amostra analizada. Na maioria das substâncias usadas em RMN, materiais diamagnéticos isolantes, essas interações são dos seguintes tipos: deslocamento químico, interação dipolar direta, interação dipolar indireta e interação quadrupolar. De interesse nesse trabalho temos a interação quadrupolar, pois é a única que tem contribuição significativa no Hamiltoniano da amostra e espécie nuclear que utilizamos.

2.4.1 Interação quadrupolar

A interação quadrupolar, ao contrário das típicas interações de RMN, é um efeito eletrostático. Ela ocorre apenas em núcleos que possuem momento de quadrupolo elétrico (núcleos de spin $> 1/2$, núcleos quadrupolares). Núcleos quadrupolares possuem uma distribuição de carga nuclear que gera um momento de quadrupolo elétrico, e esse possui a tendência de se alinhar na direção de um gradiente de campo elétrico. Essas diferentes energias do núcleo em relação a esse gradiente afetam a orientação do spin, apesar da causa ser de origem elétrica e não magnética. A energia de uma distribuição de carga $\rho(r)$ submetida a um potencial V é dada por 2.16:

$$E = \int \rho\left(r\right) V\left(r\right) dr \tag{2.16}$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor do potencial:

$$V\left(r\right) = V\left(0\right) + \sum_{\alpha} x_\alpha V_\beta + \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta V_{\alpha\beta} + \ldots \tag{2.17}$$

Sendo que $V_\alpha = \frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\Big|_{r=0}$ e $V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\Big|_{r=0}$ e que x_α correspondem as coordenadas cartesianas x, y, z.

O primeiro termo da expansão é a energia eletrostática tomando a distribuição como uma carga pontual no centro de massa. O segundo termo da expansão corresponde ao momento de dipolo elétrico da distribuição. Esse termo é nulo devido a paridade definida dos estados nucleares além do núcleo em equilíbrio se encontrar em posições de campo elétrico (V_α) nulo. O terceiro termo é a contribuição de quadrupolo para energia. A energia do termo de quadrupolo será então:

$$E_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \int x_\alpha x_\beta \rho dr \tag{2.18}$$

Definindo convenientemente o operador de quadrupolo $Q_{\alpha\beta} = \int \left(3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2\right) \rho dr$ podemos escrever a Eq. (2.18) como:

$$E_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} \left(V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho dr \right) \tag{2.19}$$

Devido ao fato de o potencial elétrico V precisar satisfazer a equação de Laplace, o último termo na Eq. (2.19) se anulará no somatório então sobrando para a energia de quadrupolo apenas:

$$E_q = \frac{1}{6}\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \tag{2.20}$$

A distribuição de carga $\rho(r)$ é um operador representado por: $e\sum_p \delta\left(r - r_p\right)$ sendo a soma efetuada sobre todos os prótons que formam o núcleo. Logo, o operador de quadrupolo será dado por $e\sum_p 3x_{\alpha k}x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2$. Dessa forma, o hamiltoniano quadrupolar será dado por:

$$H_q = \frac{1}{6}\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \tag{2.21}$$

Porém, esse hamiltoniano está descrito por coordenadas espaciais e seria melhor representado no espaço de momentum angular assim como acontece com o Hamiltoniano das outras interações. Essa mudança pode ser feita considerando o teorema de Wigner-Eckart e os conceitos de coeficientes de Clebsch-Gordan e de tensores irredutíveis. Os coeficientes de Clebsch-Gordan são úteis para situações em que se faz a soma de dois momentum angulares. Os tensores irredutíveis (T_{LM}) seguem regras de transformação sob rotações semelhantes as regras dos harmônicos esféricos (Y_{LM}) para polinômios. O teorema de Wigner-Eckart permite relacionar coeficientes de Clebsch-Gordan com elementos matriciais dos tensores irredutíveis. Expresso matematicamente ele diz o seguinte:

$$\langle JM_j\eta|\, T_{LM}\, |J'M_{J'}\eta'\rangle = C(J'LJ; M_{J'}MM_J)\, \langle J\eta|\, |T_L|\, |J'\eta\prime\rangle \tag{2.22}$$

em que J representa o momentum angular total e M_J o momentum da componente z do sistema completo. L representa o momentum angular total e M representa o momentum angular da componente z de uma das partes do sistema enquanto $J\prime$ e $M_{J\prime}$ representam o momenutm angular total e na direção z da outra parte do sistema. Pode ser mostrado a partir disso (10) que o hamiltoniano de interação quadrupolar é dado por (2.23)

$$H_q = \frac{eQ}{6I\left(2I-1\right)}\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}\left[\frac{3}{2}\left(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha\right) + \delta_{\alpha\beta} I^2\right] \tag{2.23}$$

onde Q é chamado de momento de quadrupolo que depende das características do núcleo. É sempre possível reescrever esse termo colocando-o em um sistema de eixos principais de forma que $V_{\alpha\beta} = 0$ para $\alpha \neq \beta$. Tratando-se de um sistema de eixos principais, podemos expandir o somatório de forma a ficarmos com:

$$H_q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I\left(2I-1\right)}\left[\left(3I_Z^2 - I^2\right) + \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}\left(I_X^2 - I_Y^2\right)\right] \tag{2.24}$$

Considerando que existe simetria cilíndrica do gradiente de campo elétrico no sistema de eixos principais ($\frac{(V_{XX}-V_{YY})}{V_{ZZ}} \approx 0$) e o parâmetro $\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)}$ teremos que o hamiltoniano quadrupolar será dado pela Eq. 2.25:

$$H_q = \frac{\hbar\omega_q}{6}\left(3I_z^2 - I^2\right) \tag{2.25}$$

2.5 Interação com um campo de radiofrequência

Transições entre os níveis de energia definidos pelo hamiltoniano (2.5) podem ser induzidos através da aplicação de campos magnéticos dependentes do tempo e em função da frequência de Larmor característica da espécie nuclear de interesse, dada por $\omega_L = \gamma_n B_0$. Para spins nucleares, a frequência de Larmor é da ordem de MHz (para campos estáticos de alguns Teslas). Portanto, a excitação é feita utilizando um campo de radiofrequência. No caso de ressonância de spin eletrônico, a frequência de Larmor fica na faixa de GHz para a mesma intensidade de campo externo, o que significa que o campo de excitação utilizado nesse caso corresponde a microondas.

2.5.1 Tratamento semi-clássico da interação de RF

Começaremos fazendo uma descrição clássica para spins 1/2 não interagentes de modo a deixar mais clara a demonstração de como a radiofrquência age no sistema de spins. A excitação do sistema de spins nucleares é realizada através de um segundo campo magnético, dependente do tempo, $\mathbf{B}_1(t)$, aplicado perpendicularmente ao campo estático $\mathbf{B}_0$. Pode-se considerar que o campo é aplicado ao longo do eixo x por exemplo, $\mathbf{B}_1 = 2B_1 cos(\omega_{rf}t + \phi)\hat{x}$. O Hamiltoniano que descreve a interação entre o momento de dipolo magnético e esse campo oscilante é obtido pelo mesmo princípio que o Hamiltoniano Zeeman, por isso encontramos:

$$H_{RF} = \vec{\mu} \cdot \mathbf{B}_{RF} = 2B_1\gamma_n\hbar I_x cos\left(\omega_{RF}t + \phi\right) \tag{2.26}$$

Para melhor entender o efeito da rádio frequência, o campo de RF linearmente polarizado

pode ser representado pela soma de duas componentes circularmente polarizadas:

$$2B_1 cos(\omega_{RF}t + \phi)\hat{x} = \mathbf{B}_1^+ + \mathbf{B}_1^- \tag{2.27}$$

$$\mathbf{B}_1^+ = B_1\left(cos(\omega_{RF}t + \phi)\hat{x} + sen(\omega_{RF}t + \phi)\hat{y}\right) \tag{2.28}$$

$$\mathbf{B}_1^- = B_1\left(cos(\omega_{RF}t + \phi)\hat{x} - sen(\omega_{RF}t + \phi)\hat{y}\right) \tag{2.29}$$

B_1^+ é um campo que oscila circularmente em torno do eixo z no sentido anti-horário com frequência ω_{RF} enquanto B_1^- oscila com frequência $-\omega_{RF}$. Supondo que o campo seja aplicado na frequência de ressonância, $\omega_{RF} = \omega_L$, percebemos que a componente $\mathbf{B}_1^+$ possui frequência ω_L enquanto $\mathbf{B}_1^-$ gira com ω_L. Quando se considera um referencial que gire com frequência ω_{RF}, o campo $\mathbf{B}_1^+$ será estático e o campo $\mathbf{B}_1^-$ girará com frequência $-2\omega_{RF}$. No caso em que $\omega_{RF} = \omega_L$ os spins nucleares serão também estáticos. Como a intensidade do campo $\mathbf{B}_1^-$ é muito menor que a do campo estático $\mathbf{B}_0$ e gira com frequência muito diferente da frequência dos spins, o efeito desse campo sobre os spins será desprezível. Já o campo $\mathbf{B}_1^+$ gera um torque $\mu \times \mathbf{B}_1^+$ que provocará a rotação dos spins. A ação desse campo giratório será então a rotação de todos os spins em torno do campo $\mathbf{B}_1^+$. Portanto esse campo oscilante de pequena intensidade é capaz de mudar a direção da magnetização do ensemble de núcleos. A intensidade do campo de RF determina a velocidade de rotação da magnetização, chamada frequência de nutação dada por $\omega_1 = \gamma_n B_1$. Assim que é ligado o campo de rádio-frequência, a magnetização inicia a nutação (gira em torno de B_1), e o tempo pelo qual o campo fica ligado determina quanto será o ângulo de nutação $\theta = \gamma_n B_1 t_p$. Esse intervalo de aplicação do campo é chamado de pulso de rádio-frequência.

Um pulso com ângulo de nutação $\theta = \pi/2$ coloca a magnetização no plano transversal ao campo magnético $\mathbf{B}_0$. No sistema referencial de laboratório, a magnetização gira no plano transversal com frequência ω_L após a aplicação do pulso. Pulsos com ângulo de nutação $\theta = \pi/2$ são chamados pulsos $\pi/2$ e pulsos com ângulo de nutação $\theta = \pi$ são chamados pulsos π. No caso em que magnetização encontra-se no plano transversal, a rotação com frequência ω_L em torno do eixo z causará uma variação de fluxo magnético detectável como uma tensão oscilante em uma bobina posicionada no mesmo plano. Nesse princípio se baseiam todos os experimentos de RMN. A magnetização, no entanto, devido aos processos de relaxação, tende a retornar ao equilíbrio, portanto, a sua amplitude observada não é constante. O sinal produzido pela magnetização é chamado de "free induction decay"(FID) e é detectado pela mesma bobina que gera o pulso de radiofrequência (12).

2.5.2 Tratamento quântico do pulso de RF

A partir da solução da equação de Liouville-von Neumann encontramos que a evolução temporal de um operador densidade pode ser descrita como:

$$\rho\left(t\right) = e^{\frac{-iHt}{\hbar}} \rho\left(0\right) e^{\frac{iHt}{\hbar}} \tag{2.30}$$

No caso do hamiltoniano ser simplesmente o hamiltoniano Zeeman, a equação 2.30 torna-se $\rho\left(t\right) = e^{i\omega_0 t I_z} \rho\left(0\right) e^{-i\omega_0 t I_z}$. Pode-se observar que a aplicação de $e^{i\omega_0 t I_z}$ sobre ρ não altera o valor esperado de I_z:

$$\langle I_z(t)\rangle = Tr\left\{I_z e^{i\omega_0 t I_z} \rho\left(0\right) e^{-i\omega_0 t I_z}\right\} = Tr\left\{I_z \rho(0)\right\} = \langle I_z(0)\rangle \tag{2.31}$$

Isso pois $e^{-i\omega_0 t I_z}$ comuta com I_z. Para os observáveis I_x e I_y, pode-se demonstrar que sob efeito da evolução temporal seus resultados esperados serão dados por:

$$\langle I_x\rangle = Tr\left\{\left(I_x cos(\omega_0 t) + I_y sin(\omega_0 t)\right) \rho(0)\right\} \tag{2.32}$$

$$\langle I_y\rangle = Tr\left\{\left(I_y cos(\omega_0 t) - I_x sin(\omega_0 t)\right) \rho(0)\right\} \tag{2.33}$$

Ou seja, o operador de evolução temporal age como uma rotação sobre o eixo do campo magnético B_0. Considerando-se um sistema de spins 1/2 não interagentes como feito na descrição semi-clássica, pode-se através de uma rotação do eixo de coordenadas tornar as componentes do plano tranversal também constantes no tempo. No caso considerado, o hamiltoniano do sistema no referencial de laboratório está sujeito apenas à interação Zeeman e de rádio-frequência:

$$H = \gamma_n \hbar \left(B_0 I_z + B_1 (I_x cos\omega_{RF} t + I_y sin\omega_{RF} t)\right) = \gamma_n \hbar \left(B_0 I_z + B_1 e^{-i\omega_{RF} t I_z} I_x e^{i\omega_{RF} t I_z}\right) \tag{2.34}$$

Propõe-se agora um operador densidade rotacionado, ρ', da segunite forma:

$$\begin{aligned} &\rho = e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' e^{-i\omega_{rot} t I_z} \\ &\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\omega_{rot} I_z e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' e^{-i\omega_{rot} t I_z} + e^{i\omega_{rot} t I_z} \frac{\partial\rho'}{\partial t} e^{-i\omega_{rot} t I_z} - i\omega_{rot} e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' I_z e^{-i\omega_{rot} t I_z} \end{aligned} \tag{2.35}$$

encontra-se que a equação de Liouville para o operador densidade rotacionado ρ' será dada por (2.36):

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial\rho'}{\partial t} = -\left[\hbar\left(\omega_{RF} - \omega_0\right) I_z + \hbar\omega_1 I_x, \rho\right] \tag{2.36}$$

Portanto, considerando-se o operador densidade no sistema referencial de coordenadas girante tem-se agora um Hamiltoniano efetivo equivalente ao Hamiltoniano do referencial de laboratório. No caso em que o sistema está em ressonância e escolhendo a velocidade de rotação do referencial girante a mesma que a da rádio-frequência, a dependência temporal é eliminada. O termo proporcional a I_z é eliminado e o termo transversal é agora constante no tempo. Assim, no sistem referencial de coordenadas girante a descrição do sistema não depende do campo estático B_0 e o único campo agindo sobre o sistema é B_1. Dessa forma, o operador evolução é determinado apenas pelo pulso de radiofrequência:

$$\rho'(t) = e^{\omega_1 I_x t}\rho'(0)e^{-\omega_1 I_x t} \tag{2.37}$$

De forma geral, o pulso de radiofrequência age como uma rotação do sistema de spins em torno de um eixo no plano transversal definido por $I_x cos\alpha + I_y sin\alpha$. Um operador de pulso genérico é dado na seguinte equação:

$$R(\theta, \alpha) = e^{i\theta I_\alpha} = e^{i\theta(I_x cos(\alpha) + I_y sin(\alpha))} \tag{2.38}$$

O objeto de observação de um experimento de RMN é a magnetização. Convenientemente, não considera-se separadamente a magnetização nas coordenadas x e y, proporcionais a I_x e I_y respectivamente, mas um operador complexo proporcional a magnetização dado por $I_x + iI_y$, o operador I_+. O valor médio desse operador será então dado por:

$$\langle I_+ \rangle (t) = Tr\{I_+\rho(t)\} = \sum_m \sum_n I_+^{mn}\rho^{nm}(t) \tag{2.39}$$

Assim, pode-se perceber que os termos diagonais da matriz densidade não produzem sinal uma vez que a matriz I_+ não possui termos diagonais. Em certos casos é conveniente expressar a matriz densidade como uma soma de tensores irredutíveis esféricos ($T_{l,m}$) de maneira que pode ser expressa por $\rho = \sum_{l=0}^{2S}\sum_{m=-l}^{l} a_{l,m}T_{l,m}$ sendo S o spin total do sistema, $a_{l,m}$ os coeficientes dos tensores, l o grau de coerência e m a ordem de coerência (13). Considerando as ordens de coerência da matriz densidade, m, dizemos que a diagonal principal corresponde a população dos níveis de energia, ou coerência $m = 0$. Os termos imediatamente abaixo da diagonal principal correspondem a coerência $m = -1$, e são estes os que produzem o sinal de RMN. O fato do sinal de RMN ser independente dos termos diagonais da matriz densidade e dos pulsos agirem como rotações unitárias do sistema de spins implica que a parte do operador densidade proporcional à identidade é completamente invisível aos experimentos de RMN. Dessa forma, é conveniente separar do operador densidade a parte proporcional à identidade e trabalhar apenas com o chamado operador densidade parcial ou desvio $\Delta\rho$:

$$\rho = \frac{1}{N} + \alpha\Delta\rho \tag{2.40}$$

pois a contribuição que é proporcional à identidade também é invariante sob as operações unitárias produzidas pelos pulsos de RF.

No caso do spin 7/2, aplicamos o conceito de estado de equilíbrio, $\Delta\rho$ é dado por I_z que na forma matricial é representado por:

$$\Delta\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7 \end{pmatrix} \tag{2.41}$$

A interpretação física que corresponde a esta representação matricial atribui que a magnetização encontra-se toda orientada na direção z e não pode ser detectada. Em termos da expansão em tensores irredutíveis, essa matriz densidade possui apenas termos com $m = 0$. Fazendo uma rotação que coloque a magnetização no plano transversal, teremos:

$$\Delta\rho = e^{i\pi I_y/2} I_z e^{-i\pi I_y/2} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7} & 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12} & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & \sqrt{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & \sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} & 0 \end{pmatrix} \tag{2.42}$$

E a evolução do sistema no referencial girante será dada por:

$$\Delta\rho(t) = e^{i\omega_q t I_z^2/2} I_x e^{-i\omega_q t I_z^2/2} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7}e^{3i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7}e^{-3i\omega_q t} & 0 & \sqrt{12}e^{2i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12}e^{-2i\omega_q t} & 0 & \sqrt{15}e^{i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15}e^{-i\omega_q t} & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & \sqrt{15}e^{-i\omega_q t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15}e^{i\omega_q t} & 0 & \sqrt{12}e^{-2i\omega_q t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12}e^{2i\omega_q t} & 0 & \sqrt{7}e^{-3i\omega_q t} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7}e^{3i\omega_q t} & 0 \end{pmatrix} \tag{2.43}$$

Obtendo o valor médio de I_+ conclui-se que ele oscila no tempo com 7 frequências distintas: $3\omega_q, 2\omega_q, \omega_q, 0, -\omega_q, -2\omega_q, -3\omega_q$ e obtendo o espectro a partir de uma transformada de Fourier, observaremos 7 linhas espectrais. As linhas e as transições que representam

estão mostradas na figura 2.1.

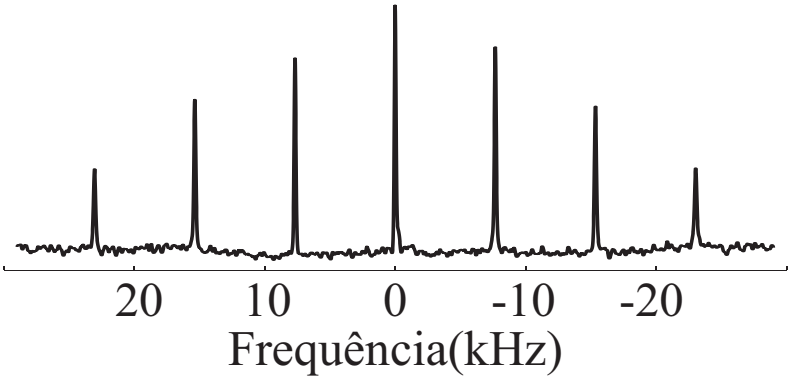


Figura 2.1 – Linhas espectrais típicas de um núcleo quadrupolar de spin 7/2 sob a ação de um gradiente de campo elétrico. Fonte: Elaborado pelo autor

É necessário observar que a rotação aplicada em (2.42) é aquela obtida a partir de (2.37), em que a interação Zeeman tinha sido eliminada pelo referencial girante e sem considerar outras interações. Porém, no caso quadrupolar, a adoção do referencial girante não elimina o termo de interação quadrupolar e portanto o operador do pulso de rotação deverá ser:

$$e^{i\omega_1 t(I_x cos(\alpha)+I_y sin(\alpha))+\frac{\omega_q t}{2}I_z^2} \tag{2.44}$$

Se o pulso aplicado conseguir realizar a rotação em um curto espaço de tempo, o termo de interação quadrupolar será pequeno e pode ser desprezado. Para isso é necessário $\omega_1 >> \omega_q$ e nesse caso o pulso aplicado é chamado pulso hard. Esses pulsos excitam igualmente todas as transições. É possível obter também pulsos que excitem apenas uma determinada transição. Um pulso desse tipo é chamado seletivo. A condição necessária para que um pulso seja seletivo é que $\omega_1 << \omega_q$. Isso implica que para um mesmo ângulo de nutação a duração do pulso será bem maior. Essa característica do pulso seletivo é indesejável pois um pulso longo significa mais tempo para efeitos de relaxação agirem sobre sistema. Uma descrição mais detalhada sobre pulsos seletivos e a montagem dos operadores de pulsos seletivos pode ser encontrada em (14, 15).

2.6 Hamiltoniano de um Sistema de Spins Quadrupolares

O formalismo de RMN em um sistema quadrupolar é baseado em um spin nuclear maior que 1/2. Esse segue as regras de quantização dadas por $I > 1/2$ e pelos valores de $m = I, I-1, ..., 1-I, -I$. Considerando o sistema referencial de coordenadas de laboratório,

tratamos de um sistema com quatro contribuições para o Hamiltoniano. A primeira é a interação Zeeman que provem do campo mangético principal, B_0, alinhado na direção z interagindo com o momento magnético nuclear $\hbar\gamma I$, sendo γ é o fator giromagnético da espécie nuclear em questão. O segundo termo é o termo de interação quadrupolar como visto na Eq. 2.25. Essa contribuição é um fator essencial o desenvolvimento das aplicações apresentadas neste trabalho. A terceira contribuição é aquela proveniente da interação com a radiofrequência, como mostrada na equação 2.26. Essa interação portanto é proveniente da ação de um campo perpendicular ao campo B_0. A quarta contribuição presente é devido à fraca interação com outras espécies nucleares presentes, elétrons, e flutuações de campo. Todas essas contribuições são representadas por $\mathcal{H}_{env}$. Em resumo, o Hamiltoniano de um sistema nuclear de spin quadrupolar no sistema referencial de coordenadas girante é dado por 2.45:

$$\mathcal{H}_{NMR} = -\hbar\left(\omega_L - \omega_{RF}\right) I_z + \hbar\frac{\omega_Q}{6}\left(3\hat{I}_z^2 - I^2\right) + \hbar\omega_1\left(I_x\cos\phi + I_y\sin\phi\right) + \mathcal{H}'_{env} \quad (2.45)$$

sendo ω_Q é o acoplamento quadrupolar, $\omega_1 = \gamma B_1$ é a intensidade do campo de RF aplicado, $\omega_L = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor.

2.7 Criação de estados pseudo-puros em RMN

Considerando o tratamento quântico das seções anteriores acerca das transformações que os pulsos e evoluções livres produzem sobre o operador densidade, não é difícil imaginar que a concatenação de uma sequência de evoluções possa produzir qualquer tipo de rotação sobre o operador densidade parcial. Porém, todas as evoluções mostradas até agora são operadores unitários. Portanto, um operador densidade proporcional a I_z não poderá através de operadores unitários se transformar no operador densidade do tipo do estado puro $|7/2\rangle\langle 7/2|$. Para produzir essas mudanças é necessário algum tipo de operação não unitária. Uma forma de conseguir esses estados é através da aplicação do conceito de média espacial ou média temporal. Como todas as operações realizadas em RMN são lineares, tanto na aplicação dos pulsos como na leitura do sinal, é possível considerar um operador densidade da forma $\Delta\rho = \frac{1}{N}\sum_n^N \Delta\rho_n$, dado pela soma de diversos (N neste caso)operadores densidades em tempos diferentes. A vantagem, é que os operadores do somatório são aqueles produzidos através de rotações unitárias do operador de equilíbrio, enquanto a média pode ser um operador densidade puro. Pode-se imaginar um exemplo para o caso do spin 3/2. Seja o operador densidade de equilíbrio representado matricialmente por:

$$\Delta\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \tag{2.46}$$

Podemos utilizar transformações unitárias para de alguma forma modificar $\Delta\rho$. A primeira delas seria utilizar uma transformação que permute as populações entre os elementos $\Delta\rho_{3,3}$ e $\Delta\rho_{4,4}$. Chamaremos esse resultado de $\Delta\rho_A$. A segunda transformação que pode ser aplicada sobre $\Delta\rho$ novamente, corresponde a trocar as populações entre os elementos $\Delta\rho_{2,2}$ e $\Delta\rho_{3,3}$ e a chamaremos o estado resultante de $\Delta\rho_B$. Aplicando o conceito de média temporal, calculamos a contribuição de três eventos que aconteceram em diferentes tempos e que são representados por

$$\Delta\rho' = \Delta\rho + \Delta\rho_A + \Delta\rho_B \tag{2.47}$$

e que na forma matricial são expressos como

$$\begin{aligned} \Delta\rho' &= \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} = \\ &= \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{2.48}$$

No entanto, o estado final é impossível de ser produzido a partir de operações unitárias, uma vez que os autovalores claramente já não são mais os mesmos. O estado final nesse caso é chamado pseudo-puro. Isso porque o estado se comporta como um estado puro, porém o estado completo, quando considerado o operador densidade parcial mais a parte proporcional à identidade, não é de fato um estado puro. Outro detalhe é que as partes que compoem esse estado final não existem simultaneamente, mas estão distribuídas em instantes de tempo distintos, por isso o estado pseudo-puro é apenas obtido a partir de uma média temporal.

2.8 Tomografia do estado quântico (TEQ)

Nas seções anteriores, mostramos a capacidade da RMN de preparar os estados iniciais e implementar operações unitárias utilizando pulsos de RF. No entanto, uma outra etapa importante no processamento da informação quântica é a caracterização dos estados finais, ou seja, a leitura do resultado. Em muitos experimentos, mesmo alguns dos realizados nesse trabalho, não é necessário o conhecimento completo do operador densidade final, mas apenas do conhecimento de operadores que nos indiquem o resultado contendo a informação que queremos medir. Porém, é interessante possuir a informação completa do estado que conseguimos produzir para ter certeza da qualidade do procedimento que estamos desenvolvendo. Em RMN, isso significa que para caracterização dos resultados não é suficiente medir somente um espectro simples correspondente ao estado. O processo de tomografia do estado quântico tem o objetivo de mapear a matriz densidade de um sistema quântico, o que em outras palavras significa determinar todos os seus elementos.

A reconstrução da matriz densidade de um sistema envolve a execução de uma série de leituras, que combinadas levam a obtenção de todos os elementos da matriz. Em RMN, os métodos de tomografia da matriz densidade envolvem a execução de rotações unitárias no sistema de spins e obtenção dos respectivos espectros resultantes. O processo é realizado várias vezes variando as fases dos pulsos (denominados pulsos de tomografia) e, após um certo número de execuções, as intensidade das linhas são medidas e os resultados são combinados de modo a obter um conjunto de equações cuja solução provê os elementos da matriz densidade do sistema. Em RMN, foram propostos vários métodos que tem como objetivo realizar a tomografia do estado quântico (TEQ) (16, 17). Especificamente para núcleos quadrupolares, os primeiros métodos de TEQ foram desenvolvidos para spin 3/2 por Kampermann e Veeman (15) e aperfeiçoados por Bonk et al. (18). Esses métodos eram adaptações diretas dos métodos utilizados para spin 1/2, porém com o uso de pulsos seletivos nas transições. De fato, o uso dos pulsos seletivos é uma desvantagem considerável, já que se tratam de pulsos de longa duração e cujo controle de fase e amplitude das rotações implementadas é mais difícil. Além disso, a extensão destes métodos para spins 7/2 é, de fato, muito difícil, pois exige a aplicação de uma seqüência com muitos pulsos para a realização do processo de tomografia. Um avanço neste sentido foi conseguido no trabalho de Teles e colaboradores (13), que propôs um método onde a tomografia da matriz densidade é realizada utilizando rotações globais no sistema de spins, ou seja, somente pulsos não seletivos. Este método de tomografia foi testado experimentalmente inicialmente para spins 3/2 e em seguida para spins 7/2 (19).

Nesta seção será brevemente descrito o método de tomografia do estado quântico utilizado para reconstrução do operador $\Delta\rho$, de modo a ter acesso à informação contida nos estdos quânticos e as leituras dos resultados experimentais desse trabalho . O método

de tomografia utilizado para spin 7/2 foi desenvolvido no trabalho de mestrado de Carlos Alexandre Brasil (19), o qual foi baseado no método geral desenvolvido no trabalho de doutorado de João Teles de Carvalho Neto (13). Basicamente, o método envolve a aplicação de N_p pulsos não seletivos com fases ϕ_n e ângulo de rotação θ adequadamente escolhidos, sendo que após cada pulso o sinal é medido em quadratura de fase (20) com a fase do detector apropriada α_n. Em seguida, os sinais obtidos são somados. A escolha das fases utilizadas para os pulsos e receptor é tal que a soma dos sinais só depende de uma dada ordem de coerência m, ou seja, um esquema de seleção de coerência é executado. Supondo que desejemos selecionar o sinal referente as coerências de ordem m, o número de pulsos utilizados, N_p e a fase do n-ésimo pulso ϕ_n e do receptor α_n são escolhidas de modo que:

$$\phi_n = 2\pi n/N_p + \pi/2 \tag{2.49}$$

$$\alpha_n = 2\pi n\,(m-1)\,/N_p \tag{2.50}$$

$$N_p \geqq 1 + m + 2I \tag{2.51}$$

Nota-se portanto que o número de pulsos N_p a serem aplicados para seleção de coerências depende da ordem m da mesma. Por exemplo, se desejamos fazer com que o sinal de um sistema de spins 7/2 só dependa dos elementos de ordem $m = 0$ da matriz densidade, utilizamos no mínimo oito pulsos de RF com fases de 135, 180, 225, 270 e 315, 0, 45, 90 graus e adquirimos os sinais com as fases do receptor de -90, -135,-180, -225, -270,-315, 0, -45 graus. Com as fases escolhidas de acordo com (2.51) a intensidade da k-ésima linha $\overline{S}_k(m)$ do espectro somado após N_p pulsos é dada por (13, 19):

$$\overline{S}_k(m) = \sum_l a^*_{lm} d^l_{1,m}(\theta) A[_l]_k \tag{2.52}$$

$A[_l]_k = [I_+]_{k,k+1}[T_{l,1}]_{k,k+1}$ onde os $[T_{l,1}]_{k,k+1}$ são tensores esféricos irredutíveis de polarização (21),$d^l_{1,m}(\theta)$ é uma função de Wigner (21) e a_{lm} é um elemento da matriz densidade. Note que pela equação (2.52) o sinal obtido após a cilcagem de fases só depende de uma dada ordem de coerência m, logo a ciclagem de fase faz com que o sinal obtido só dependa dos elementos da matriz densidade correspondente a essa ordem de coerência. Mais ainda, a equação (2.52) se trata de um conjunto de equações do tipo $A \cdot X = B$ onde X é o produto $a^*_{lm} d^l_{1,m}(\theta)$. Assim, com os $\overline{S}_k(m)$, amplitudes das linhas dos espectros, podem ser medidas e os $A[_l]_k$ são elementos de operadores conhecidos, o sistema pode ser resolvido para determinar $a^*_{lm} d^l_{1,m}(\theta)$.

De fato, se o ângulo de nutação do pulso θ for conhecido, a função de Wigner $d^l_{1,m}(\theta)$ pode ser analisada o que permite determinar os elementos da matriz densidade a_{lm}. Além disso, como no experimento de RMN o ângulo de nutação θ pode ser controlado com boa precisão, este pode ser escolhido de modo a privilegiar o sinal de um certo elemento a_{lm} o

Tabela 2.1 – Ângulos de nutação para os pulsos de tomografia.

<table>
<tr><th>l</th><th>m=0</th><th>m=1</th><th>m=2</th><th>m=3</th><th>m=4</th><th>m=5</th><th>m=6</th><th>m=7</th></tr>
<tr><td>1</td><td rowspan="2">0.960</td><td rowspan="7">0</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>2</td><td rowspan="2">0.606</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>3</td><td rowspan="2">0.462</td><td>1.230</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>4</td><td rowspan="2">0.680</td><td rowspan="2">1.020</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>5</td><td rowspan="3">0.268</td><td rowspan="3">0.292</td><td rowspan="2">1.094</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>6</td><td rowspan="2">0.426</td><td rowspan="2">0.604</td><td>1.404</td><td>-</td></tr>
<tr><td>7</td><td>0.730</td><td>0.928</td><td>1.426</td></tr>
</table>

Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (22)

que é importante para minimizar os erros no processo(13). Na realização da tomografia, um conjunto de ângulos θ ótimos são utilizados para diminuir os erros inerentes ao processo. Um possível conjunto de ângulos é mostrado na tabela 2.1. Um outro detalhe importante é que, como somente a matriz densidade de desvio contribui para o sinal de RMN, o método de tomografia permite a reconstrução unicamente da matriz de desvio. Na figura 2.2 está mostrado um gráfico de barras representando uma matriz densidade de desvio tomografada à partir do estado de equilíbrio térmico de RMN. Note que a matriz densidade de desvio é proporcional ao operador I_z, o que pode ser prontamente reconhecido na figura.

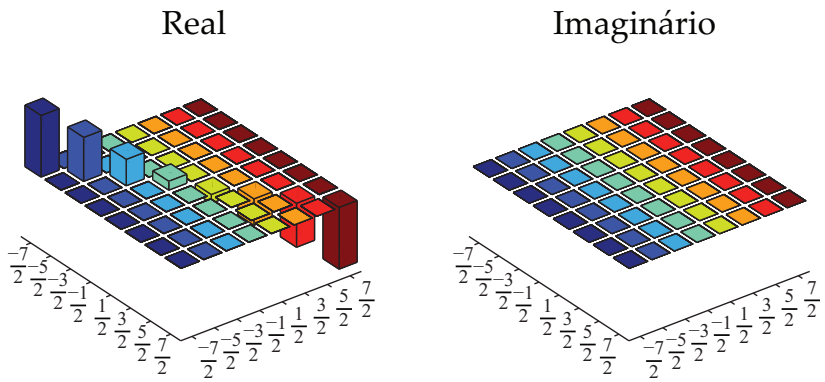


Figura 2.2 – Matriz densidade real e imaginária do estado de equilíbrio térmico. Fonte: Elaborado pelo autor

Durante esse trabalho, surgiu também uma nova proposição para método de tomografia. A idéia baseia-se em um trabalho sobre seleção de caminhos de coerência durante sequências de trens de pulso conhecida como CPMG (em homenagem aos criadores Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Naquele caso, a ordem de coerência, m, de um dado spin é observado ao longo da aplicação dos vários pulsos de RF da sequência.

Partindo do equilíbrio com $m = 0$ (apenas elementos diagonais na matriz densidade), na sequência ideal de CPMG, após a magnetização ser colocada no plano transversal com a aplicação de um pulso $\pi/2$ o spin deve ser levado alternadamente para os estados de coerência $m = -1$ e $m = +1$. A partir do correto incremento na fase dos pulsos descrito em (23), é possível separar a contribuição dos spins que seguiram o caminho de coerência

esperado daqueles que seguiram outras trajetórias das quais não se deseja obter informação.

A partir dessa idéia, um conceito simples pode ser seguido para mapear completamente a matriz densidade. Ao invés de calcular uma ciclagem de fases para ser seguida de forma que cada coerência seja observada de maneira individual no espectro, aplicamos apenas um pulso de duração constante porém com uma fase que é incrementada de zero a 2π. O incremento das fases depende do tamanho da matriz densidade que precisamos observar, portanto um incremento de $\frac{2\pi}{16}$ é apropriado para o caso de spin 7/2. O que se faz posteriormente é uma transformada de Fourier na dimensão da fase do pulso e isso automaticamente separa os espectros de cada coerência da matriz densidade. Basta então a partir das intensidades das linhas dos espectros resolver o sistema de equações apropriado aos pulsos utilizados e determinar então cada elemento da matriz densidade. Essa separação das ordens de coerência occorre pois o sinal observado é dado por:

2.9 Considerações finais

Neste capítulo, apresentamos os aspectos teóricos e considerações experimentais das principais características dos experimentos de RMN, enfatizando aquelas importantes para o processamento de informação quântica. Foi mostrado que a RMN tem caractéristicas bastante desejáveis para os experimentos, como o controle completo das rotações unitárias implementadas pelos pulsos de radiofrequência. Aliadas a analiticidade dos Hamiltonianos que definem as interação de RMN, isso torna a técnica bastante versátil para as implementações de CQ e IQ. O principal problema do método nessas implementações é a utilização de estados que não são puros de fato, mas a possibilidade de criação de estados que evoluem efetivamente como estamos puros (os chamados estados pseudo-puros) tornam a técnica bastante interessante para o processamento da informação quântica. Apresentamos também um método de tomografia de estado quântico que pode ser aplicado eficientemente para determinar matrizes densidade nos sistemas de spins quadrupolares 7/2 e , também, um novo método de implementação teórica mais simples e que deverá ser testado experimentalmente no futuro.

Capítulo 3

Fundamentos Quânticos para Sitemas de Muitos Corpos

Estados coerentes são um conceito que surgiu logo no início do desenvolvimento da mecânica quântica quando Schrödinger descrevia um tipo de função de onda que satisfizia o princípio de correspondência em um oscilador harmônico (24). Estados coerentes podem ser então imaginados como estados quânticos que apresentam caracterísicas dinâmicas clássicas. Muito após essa descrição inicial de Schrödinger, um trabalho de extrema importância que se tornou uma das principais referências em termos de estados coerentes é o trabalho de Roy Glauber (25) sobre coerência em ótica quântica, e que acabou influenciando também o desenvolviemnto posterior dos chamados estados coerentes atômicos (26). Nesse capítulo discutimos um pouco dos conceitos relacionados aos estados que estudamos nesse trabalho, os estados coerentes de spin nuclear.

3.1 Oscilador Harmônico e Estados Coerentes

Um sistema muito importante tanto na física clássica como na quântica é o oscilador harmônico simples. Na sua realização clássica podemos imaginar um sistema como uma partícula de massa m presa a uma mola de constante elástica k. Essa mola exerce uma força $F = -kx$ sobre a partícula e ela se encontra então sob um potencial $V = \frac{kx^2}{2}$.

Em mecânica quântica, podemos considerar um oscilador harmônico quântico um sistema qualquer que esteja sob a ação de um potencial do tipo $V = \frac{kx^2}{2}$. O Hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$H = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + \frac{P^2}{2m} \tag{3.1}$$

Podemos usar a representação de segunda quantização e trabalhar esse sistema na

base de Fock em que os auto-estados são determinados pelo operador número. Nessa representação consideramos os operadores de criação e aniquilação, $a^\dagger$ e a, e dessa forma $X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(a + a^\dagger\right)$ e $P = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2i}}\left(a - a^\dagger\right)$. O Hamiltoniano é dado por:

$$H = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \tag{3.2}$$

A relação de incerteza de Heisenberg $\langle\Delta X\rangle\langle\Delta P\rangle \geq \frac{\hbar}{2}$ é obedecida por qualquer estado do oscilador, e no caso do estado fundamental ela é mínima:

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2} \tag{3.3}$$

$$\Delta X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{\left\langle(a+a^\dagger)^2\right\rangle - \langle(a+a^\dagger)\rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{\langle aa^\dagger\rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \tag{3.4}$$

$$\Delta P = \sqrt{\langle P^2\rangle - \langle P\rangle^2} \tag{3.5}$$

$$\Delta P = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2i}}\sqrt{\left\langle(a-a^\dagger)^2\right\rangle - \langle(a-a^\dagger)\rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2i}}\sqrt{\langle -aa^\dagger\rangle} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \tag{3.6}$$

E portanto $\Delta X\Delta P = \frac{\hbar}{2}$ fazendo do estado fundamental um estado de mínima incerteza. Quando o oscilador se encontra em qualquer outro auto-estado além do fundamental, a relação de incerteza já não é mais mínima.

Podemos sugerir um estado dado por $|\alpha\rangle$, sendo α um número complexo, e que possui o seguinte formato:

$$|\alpha\rangle = N\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle \tag{3.7}$$

Podemos garantir a normalização desse estado:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1 \tag{3.8}$$

de maneira que teremos:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = N^2\sum_{m,n=0}^{\infty}\frac{\alpha^{*m}\alpha^n}{\sqrt{m!n!}}\langle m|n\rangle \tag{3.9}$$

dada a ortogonalidade dos estados da base de Fock, chegamos a:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = N^2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = 1 \tag{3.10}$$

o somatório corresponde a expansão em série da exponencial e portanto chegamos ao

fator de normalização N como sendo:

$$N = e^{-|\alpha|^2/2} \tag{3.11}$$

Esse estado $|\alpha\rangle$ portanto é normalizado e descrito por:

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{3.12}$$

Analisando algumas propriedades desse estado, podemos constatar o seguinte comportamento ao aplicar o operador de aniquilação a:

$$a|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \left[\frac{\alpha^0}{\sqrt{0!}} a|0\rangle + \frac{\alpha^1}{\sqrt{1!}} a|1\rangle + \frac{\alpha^2}{\sqrt{2!}} a|2\rangle + ... \right] \tag{3.13}$$

o primeiro termo do somatório se anula dado que a é aplicado ao estado fundamental $|0\rangle$. Assim o somatório se torna:

$$\left[\frac{\alpha^1}{\sqrt{1!}} \sqrt{1}|0\rangle + \frac{\alpha^2}{\sqrt{2!}} \sqrt{2}|1\rangle + \frac{\alpha^3}{\sqrt{3!}} \sqrt{3}|2\rangle + ... \right] \tag{3.14}$$

Vendo que $\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n!}} = \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}}$ e colocando α em evidência, concluimos que $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$. Portanto esse estado α que definimos é auto-estado do operador de aniquilação a com auto-valor α.

Analisemos a propriedade de ortogonalidade dos estados coerentes. Em relação a isto, diz-se que a base dos estados coerentes claramente não é uma base ortonormal. Podemos ver isso considerando dois estado coerentes $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \left[e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^m}{\sqrt{m!}} \langle m| \right] \left[e^{-|\beta|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \right] \tag{3.15}$$

$$\left[e^{-\left(|\alpha|^2+|\beta|^2\right)/2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{\alpha^m \beta^n}{\sqrt{m!n!}} \langle m|\, n\rangle \right] \tag{3.16}$$

Sendo que $\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$

$$\sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*m}\beta^n}{\sqrt{m!n!}} \langle m|n\rangle = \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*m}\beta^n}{\sqrt{m!n!}} \delta_{m,n} = \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*\beta)^n}{n!} = e^{\alpha^*\beta} \tag{3.17}$$

Considerando $|\langle\alpha|\beta\rangle|^2$ teremos:

$$\langle\alpha|\beta\rangle\langle\beta|\alpha\rangle = e^{-\left(|\alpha|^2+|\beta|^2\right)/2} e^{\alpha^*\beta} e^{-\left(|\alpha|^2+|\beta|^2\right)/2} e^{\beta^*\alpha} = e^{|\alpha-\beta|^2} \tag{3.18}$$

e portanto:

$$|\langle\alpha\,|\beta\rangle|^2 = e^{|\alpha-\beta|^2} \tag{3.19}$$

e no caso em que $\beta = \alpha$, $|\langle\alpha\,|\beta\rangle|^2 = 1$.

Se preparássemos o oscilador harmônico em um estado coerente $|\alpha\rangle$ e calculássemos sua relação de incerteza chegaremos a:

$$\langle\Delta X\rangle^2 = \left\langle X^2\right\rangle - \langle X\rangle^2 = \langle\alpha|\,\frac{\hbar}{2m\omega}\left(a+a^\dagger\right)^2|\alpha\rangle - \frac{\hbar}{2m\omega}\langle\alpha|\,a+a^\dagger\,|\alpha\rangle^2 \tag{3.20}$$

$$\langle\Delta P\rangle^2 = \left\langle P^2\right\rangle - \langle P\rangle^2 = -\langle\alpha|\,\frac{\hbar m\omega}{2}\left(a-a^\dagger\right)^2|\alpha\rangle + \frac{\hbar m\omega}{2}\langle\alpha|\,a-a^\dagger\,|\alpha\rangle^2 \tag{3.21}$$

usando as propriedados do comutador $\left[a, a^\dagger\right] = 1$ e as propriedades de autovalores e autoestados para $a\,|\alpha\rangle = \alpha\,|\alpha\rangle$ e $\langle\alpha|\,a^\dagger = \langle\alpha|\,\alpha^*$ que nos leva a:

$$\begin{aligned}\langle\Delta X\rangle^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega}\\ \langle\Delta P\rangle^2 &= \frac{\hbar m\omega}{2}\end{aligned}$$

multiplicando amobs resultados:

$$\begin{aligned}\langle\Delta X\rangle^2\langle\Delta P\rangle^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{\hbar m\omega}{2} = \frac{\hbar^2}{4}\\ \langle\Delta X\rangle\langle\Delta P\rangle &= \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

que nos mostra que para estados coerentes a relação de incerteza de Heisenberg é mínima.

O estado fundamental é também um estado coerente e os demais estados coerentes podem ser obtidos a partir dele aplicando o chamado operador deslocamento $D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$, resultando em $|\alpha\rangle = D(\alpha)\,|0\rangle$.

No plano definido por X e P, o espaço de fase do oscilador harmônico, podemos representar os estados da base de Fock como mostrado na figura 3.1. Nesta representação os estados coerentes são omumente descritos como resultado da aplicação do operador deslocamento $D(\alpha)$ sobre o estado de vácuo $|0\rangle$, que pode ser visto em 3.1c).

Essa idéia de estados coerentes em sua primeira formulação buscava estabelecer uma conexão entre a mecânica quântica e a mecânica clássica tentando produzir um estado quântico que possuisse características clássicas. No caso do oscilador harmônico simples, um estado coerente realmente apresenta comportamento dinâmico clássico, sendo representado no espaço de fase por uma distribuição Gaussiana que não se dispersa com a evolução

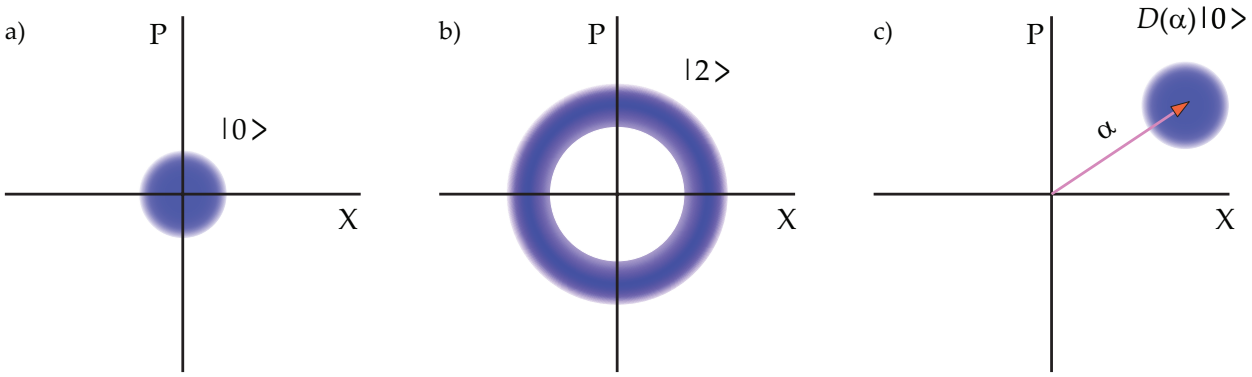


Figura 3.1 – Espaço de fase dado pelos operadores conjugados X e P. a) O estado de mínima energia ou vácuo. Esse é também o estado coerente $|0\rangle$; b) Estado $|2\rangle$ da base de Fock. Esse não corresponde a um estado coerente; c) estado coerente $|\alpha\rangle$, obtido pela aplicação do operador deslocamento $D(\alpha)$ sobre o estado de vácuo $|0\rangle$. Fonte: Elaborado pelo autor.

temporal. Dessa forma o estado coerente evolui sob a dinâmica do oscilador exatamente como um estado clássico faria.

Esse conceito teve grande repercursão na ótica quântica em que os campos eletromagnéticos de lasers não são muito bem representados pela base de Fock. Os estados desses campos são auto-estados do operador de aniquilação e portanto uma base formada pelos estados coerentes, apesar de não ser ortogonal, é completa e ideal para representar esse tipo de campo. O trabalho de Glauber (25) mostra como esses estados coerentes fornecem uma descrição quântica de campos fundamentalmente clássicos.

3.2 Gás Quântico Ideal e Condensados de Bose-Einstein

Quando consideramos um sistema de muitas partículas, uma descrição completa da dinâmica que leve em conta a interação entre cada par de partículas pode se tornar uma tarefa impossível. No caso de um gás ideal quântico no entanto, podemos desprezar a interação entre as partículas. Dessa forma podemos representar o Hamiltoniano de maneira simples como:

$$H_{total} = H_1 + H_2 + ... + H_N \tag{3.22}$$

Para a base em que se representa esse Hamiltoniano, temos que:

$$H\,|\lambda\rangle = E_\lambda\,|\lambda\rangle \tag{3.23}$$

Usando a representação de segunda quantização como no caso do oscilador harmônico, representamos os operadores do Hamiltoniano e o operador número de partículas em função dos operadores de criação e aniquilição $a_\lambda^\dagger$ e a_λ respectivamente, teremos:

$$H = \sum_{\lambda} E_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} \tag{3.24}$$

$$N = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} \tag{3.25}$$

Nessa descrição o estado é expandido em uma base definida pelo número de ocupação de cada nível, na forma $|N_{\lambda_1}, N_{\lambda_2}, ...\rangle$. Quando as partículas consideradas são férmions, o número de ocupação de um dado nível de estado quântico, N_{λ}, pode ser apenas 0 ou 1. Já no caso de bosons, N_{λ} pode ser qualquer inteiro positivo ou zero. Para a representação desse sistema de muitas partículas indistinguíveis usamos o ensemble gra canônico. Esse é o caso em que se considera um reservatório com o qual pode haver troca de calor e de partículas. O operador densidade de equilíbrio nesse tipo de ensemble é dado por:

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta(\mu N + H)}}{Z_G} \tag{3.26}$$

Sendo que Z_G é a função de partição gra canônica dada por $Tr\left(e^{-\beta(\mu N+H)}\right)$. O parâmetro μ é o chamado potencial químico que corresponde a energia necessária para adicionar uma partícula ao sistema. Para um dado estado $|l\rangle$ na base de Fock, a função de partição é da forma:

$$Z_G = \sum_{l} e^{-\beta(\mu N_l + E_l)} \tag{3.27}$$

Sendo que $N\,|l\rangle = N_l\,|l\rangle$ com $N_l = \sum_{\lambda} N_{\lambda}$ e $H\,|l\rangle = E_l\,|l\rangle$ com $E_l = \sum_{\lambda} E_{\lambda} N_{\lambda}$. Podemos reescrever 3.27 como:

$$Z_G = \sum_{N_{\lambda_1}, N_{\lambda_2}, ...} e^{-\beta\left(\mu + E_{\lambda_1}\right) N_{\lambda_1}} e^{-\beta\left(\mu + E_{\lambda_2}\right) N_{\lambda_2}} ... \tag{3.28}$$

E considerando $\zeta_{\lambda} = \sum_{N_{\lambda}} e^{-\beta(\mu + E_{\lambda}) N_{\lambda}}$:

$$Z_G = \prod_{\lambda} \zeta_{\lambda} \tag{3.29}$$

Para bosons, N_{λ} pode assumir valores entre zero e ∞ e portanto $\zeta_{\lambda} = \sum_{N_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-\beta(\mu + E_{\lambda}) N_{\lambda}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)}}$. Sendo $z = e^{\beta\mu}$ e usando:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} ln Z_G \tag{3.30}$$

Chegamos a:

$$N_{\lambda} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\lambda} - \mu)} - 1} \tag{3.31}$$

Olhando para o número de partículas de cada nível podemos começar a pensar no conceito de condensação. Primeiro, imaginamos o gás confinado em uma caixa finita, com um espectro discreto. Supondo uma temperatura constante, o número de partículas no estado fundamental N_0 tende a infinito conforme $\mu \to E_0$. O número de partículas fora do estado fundamental é dada pela soma em 3.31 por todos índices $\lambda \neq 0$.

$$N' = \sum_{\lambda>0}' \frac{1}{e^{\beta(E_\lambda - \mu)} - 1} \tag{3.32}$$

Sabemos que μ não pode exceder o valor de E_0, a energia do estado fundamental. Portanto o valor de N' em 3.32 será sempre menor que:

$$N'_{max} = \sum_{\lambda>0}' \frac{1}{e^{\beta(E_\lambda - E_0)} - 1} \tag{3.33}$$

Isso indica que para uma temperatura fixa existe um número máximo de partículas fora do estado fundamental. Dessa forma se existirem no sistema N partículas sendo que $N > N_{max}$, sabemos com certeza que pelo menos $N - N_{max}$ dessas partículas estão no estado fundamental.

Se considerarmos a contribuição da interação na forma de colisões entre duas partículas poderíamos descrever o seguinte Hamiltoniano de interação:

$$H_{int} = \sum_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3,\lambda_4} a^\dagger_{\lambda_1} a^\dagger_{\lambda_2} a_{\lambda_3} a_{\lambda_4} \delta_{\lambda_1+\lambda_2,\lambda 3+\lambda_4} \tag{3.34}$$

Isso leva em consideração a interação entre duas partículas com momentum inicial λ_3 e λ_4 e momentum final λ_1 e λ_2. Isso é dado pela aniquilação de uma partícula do nível λ_3 e outra em λ_4, representado por $a_{\lambda_3} a_{\lambda_4}$, e pela criação de uma partícula em λ_1 e λ_2, representado por $a^\dagger_{\lambda_1} a^\dagger_{\lambda_2}$. A função δ garante a conservação de momentum da interação.

Desta forma o Hamiltoniano total do sistema de partículas bosônicas é representado pela contribuição do Hamiltoniano da Eq. (3.25) e do Hamiltoniano da Eq. (3.34),

$$\mathcal{H} = \sum_\lambda E_\lambda a^\dagger_\lambda a_\lambda + \sum_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3,\lambda_4} a^\dagger_{\lambda_1} a^\dagger_{\lambda_2} a_{\lambda_3} a_{\lambda_4} \delta_{\lambda_1+\lambda_2,\lambda 3+\lambda_4} \tag{3.35}$$

Quando consideramos um sistema de partículas no regime condensado, o número de partículas no estado fundamental N_0 é muito próximo do número total N de partículas do sistema. Na condição em que a diferença $N - N_0$ é próxima de zero, o sistema de partículas atinge a condição de depleção, e diz-se que fenômenos quânticos em escalas macroscópicas começam a se manifestar, característica típica de um sistema condensado de Bose-Einstein. Nessa condição os termos de interação que envolvem níveis de energia excitados podem ser desconsiderados (27), e ao final teremos um Hamiltoniano total que depende apenas do operador número de partículas

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2\mathrm{V}}\left(\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \mathcal{H}_{int}\right). \tag{3.36}$$

onde $g = \frac{4\pi\hbar^2\varpi}{m}$ e representa o pseudopotencial de interação, ϖ representa o parâmetro do comprimento de espalhamento de ondas s e m representa a massa das partículas. Na condição de depleção a contribuição do Hamiltoniano $\mathcal{H}_{int}$, que representa a contribuição energética devido a interação entre partículas de estados excitados, pode ser considerada desprezível.

Em um caso particular, para um sistema de partículas em dois modos, o Hamiltoniano (3.35) pode ser represetando por:

$$\mathcal{H} = E_1 a_1^\dagger a_1 + E_2 a_2^\dagger a_2 + \frac{g_{11}}{2} a_1^\dagger a_1^\dagger a_1 a_1 + \frac{g_{22}}{2} a_2^\dagger a_2^\dagger a_2 a_2 + g_{12} a_1^\dagger a_1 a_2^\dagger a_2 - \frac{1}{2}\left(\Omega a_1 a_2^\dagger + \Omega^* a_2^\dagger a_1\right), \tag{3.37}$$

onde a_i é o operador de aniquilação para a componente i. Além disso:

$$\begin{aligned} E_i &= \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_i(\mathbf{r})\right] \phi_i^*(\mathbf{r}), \\ g_{ij} &= \frac{4\pi\hbar^2\varpi_{ij}}{m} \int d^3r \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

o parâmetro E_i representa a energia da partícula única no modo i, $V_i(\mathbf{r})$ representa o potencial de armadilhamento e g_{ij} representa o pseudopotencial de interação entre dois corpos no condensado na descrição de espalhamento de onda s.

3.3 Representação de Pseudopsin para um Sistema de Partículas

O formalismo de segunda quantização tornou-se uma ferramenta teórica muito eficiente para descrever sistemas de muitas partículas em forma geral, praticamente sem nenhuma restrição. De modo alternativo, surgiram alguns formalismos que conseguiam descrever algumas situações físicas com um grau elevado de precisão, apresentando resultados compatíveis com os métodos teóricos já estabelecidos. Dentro dessas descrições foram duas as que tiveram maior sucesso: a representação de Holstein-Primakov e a representação de Schwinger. Neste trabalho abordaremos brevemente alguns aspectos importantes da representação de Schwinger pois é um dos conceitos teóricos importantes que permitiu visualizar aspectos de partículas nos spins quadrupolares de RMN que abordaremos nos capítulos posteriores.

Em 1952, Julian Schwinger desenvolveu no seu trabalho de doutorado, entitulado *On Angular Momentum*, uma representação de spin compatível com a descrição de operadores de segunda quantização, resumido no seguinte sistema de equações (28, 29):

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_x &= \frac{1}{2}\left(b^\dagger a + a^\dagger b\right), \\
\mathbf{J}_y &= \frac{i}{2}\left(b^\dagger a - a^\dagger b\right), \\
\mathbf{J}_z &= \frac{1}{2}\left(a^\dagger a - b^\dagger b\right),
\end{aligned}$$

onde o invariante de Casisimir é $\mathbf{J}^2 = \frac{\mathbf{N}}{2}\left(\frac{\mathbf{N}}{2}+1\right)$. Através desta representação foi possível mostrar que o Hamiltoniano (3.37) pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = -\Delta \mathbf{J}_z + \kappa \mathbf{J}_z^2 + \Omega' \mathbf{J}_x. \tag{3.38}$$

onde Δ representa uma desintonia entre E_1 e E_2 das energias de cada partícula em cada modo, *kappa* representa a contribuição dos g_{11}, g_{22} e g_{12}, e Ω' uma perturbação externa correspondente ao laser.

Esta forma de representar o Hamiltoniano de dois modos para um sistema de partículas é equivalente à representação do momento angular de spin nuclear, quando descrevemos sistemas de spins quadrupolares.

3.4 Estado Coerente Atômico

No sistema condensado com N partículas bosônicas no regime condensado, podemos considerá-lo no estado fundamental quando todas N partículas se encontram no estado de menor energia. Consideremos aqui um sistema de N partículas em que cada uma possui dois níveis, de modo que levamos em conta apenas os níveis de energia fundamental e primeiro nível excitado de cada boson. Inicialmente, o nível excitado encontra-se com ocupação nula. Sendo assim, o sistema pode ser representado na base de Fock por $|0\rangle$. Se uma das partículas for levada ao primeiro estado excitado, esse passa a ter ocupação igual a 1, e passa a ser representado por $|1\rangle$. Claramente, a limitação da ocupação do estado excitado depende de N e essa base é limitada ao número máximo de ocupação $|N\rangle$.

Se tivéssemos $N \longrightarrow \infty$ logicamente teríamos uma base de Fock idêntica ao caso do oscilador harmônico e poderíamos representar com o sistema condensado o mesmo estado coerente demonstrado para o oscilador harmônico 3.12. N no entanto é finito. Arecchi et al (30) tratam esse sistema de dois níveis basicamente como um sistema de spins e utilizam operadores de momento angular no lugar de operadores de criação e aniquilação.

Como efeito, eles realizam essa contração de uma base infinita em uma finita limitada por N e acabam por obter uma representação de estado coerente dada por 3.39

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\left(1+|\mu|^2\right)^N} \sum_{n=0}^{N} \frac{\sqrt{N!}\alpha^n}{\sqrt{(N-n)!}\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{3.39}$$

Em um condensado de Bose-Einstein com N átomos, a representação de pseudo-spin define os estados como sendo $|j,m\rangle$ com $j = N/2$. Isso leva a seguinte representação dos estados coerentes atômicos:

$$|\theta,\phi\rangle = \sum_{m=-j}^{j} \frac{\sqrt{2j!}}{\sqrt{(j+m)!}\sqrt{(j-m)!}} \alpha^n \left(sin\frac{\theta}{2}\right)^{j+m} \left(cos\frac{\theta}{2}\right)^{j-m} e^{-i\phi(j+m)} |j,m\rangle \tag{3.40}$$

Na passagem de um estado coerente de campo para um estado coerente atômico existe uma mudança significativa tanto experimental quanto algébrica da representação do estado coerente, porém o comportamento de ambos é semelhante. No caso dos estados coerentes de campo, é comum representar os estdos em um espaço de fases bidimensional plano, como no exemplo da figura 3.1. Uma representação semelhante é feita para estados coerentes atômicos, porém usando uma representação esférica, também utilizada na representação de estados coerentes de spin. Essa acaba assemelhando-se a uma esfera de Bloch para um sistema de spin 1/2 e os eixos x,y e z coincidem com os eixos dos operadores de momento angular. Essa representação é muito útil pois ressalta bem as características importantes do estado coerente de maneira mais simples e visualmente amigável que a matriz densidade completa. Para isso o sistema é representado utilizando uma função de distribuição na base dos estados coerentes:

$$\rho = \frac{2j+1}{4\pi} \int P(\theta,\phi)\, sin\theta d\theta d\phi\, |\theta,\phi\rangle \langle\theta,\phi| \tag{3.41}$$

sendo que o ângulo θ é o ângulo em relação ao eixo z e ϕ é o ângulo azimutal em torno do eixo z. Como os estados coerentes não são ortogonais, existe mais de uma possível função $P(\theta,\phi)$ para representação da distribuição. Independentemente da função escolhida, a matriz densidade será determinada completamente por essa distribuição no espaço de fases esférico dado por θ e ϕ. Escolhemos aqui a distribuição Q de Husimi, definida por:

$$Q(\theta,\phi) = Tr\left(\rho\, |\theta,\phi\rangle \langle\theta,\phi|\right) \tag{3.42}$$

Essa distribuição de probabilidades no espaço de fase esférico torna mais visíveis as características de interesse dos estados coerentes, ao contrário da representação completa da matriz densidade, como pode ser visto na figura 3.2.

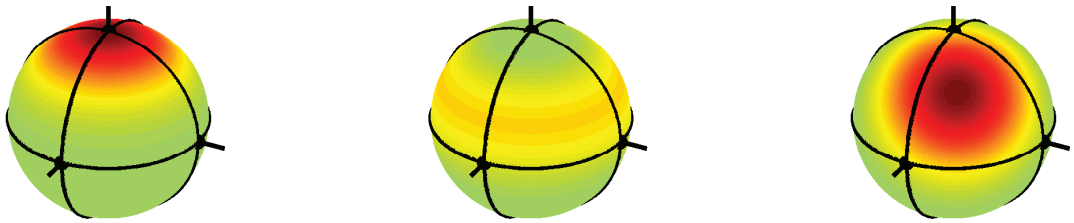


Figura 3.2 – Espaço de fase esférico no qual representamos a função de quase-probabilidade de Husimi. Nessa representação os estados podem corresponder tanto a um sistema atômico de dois níveis com 7 átomos quanto a um sistema de spin total $I = 7/2$. a) O estado de mínima energia, equivalente ao estado de vácuo para fótons. Corresponde ao sistema atômico com 0 átomos no estado excitado ou ao sistema de spins no estado de menor energia $m = 7/2$. Isso corresponde ao estado coerente $\xi\,(0,0)$; b) Representação do estado atômico com dois átomos no estado excitado, $|2\rangle$, ou do estado de spin $|3/2\rangle$. Esse não é um estado coerente; c) estado coerente $|\xi\,(\pi/4,\pi/6)\rangle$, obtido como uma rotação do estado coerente $|\xi\,(0,0)\rangle$. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Estado Coerente de Spin

Quando consideramos um sistema de N spins 1/2, podemos representá-los na base $|j,m\rangle$ sendo $j = N/2$, o momentum angular total desses spins, e $m = N/2, N/2-1, ..., -N/2$, os auto-valores do operador J_z. Um estado coerente nesse sistema pode ser visto como produto direto entre os N estados de cada spin, preparados em estados idênticos, ou seja:

$$|\alpha\rangle = |\theta,\phi\rangle = \otimes_{i=1}^{N}\left[cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{1}{2}\right\rangle + e^{i\phi}sin\frac{\theta}{2}\left|-\frac{1}{2}\right\rangle\right] \tag{3.43}$$

sendo que $\alpha = -tan\frac{\theta}{2}e^{-i\phi}$. Podemos ver então que o estado fundamental corresponde ao estado coerente em que todos os spins apontam na direção do campo. Outros estados coerentes podem ser produzidos através da rotação de todos os spins por um mesmo ângulo em torno do mesmo eixo. O operador deslocamento nesse caso corresponde a essa rotação $R\,(\theta,\phi)$ que leva o estado de $|\alpha\,(0,0)\rangle$ a $|\theta,\phi\rangle$.

Na base dos estados $|j,m\rangle$, o estado coerente de spin pode ser descrito pela seguinte soma dos estados da base:

$$|\alpha\rangle =]frac1\Big(1+|\mu|^2\Big)^N \sum_{n=0}^{N} \frac{\sqrt{N!}\alpha^n}{\sqrt{(N-n)!}\sqrt{n!}}\,|n\rangle \tag{3.44}$$

Esse estado coerente de spin é uma representação física direta do formalismo que é usado para descrever um estado coerente atômico. O sistema de dois níveis atômicos é mapeado em um sistema de spins, e portanto um sistema cuja origem física são spins terá

a mesma descrição matemática. Na figura 3.2 vemos uma descrição de estados coerentes atômicos em um espaço de fase esférico em um sistema de 7 átomos que é idêntica a descrição de um estado coerente de spin em um sistema de spin 7/2.

3.6 Estado Comprimido de Spin

No caso do oscilador harmônico, o estado coerente obedece $\Delta P = \Delta X = 1$. Porém, sem quebrar a relação de incerteza de Heisenberg é possível obter $\Delta P < 1$ ou $\Delta X < 1$ bastando para isso que a grandeza conjugada aumente para conservar a relação $\Delta P \Delta X \geq 1$. Nesse caso, se $\Delta P < 1$ ou $\Delta X < 1$ o estado é chamado de estado comprimido. Podemos definir de maneira simples o fator de compressão do estado nesse caso.

Imaginamos primeiro um operador no plano definido pelos operadores X e P como sendo $X_\theta = e^{i\theta a^\dagger a} X e^{i\theta a^\dagger a}$. Podemos ver que $X_0 = X$ e $X_{\pi/2} = P$. Dizemos nesse caso que o parâmetro de compressão é dado por:

$$\zeta = min \Delta X_\theta \tag{3.45}$$

Com θ indo de 0 a 2π. Isso é bem visualizado na figura 3.3.

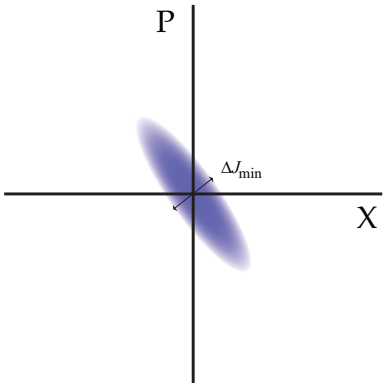


Figura 3.3 – Espaço de fase mostrando um estado comprimido. O fator de compressão ζ corresponde ao menor valor da variância em uma direção dada no plano X-P. Fonte: Elaborado pelo autor

Já para o estado coerente de spin, como visto na figura 3.4a), podemos ver que no caso em que o sistema está no estado fundamental, $\Delta J_x = \Delta J_y$. Se o estado fosse comprimido de forma a se tornar o estado mostrado em 3.4b), uma definição semelhante a usada no caso do oscilador harmônico seria suficiente, sendo $\zeta = min \Delta J_\theta$ com ΔJ_θ definido no plano XY. Porém, se o estado não fosse o fundamental, mas sim o estado $|\alpha\,(\pi/2, 0)\rangle$, como na figura 3.4c), fica visível que a definição falharia. Usar o plano definido por J_x e J_y funciona no caso do estado fundamental pois esse é o plano ortogonal a direção média do estado coerente. Para que a definição de compressão nos estados coerentes de spin seja geral, é preciso que ela leve em consideração a direção média dos spins. Essa é a definição

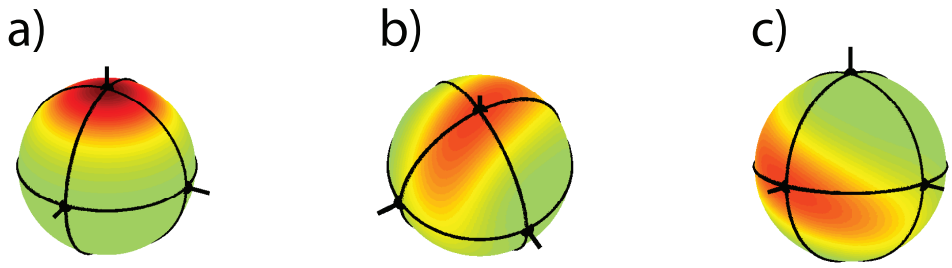


Figura 3.4 – a) Estado coerente de spin representado como uma distribuição sobre um espaço de fase esférico; b) Estado comprimido de spin representado como uma distribuição sobre um espaço de fase esférico; c) Estado comprimido de spin apontado ao longo do eixo x. Fonte: Elaborado pelo autor

de compressão de spin usada por Kitagawa e Ueda (31). O parâmetro de compressão é dado por:

$$\zeta_S^2 = \min \Delta J_n^2 \tag{3.46}$$

Sendo ΔJ_n^2 a variância na direção do plano perpendicular a direção média do spin. Se quisermos analisar a compressão de um estado coerente apontando na direção x por exemplo, devemos analisar valores médios e variâncias no plano y-z de maneira que o parâmetro de compressão será dado por:

$$\zeta_S = \frac{\sqrt{\frac{1}{2}C - \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + B^2}}}{\sqrt{J/2}} < 1 \tag{3.47}$$

$$\alpha_\xi = \frac{1}{2}\arctan\left(B/A\right) \tag{3.48}$$

onde $A = \left\langle I_z^2 - I_y^2 \right\rangle$, $B = \langle I_z I_y + I_y I_z \rangle$ e $C = \left\langle I_z^2 + I_y^2 \right\rangle$ são combinações apropriadas de somas e produtos dos operadores de momento angular I_z e I_y, que dependem da orientação de um vetor de orientação $\mathbf{n}$, neste caso ao longo do eixo x. O parâmetro α_ξ é o ângulo de compressão, que é uma propriedade geométrica que permite caracterizar a orientação da compressão (32, 33).

Para um estado coerente na direção x o valor desse parâmetro será 1, indicando que não há compressão. Se houver alguma compressão em qualquer direção no plano y-z, esse valor será menor que um.

Capítulo 4

Procedimentos Numéricos

Em praticamente todo protocolo de informação quântica o sucesso da implementação experimental está nos procedimentos e técnicas de controle do sistema físico. De uma forma simples, podemos sugerir que os procedimentos de controle destes sistemas podem ser resumidos em dois: a inicialização do estado quântico e implementação das portas lógicas. Particularmente, assumindo que a implementação de transformações unitárias seja um processo bem estabelecido, a eficiência na preparação do estado quântico inicial contribuirá para o sucesso da implementação do protocolo, por se tratar de um procedimento não unitário. Esta característica de transformção não unitária aumenta a possibilidade de encontrar maior número de soluções para nosso objetivo, preparar o estado quântico inicial, porém muitas delas não são as mais eficientes. Por este motivo as técnicas e procedimentos teóricos que foram desenvolvidos e adaptados para este propósito serão descritos neste capítulo.

O conceito principal nesta etapa do desenvolvimento foi entender o conceito de estado coerente atômico e adaptar as técnicas de preparação de estados pseudo-puros dos protocolos de informação quântica. Considerando a definição de estado coerente, em particular o estado fundamental ou de mínima energia, formalmente representado pelos valores dos parâmetros angulares $\theta = 0$ e $\phi = 0$, avaliado na definição $\zeta = -\tan\frac{\theta}{2}e^{-i\phi} = 0$, que é expresso como $|\zeta\,(0,0)\rangle = |0\rangle$. Na representação de spin, esse estdo coerente corresponde a $|m\rangle$ com $m = 7/2$. Esse é um estado puro, portanto precisamos da técnica de média temporal aliada a sequências de pulsos específicas para gerar o estado $|7/2\rangle$ a partir do estado de equilíbrio térmico.

Partindo desse único estado coerente, poderíamos então aplicar o operador deslocamento, nesse caso um pulso de rotação, e gerar qualquer um dos estados coerentes que precisamos utilizar futuramente. Veremos agora como fazemos para gerar esse estado inicial, e como essa técnica pode gerar qualquer estado coerente partindo diretamente do estado de equilíbrio térmico.

4.1 Introdução

Foi mostrado que as operações unitárias produzidas pelos pulsos de RF não são capazes de transformar o operador densidade de desvio que representa o equilíbrio térmico em temperatura ambiente para um estado puro. Isso pode ser contornado utilizando um processo de média temporal no qual consideramos um número n de sistemas idênticos em equilíbrio térmico porém em tempos distintos como visto na Seção 2.7. O estado completo é dado pela média desses N estados.Esse procedimento é muito eficiente para alguns estados quânticos que pertencem ao conjunto da base computacional, no contexto de informação quântica. Para qualquer outro estado quântico geral, essa tarefa pode-se tornar impossível. A solução para esses casos foi a introdução do conceito de pulsos fortemente modulados (do inglês Strongly Modulating Pulses - SMP) por E.M. Fortunato e colaboradores (34).

Um estado coerente pertence a esse conjunto de estados que não são triviais, sendo mais específico, para um sistema de spin nuclear $I = 7/2$, implementar o estado fundamental é uma tarefa complicada utilizando pulsos seletivos. Portanto, a aplicação da técnica SMP é um ferramenta eficiente para esses objetivos. No entanto, ela possui algumas limitações que serão discutidas no decorrer deste capítulo.

Por outro lado, independentemente do processo de inicialização do estado quântico, como parte de um procedimento para poder quantificar a eficiência do protocolo de preparação do estado utilizamos o conceito de fidelidade, definido por:

$$F = Tr\left(\frac{\rho_{alvo} \cdot \rho_{num}}{\sqrt{Tr\left(\rho_{alvo}^2\right) Tr\left(\rho_{num}^2\right)}}\right) \tag{4.1}$$

que corresponde a um produto escalar normalizado entre a matriz densidade que se deseja implementar, ρ_{alvo}, e aquela matriz densidade calculada numericamente, ρ_{num}. Esse valor de fidelidade serve [ara guiar o algoritmo de otimização na direção da solução que procuramos.

4.2 Composição da Sequência de Pulsos

Em RMN, um pulso consiste em uma radiofrequência com certa amplitude aplicada sobre os núcleos durante um intervalo de tempo. Esse pulso é aplicado com uma frequência e fase bem determinados. Temos controle sobre qual frequência, amplitude, fase e duração queremos em nosso pulso. Esses pulsos comumente possuem frequência e amplitude constantes ao longo de sua duração. Podemos aplicar diversos desses pulsos em sequência, cada um com uma frequência, amplitude, fase inicial e duração próprios. Essa combinação

em sequência pode produzir qualquer tipo de evolução temporal, ao contrário de um pulso simples de frequência e amplitude fixos.

Combinando um número arbitrário de pulsos, e escolhendo de maneira apropriada suas diversas frequências, amplitudes, fases e durações podemos fazer com que a evolução temporal da sequência de pulsos corresponda a qualquer operador unitário desejado. Partindo dos parâmetros da sequência de pulsos é uma tarefa trivial descobrir a qual operador sua evolução temporal corresponde. No entanto, o que conhecemos é a representação matricial do operador densidade que desejamos e precisamos descobrir os valores dos parâmetros da sequência resultam nele. Esse caminho inverso não é trivial e não há uma maneira única de realizá-lo.

O método mais comum de tratar esse problema é a utilização de métodos numéricos de otimização que ajustam os valores dos parâmetros do pulso de acordo com resultado que se deseja obter sendo guiado por uma função que indique a proximidade da representação matricial gerada a cada iteração do processo numérico com a representação matricial do resultado desejado. Essa função no caso é a função fidelidade represetanda na Eq. 4.1. O algoritmo de otimização compara valores de fidelidade gerados a partir da comparação de operadores densidade produzidos segundo parâmetros inicialmente aleatórios com aquilo que se quer obter e faz os ajustes que julga adequados a produzir um resultado melhor no passo seguinte. Fortunato et al (34) utiliza como parâmetros passados para o algoritmo de otimização os próprios parâmetros do pulso, como freqûencia, amplitude, fase e duração de um dado segmento. Nesse caso o resultado será uma sequência de pulsos com formato típico mostrado na figura 4.1.

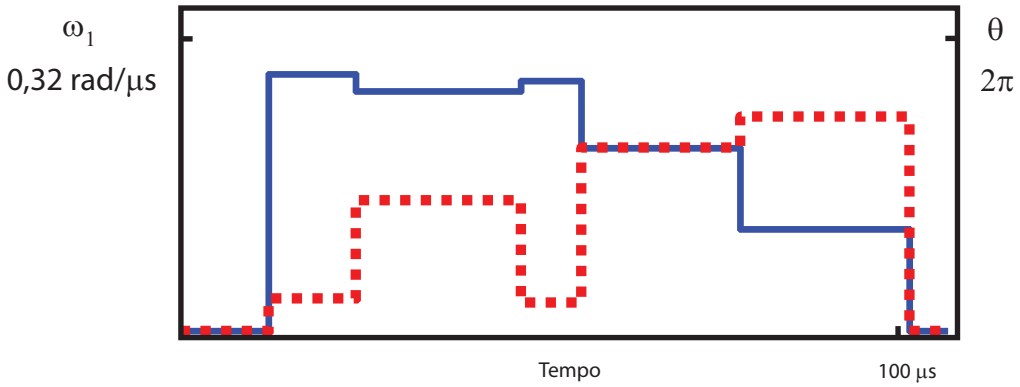


Figura 4.1 – Perfil característico de um SMP. A linha contínua azul representa o perfil de amplitude e a linha tracejada vermelha representa o perfil de fases. Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, fizemos um tratamento diferente da sequência de pulsos. Ao invés do algoritmo de otimização trabalhar diretamente com os parâmetros do pulso, ele otimiza parâmetros de uma equação que gera os parâmetros do pulso. Como existem diversas possíveis soluções para o mesmo problema, condicionamos a equação para que o pulso tenha transições suaves de amplitude e fase. Para isso, a sequência de pulsos é dividida em 240 segmentos de $1\mu s$ cada, e as amplitudes e fases de cada um são constantes e

determinados pelas equações 4.2 e 4.3 respectivamente:

$$A_n = \left[\sum_i a_i \text{sen}\left(\omega_i n + b_i\right)\right] \cdot \left[\sum_g c_g G_g\left(n\right)\right] \tag{4.2}$$

$$\Theta_n = \left[\sum_i d_i \text{sen}\left(\omega_i n + e_i\right)\right] + f \cdot n \tag{4.3}$$

Os parâmetros a_i, b_i, d_i, e_i e ω_i correspondem a uma série de Fourier que constroi um padrão oscilatório e suave para a amplitude e fase. O fator que contem os termos $c_g G_g\left(n\right)$ correpondem a Gaussianas que modulam a amplitude em posições escolhidas arbitrariamente e garantem que o início e o final do pulso tenham amplitude nula. O termo $f \cdot n$ corresponde a uma contribuição linear na fase do pulso que serve para dar uma flexibilidade maior nas soluções encontradas. Basicamente, o ajuste grosso da amplitude é proporcionado pelas gaussianas como mostrado na figura 4.2a. O ajuste fino da amplitue é dado pelas componentes oscilatórias mostradas em 4.2b. A combinação dessas duas componentes gera o perfil de amplitude apresentado na figura 4.2c

O programa cria como ponto de partida um conjunto de parâmetros aleatórios $(a_i, b_i, c_g, d_i, e_i, f)$ para gerar a primeira sequência de pulsos, os 240 segmentos de pulso de $1\mu s$ com fase e amplitude constantes, e de maneira natural o perfil produzido é suave, sem varições bruscas na amplitude ou fase, ao contrário do caso mostrado na figura 4.1. Calcula-se então a transformação U^1_{total} que representa a evolução temporal total produzida por essa sequência para a primeira média temporal, como mostrado na Equação 4.4

$$U^1_{total} = U^1_N U^1_{N-1} ... U^1_2 U^1_1 \tag{4.4}$$

sendo que $U^1_n = exp(-i\left(\omega_Q I_z^2 + A_n\left(I_x cos\left(\Theta_n\right) + I_y sen\left(\Theta_n\right)\right)\right)t)$. O operador U^1_{total} transforma a matriz densidade de desvio que representa o estado de equilíbrio térmico e levará o sistema ao primeiro dos quatro estados,ρ_1, que compõem a matriz densidade final, ρ_{final}. Em sequência, repetimos o procedimento utilizando um novo conjunto de parâmetros $(a_i, b_i, c_g, d_i, e_i, f)$. Isso corresponderá a uma nova transformação, U^2_{total}, que levará a matriz densidade de desvio que representa o estado de equilíbrio térmico a ρ_2. Da mesma maneira, isso é feito para obter ρ_3 e ρ_4. Os quatro resultados são somados e analisados de acordo com a Equação 4.5

$$\rho_{final} = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 \tag{4.5}$$

Essa composição pode ser vista na figura 4.3. Em 4.3a) mostra-se o estado de equilíbrio térmico do qual partimos. Em 4.3b) apresentamos os perfis das componentes x(cor vermelha) e y(cor verde) da intensidade do campo magnético externo ao longo do tempo, corerspondentes a cada média temporal. Na figura 4.3c) ilustramos em gráfico de barras

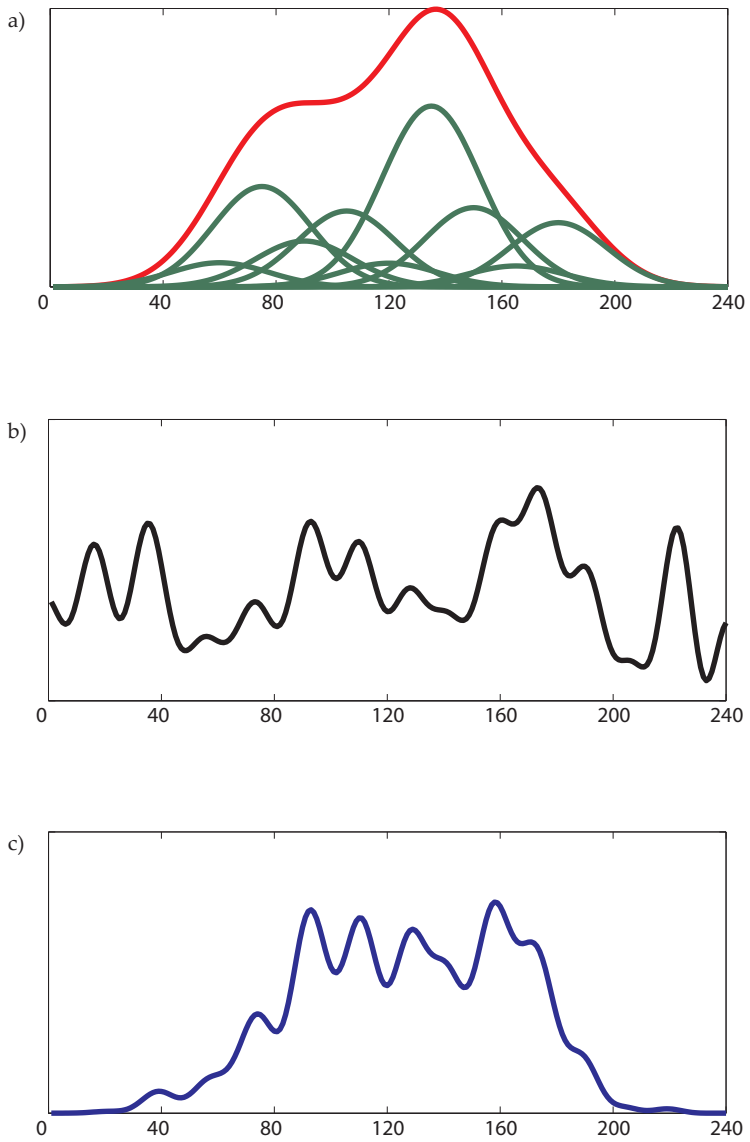


Figura 4.2 – Esquema de construção do perfil de amplitude do pulso. a) Parte do perfil de amplitude é determinado por componentes gaussianas centradas em diversas posições fixas e com amplitudes determinadas pela otimização. Cada uma das curvas verdes corresponde a um elemento do somatório $\sum_g c_g G_g(n)$ em 4.2 e a curva vermelha corresponde ao somatório todo. Nesse caso nove gaussianas são espaçadas igualmente entre $n = 60$ e $n = 180$ μs; b) Componentes oscilatórias do perfil de amplitude, correspondendo ao somatório $\sum_i a_i \text{sen}(\omega_i n + b_i)$; c) Combinando os perfis em a) e b) chegamos ao perfil de amplitude do pulso A_n. Fonte: Elaborado pelo autor.

as intensidades dos elementos da matriz densidade após ter aplicado o U^k_{total} que contem o k-ésimo perfil de intensidades de campo de RF. Na figura 4.3d) mostramos o gráfico de barras das intensidades da matriz densidade como resultado da média temporal das k matrizes densidades.

Com esse resultado o algoritmo de otimização consegue partir em busca dos melhores valores que assumem os parâmetros para o pulso. Duas estratégias de otimização foram utilizadas, uma baseada apenas no algoritmo Nelder-Mead e outra que mistura um algoritmo genético com o de Nelder-Mead.

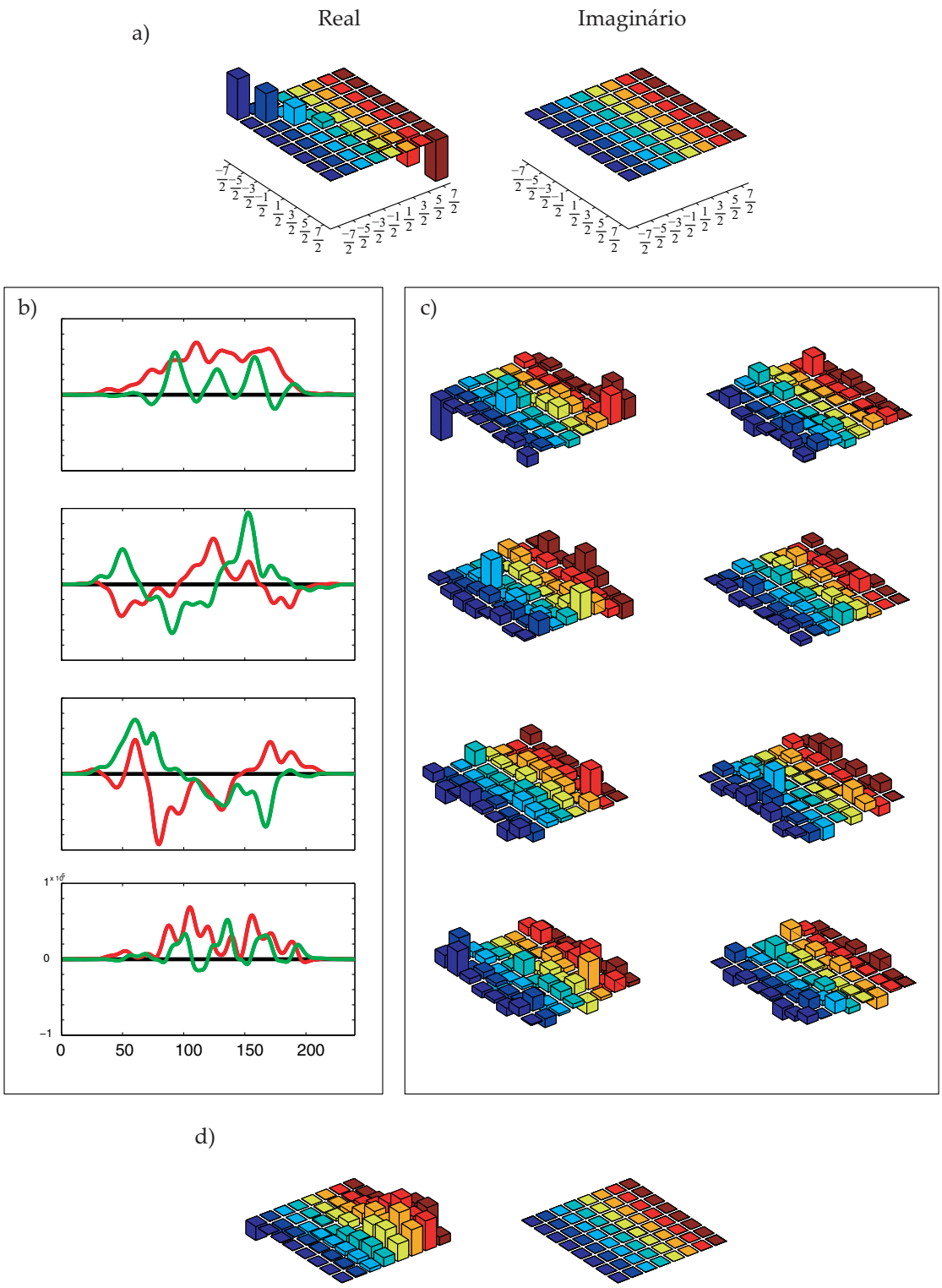


Figura 4.3 – Evolução da matriz densidade do equilíbrio até o estado final. a) Matriz densidade de equilíbrio; b) Perfis do campo magnético B_1 para cada uma das médias. Em vermelho é mostrada a componente x do campo de RF e em verde é mostrada a componente y; c) Matriz densidade resultando da aplicação de cada um dos pulsos; d) Matriz densidade final dada pela composição das quatro médias temporais. Fonte: Elaborado pelo autor.

Algoritmo de Nelder-Mead

No primeiro caso, percebeu-se que para o estado pseudo-puro correspondente a $|7/2\rangle$ o algoritmo de Nelder-Mead consegue encontrar facilmente uma boa solução com fidelidade maior que 99,9% sem ficar preso em mínimos locais. Poderíamos a partir desse estado, que corresponde também ao estado coerente $|\xi\,(0,0)\rangle$, gerar outros estados coerentes a partir da aplicação de um pulso hard de RF com a fase e o ângulo de nutação adequados. Para evitar a aplicação desse pulso, podemos gerar diretamente o estado coerente desejado com os SMP's suavizados. Porém, para alguns desses estados, o algoritmo de otimização não consegue chegar a um bom valor de fidelidade, ficando preso geralmente na faixa dos 50% de fidelidade. Uma forma de contornar essa situação é fazer com que o processo de otimização inicie com valores de parâmetros que representem uma fidelidade em um valor mínimo de 60%, e a partir desse, os valores mais altos de fidelidade podem ser atingidos em pouco tempo. A questão está em como encontrar esses pontos de fidelidade intermediária quando o algoritmo fica preso abaixo dos 50%. Há duas possíveis soluções para essa questão.

A primeira alternativa consiste em utilizar o próprio estado fundamental, no qual as fidelidades altas são atingidas sem problemas, e a partir dele buscar as soluções. Como exemplo, a diferença entre o estado coerente $|\xi\,(0,0)\rangle$ e o estado coerente $|\xi\,(\pi/20,0)\rangle$ é uma pequena rotação com um ângulo de nutação de $\pi/20$, e portanto esses estados são semelhantes. O uso do estado $|\xi\,(0,0)\rangle$ como ponto de partida para a busca do estado $|\xi\,(\pi/20,0)\rangle$ resulta em uma busca rápida e efetiva. No entanto, se o estado desejado fosse $|\xi\,(\pi/2,0)\rangle$, uma busca partindo do estado $|\xi\,(0,0)\rangle$ não seria tão eficiente já que esses estados não são tão semelhantes.

O que deve ser feito então é guiar o algoritmo de otimização através de um caminho em que o estado procurado seja sempre próximo do ponto de partida. Portanto, ao invés de iniciar a busca a partir do estado $|\xi\,(0,0)\rangle$ e indo diretamente, por exemplo, ao estado $|\xi\,(\pi/2,0)\rangle$, dividimos a busca em várias etapas. Primeiro indo ao estado $|\xi\,(\pi/20,0)\rangle$, e logo que esse estiver pronto será usado como ponto de partida para uma otimização até o estado $|\xi\,(\pi/10,0)\rangle$ e assim sucessivamente, até chegar ao estado $|\pi/2,0\rangle$ sem ficar preso em mínimos locais de baixa fidelidade. Podemos escolher as condições dessa trajetória da maneira que for mais adequada, e em nosso caso escolhemos sempre um caminho no qual a fidelidade nunca seja menor que 85%.

Algoritmo Misto - Nelder-Mead e Genético

A segunda alternativa para evitar problemas com mínimos locais seria utilizar duas estratégias de otimização. Começamos buscando a solução utilizando um algoritmo genético. Embora esse algoritmo não seja muito eficiente em encontrar valores para parâmetros dos pulsos que representem soluções de alta fidelidade, ele dificilmente fica preso em mínimos locais de baixa fidelidade e em boa parte dos casos converge rapidamente para fidelidades de pelo menos 70% out até 80%. Mesmo o algoritmo genético tendo muita dificuldade em chegar a fidelidades maiores que 99%, podemos usar uma das soluções de 70% como um bom ponto de partida para o algoritmo de Nelder-Mead, que a partir daí não ficará preso em mínimos de baixa fidelidade.

Com ambas estratégias foi possível obter uma sequência de pulsos suave e de duração em torno de $240\mu s$ para qualquer estado pseudo-puro que se desejou implementar. Em nosso caso, os estados pseudo-puros de interesse correspondem a estados coerentes de spin nuclear.

Uma outra vantagem desse método de otimização é que de maneira natural os quatro pulsos usados na média temporal possuem todos a mesma duração, sem a necessidade de uma imposição adicional no algoritmo de otimização. Também ocorre naturalmente a variação suave de amplitude e fase. Esses fatores acabam contribuindo na geração de estados coerentes de boa qualidade, o que não havia sido possível com o método descrito em (22). Naquele caso, além de ocorrerem variações bruscas na fase e amplitude dos pulsos, cada um dos pulsos usados para a média temporal poderia possuir durações muito diferentes entre si, indo de até 50 μs para o mais curto e 200 μs para o mais longo em um único estado pseudo-puro.

4.3 Algoritmos de otimização

Os dois métodos de otimização utilizados foram o Nelder-Mead Simplex (35) e o Genético que serão brevemente explicados.

4.3.1 Método simplex ou Nelder-Mead

Para ter uma ideia de como o método simplex converge às soluções do nosso interesse, vamos contextualizá-lo às condições de pulsos de radiofrequência. Para começar a aplicar o método devem ser fornecidos valores inciais dos parâmetros dos pulsos. A fonte de

como foram gerados esses valores podem, ou não, satisfazer alguma condição. A princípio, até podem ser atribuídos valores aleatórios, e após isso, a interpretação geométrica é adaptada de modo que e ao redor dele constrói um poliedro N-dimensional. N é o número de parâmetros da função que gera a sequência de pulsos em 4.2 e 4.3. Esse poliedro contém N+1 vértices. Cada um desses vértices possui N coordenadas no espaço N-dimensional que representam cada uma um parâmetro das funções geradoras 4.2 e 4.3. Em seguida, calculamos a evolução gerada pelos SMP's produzidos em cada vértice e calculamos as respectivas fidelidades.

Tendo os valores de fidelidade de cada vértice (A, B e C no caso bidimensional da figura 4.4)fazemos a seguinte análise:

- 1. Observamos qual vértice possui o melhor valor de fidelidade e qual vértice possui o pior valor de fidelidade (ver figura 4.4a)). Se o melhor valor de fidelidade dentre os vétrices for próximo suficiente a 1, terminamos a busca e usamos os valores dos parâmetros do melhor vértice como resultado;

- 2. Reflexão - Refletimos o vértice que possuir pior valor de fidelidade (vértice C na figura 4.4a)) sobre o ponto equidistante a todos os outros vértices;

- 3. Expansão - Se o valor da fidelidade desse novo vértice (vértice C na figura 4.4b)) for melhor que todos os outros, expandimos o simplex levando o novo vértice mais adiante na mesma direção em que foi refletido (chegando ao vértice C na figura 4.4c)). Se o vértice exandido for melhor que o refletido, voltamos ao primeiro passo com o simplex expandido, caso contrário voltamos ao primeiro passo com o simplex refletido.

- 4. Contração - Se a reflexão do passo 2 e expansão do passo 3 não geraram melhora no valor da fidelidade do pior vértice (vértice C da figura 4.4), o vértice refletido no passo 2 é contraído, na mesma direção em que foi refletido (ver figura 4.4d)). Se o valor da fidelidade do vértice contraído tiver melhorado, voltamos ao primeiro passo com o simplex contraído.

- 5. Redução - Reduz-se por um fator a distância de todos os vértices em relação ao melhor e voltamos ao primeiro passo (ver figura 4.4e)).

Para o caso em que a dimensão do problema possui apenas dois parâmetros de busca, teremos um poliedro bidimensional, ou seja, um polígono, e nesse caso a representação gráfica é simples e os passos citados anteriormente são mostrados na figura 4.4

O outro algoritmo utilizado foi o algoritmo genético. Nesse caso, um população inicial de funções geradoras 4.2 e 4.3 é criada aleatoriamente. Os conjuntos de soluções (os indivíduos de uma geração) são avaliados e aquelas com fidelidades mais altas são as

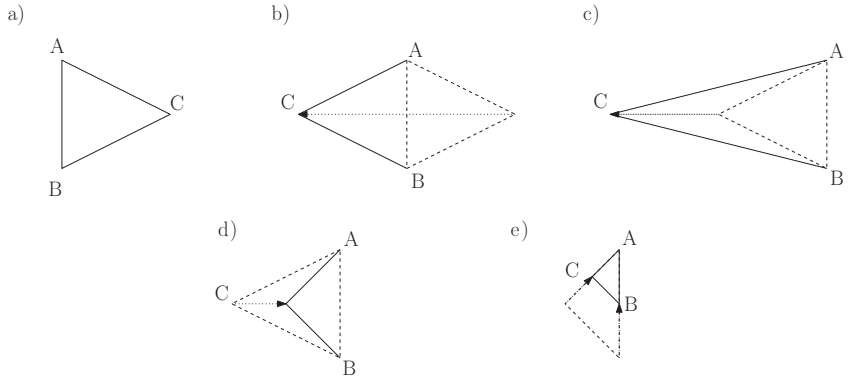


Figura 4.4 – Representação gráfica dos passos do algoritmo na busca em um espaço bidimensional. A representa o melhor vértice, B o intermediário e C o pior. Fonte: Elaborado pelo autor.

que tem melhor chance de passar suas características para a geração seguinte. Esse processo segue os princípios de evolução biológica, em que após uma seleção natural, haverá uma transmissão dos melhores genes (parâmetros das funções) para a próxima geração, ocorrendo também o crossing-over e mutações genéticas.

Esse processo é bastante eficiente na geração de valores de entrada para o algoritmo de Nelder-Mead nos casos em que ele fica preso em regiões de baixa fidelidade. Porém devido a forma da otimização, os valores de fidelidade acima de 99% são mais facilmente atingidos pelo algoritmo de Nelder-Mead. Na figura 4.5 vemos um exemplo de evolução das soluções ao longo das gerações do algoritmo.

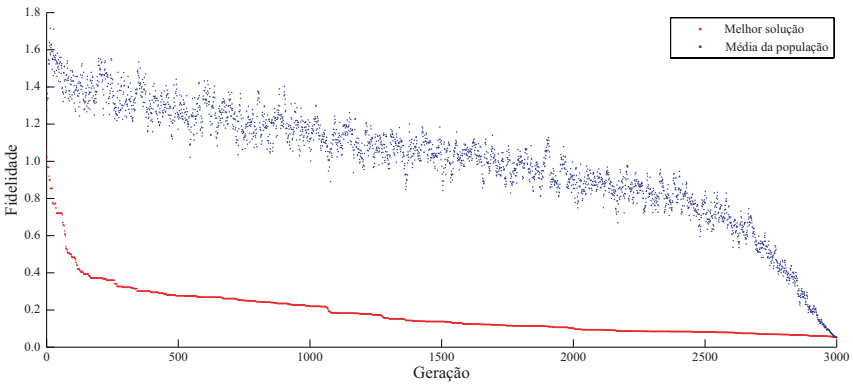


Figura 4.5 – Fidelidade máxima e média de cada geração ao longo da execução da otimização com algoritmo genético. As primeiras 200 gerações já geram um conjunto de parâmetros suficientemente bom para o algoritmo de Nelder-Mead usar como ponto de partida sem o risco de ficar preso na região de fidelidade menor que 50%. Fonte: Elaborado pelo autor.

A população, ou o número de indivíduos por geração, nesse caso é mantida constante ao longo de todas as gerações, havendo sempre 80 indivíduos em cada. Cada um desses indivíduos representa uma solução da função. A cada nova geração surgem novos indivíduos, com novas soluções, porém o melhor indivíduo da geração anterior é automaticamente transmitido à próxima, para garantir que a melhor solução de cada geração seja no pior caso igual a anterior. Escolhemos usar apenas 80 indivíduos por geração pois era um

número suficiente para garantir variabilidade grande em cada geração sem ser um número excessivo de indivíduos que poderia causar uma sobrecarga computacional desnecessária em cada passo. Na figura 4.5 o melhor indivíduo é representado pelos pontos vermelhos e como se vê, sua fidelidade nunca diminui entre uma geração antiga e uma mais nova. Na média da população, em azul na figura 4.5, pode ocorrer uma grande flutação entre as soluções de uma geração pra outra. Nesse caso há uma tendência à homogeneidade da população ao se aproximar da última geração devido a uma escolha da diminuição da taxa de mutação ao longo da evolução.

4.4 Procedimentos experimentais

4.4.1 Sistema físico de spins - Amostra

O estudo formal de um ensemble de spin quadrupolar isolado, num contexto teórico, depende basicamente de quatro tipos de interações do núcle: com um campo estático (Zeeman), com gradientes de campo elétrico (quadrupolar), com um campo de radiofrequência (pulsos), e com a rede (banho térmico). Muitas propriedades físicas podem ser estudadas a partir deste formalismo em ligas metálicas, vidros, sistemas cristalinos, entre outros. Do ponto de vista espectroscópico, todos eles seriam apropriados para serem aplicados ao estudo de protocolos de informação quântica pois a detecção do sinal de RMN carrega as características e propriedades do spin nuclear. Quando um sistema de spins possui alguma ordem ao longo de um eixo, ou de dois eixos, conhecidos como eixos de anisotropia, esse apresentará um boa resolução espectral e portanto é um candidato potencial para implementações de informação quântica. Alguns sistemas de spins que satisfazem este tipo de condição são os cristais líquidos liotrópicos na fase lamelar. Os dois sistemas bem estudados correspondem ao dodecil sulfato de sódio e o pentadecafluoroctanoato de césio.

Ambas amostras possuem características muito semelhantes, portanto, a escolha da amostra foi avaliada pensando nos objetivos e aplicações do trabalho. Como o objetivo é o estudo de dinâmicas e controle quântico de spins quadrupolares utilizando o formalismo de muitas partículas, consideramos conveniente utilizar um sistema de spin quadrupolar nuclear (I) de maior valor. Portanto, o núcleo em questão em todos os experimentos é o núcleo de césio-133, que possui spin nucler $I = 7/2$ e abundância natural 100%. Esse núcleo de césio-133 encontra-se na molécula de pentadecafluoroctanoato de césio (CsPFO), com estrutura mostrada na figura 4.6. As moléculas de CsPFO são dissolvidas em água deuterada, em uma proporção de 42.5% CsPFO e 57.5% D_2O, para produzir uma mistura. Primeiramente é usado um agitador tipo vórtice para homogeneizar a mistura. Ela se

apresenta como uma espuma densa logo após a agitação. Depois disso ela é colocada em uma centrífuga de bancada a 10000 rpm por uma hora. Após essa centrifugação a amostra possui uma aparência transparente e praticamente sem bolhas. A amostra é deixada por mais um dia em repouso para garantir que as bolhas remanescentes desapareçam. Nessa concentração a amostra forma um cristal líquido liotrópico na fase lamelar. Após o processo de preparação da amostra, uma parte dela foi utilizada para preencher o porta amostra de vidro, com geometria esférica de 4,5mm de diâmetro externo. O porta amostra esférico foi colocado wm um tubo de 5mm para garantir seu posicionamento no centro das bobinas de excitação e detecção do sinal de RMN. Uma característica das moléculas de CsPFO neste regime é a ordem magnética coletiva na presença de campos magnéticos. Portanto, ao ser ao ser colocada no campo magnético acaba assumindo um alinhamento preferencial das moléculas de forma que surge um gradiente da campo elétrico que produz o Hamiltoniano quadrupolar. Logo após posicionar a amostra no campo magnético, vemos o espectro mostrado na figura 4.7a). Após 24 horas, a amostra está mais estável, e vemos então o espectro em 4.7b). Aparentemente ambos espectros apresentam valores de acoplamentos muito próximos, mas a principal diferença é que o espectro medido pós 24 horas possui uma melhor relação sinal ruído quando comparado com o espectro medido no início deste processo de alinhamento coletivo.

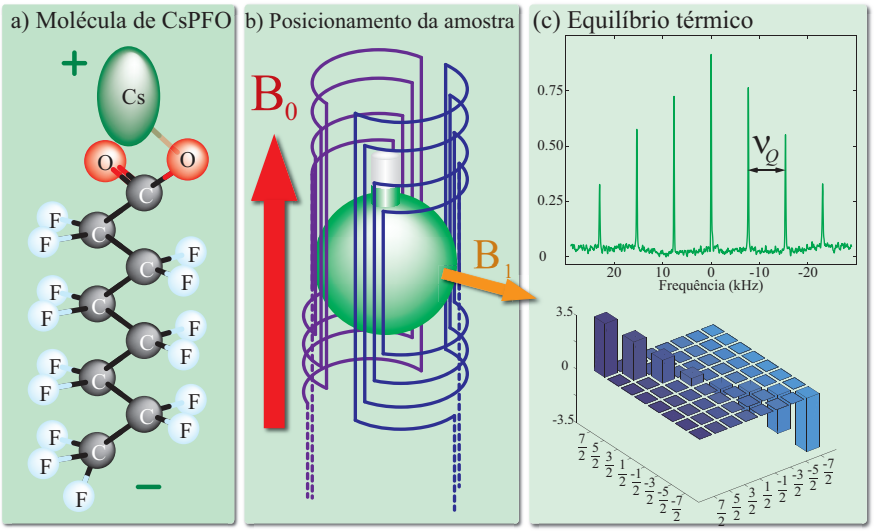


Figura 4.6 – a) A estrutura molecular da amostra de CsPFO utilizada em nossos experimentos; b) Posicionamento do bulbo de vidro dentro da bobina de radiofrequencia; c) Espectro detectado com a amostra em equilíbrio térmico. Esse é produzido pela matriz densidade de equilíbrio, proporcional a I_z, mostrada no canto inferior. Fonte: Elaborado pelo autor.

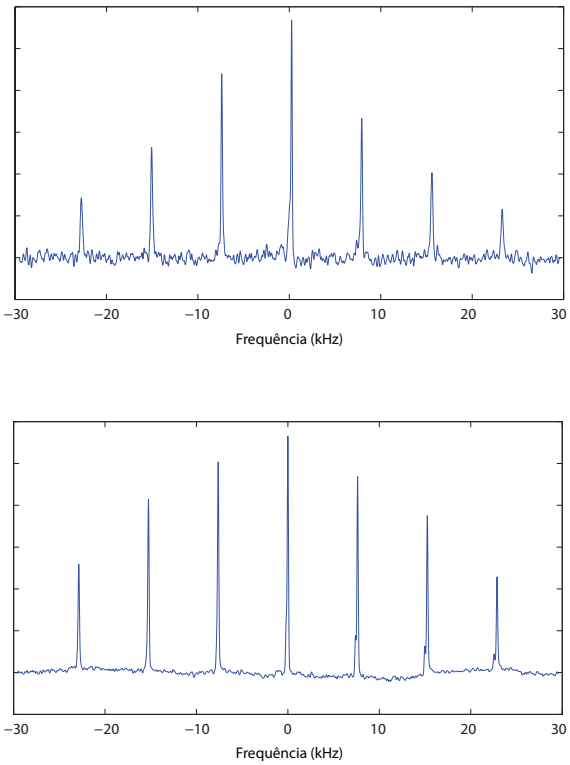


Figura 4.7 – Comparação entre os espectro de equilíbrio após 1 hora (a) e 24 horas (b) sob o efeito do campo magnético B_0. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.2 Aparelho de medida - Espectrômetro

Esses experimentos foram realizados em um espectrômetro Varian 500 MHz (11.7 T) Premium Shielded, com isolamento mecânico, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no Rio de Janeiro. A sonda utilizada era uma sonda de líquidos com três canais, sendo um exclusivo para deutério. Possui controle de gradiente de campo magnético em um eixo e controle de temperatura.

4.4.3 Calibração do SMP

Quando iniciamos o experimento, precisamos analisar e observar as grandezas físicas experimentais e adequar aos valores dos parâmetros da sequência que foram calculados numericamente. O primeiro valor a ser observado é o acoplamento quadrupolar. Quando executamos o processo de otimização numérica, tivemos que definir um valor para esse acoplamento que não necessariamente será igual àquele que será observado durante o experimento, mas deverá ser próximo. Para a otimização, o valor escolhido era de 8333 Hz. Porém, durante o experimento, o valor nunca será exatamente esse, podendo ser um pouco maior ou um pouco menor.

A adequação desse parâmetro é feita da seguinte forma. Consideramos a evolução durante a sequência de pulsos com a seguinte dependência:

$$U = e^{\left(\omega_Q I_z^2 + \omega_{RF} I_\phi\right)t} \tag{4.6}$$

Se o valor experimental do acoplamento, $\omega_{Q_{exp}}$, for diferente do acoplamento usado na otimização numérica, $\omega_{Q_{num}}$, e os demais parâmetros como duração do pulso e potência de RF forem iguais, as evoluções experimentais e numéricas serão diferentes. Para evitar calcular novamente a otimização utilizando um valor de $\omega_{Q_{num}} = \omega_{Q_{exp}}$, podemos ajustar de maneira adequada os outros parâmetros sobre os quais temos controle experimental, nesse caso ω_{RF} e t. Para que U_{exp} seja igual a U_{num}, a razão entre ω_Q e ω_{RF} deve ser mantida. Portanto devemos multiplicar a potência de RF que calculamos pela razão $\omega_{Q_{exp}}/\omega_{Q_{num}}$ e a duração por $\omega_{Q_{num}}/\omega_{Q_{exp}}$. Isso nos dará a seguinte evolução temporal:

$$U_{exp} = exp\left(\left[\omega_{Q_{exp}} I_z^2 + \frac{\omega_{Q_{exp}}}{\omega_{Q_{num}}} \omega_{RF_{num}} I_\phi\right) \frac{\omega_{Q_{num}}}{\omega_{Q_{exp}}} t_{num}\right] \tag{4.7}$$

sendo que a evolução criada pelo programa de otimização é:

$$U_{num} = exp\left(\left(\omega_{Q_{num}} I_z^2 + \omega_{RF_{num}} I_\phi\right) t_{num}\right) \tag{4.8}$$

Podemos ver que tornamos $U_{exp} = U_{num}$ quando ajustamos a potência de RF na forma $\omega_{RF_{exp}} = \omega_{RF_{num}} \frac{\omega_{Q_{exp}}}{\omega_{Q_{num}}}$ e mudamos a duração da sequência seguindo $t_{exp} = t_{num} \frac{\omega_{Q_{num}}}{\omega_{Q_{exp}}}$. Isso significa que, se o acoplamento quadrupolar for menor que 8333 Hz quando calibramos o experimento, a sequência será mais longa e usará uma menor potência de RF do que aquela calculada na otimização, porém a evolução produzida é idealmente a mesma. Caso o acoplamento fosse maior que 8333 Hz, a potência de RF seria maior e a sequência mais curta.

Em seguida é preciso conhecer a potência da RF aplicada em função dos parâmetros usados no espectrômetro. Para isso precisamos simplesmente calibrar um pulso π ou $\pi/2$ e medir o tempo necessário para a rotação. Com isso em mãos já podemos carregar no espectrômetro a sequência calculada numericamente e iniciar os experimentos.

Experimentalmente podemos estimar o valor do acoplamento quadrupolar a partir da separação das linhas do espectro de equilíbrio, como apresentado na figura 4.6c). Uma característica desta espécia de cristal líquido liotrópico é a dependência dos gradientes de campo elétrico com a temperatura. Assim, como o acoplamento quadrupolar depende dos gradientes de campo elétrico, também dependerá da temperatura o valor do acoplamento quadrupolar da amostra. Para saber o grau de sensibilidade da amostra perante a mudança de temperatura, implementamos um experimento padrão de aplicação de um pulso $\pi/2$ e detecção para analisar o espectro de equilíbrio de acordo com valores de temperatura

próximos a 26°C. Foi observado que existe uma dependência do acoplamento quadrupolar em relação à temperatura, sendo que conforme a temperatura é aumentada o acoplamento quadrupolar diminui. Isso até a eventual perda da fase cristalina. Essa dependência com a temperatura foi estimada em uma taxa de 250 Hz/K e que pode ser conferida na figura 4.8. Devido a essa dependência percebe-se a necessidade e importância de manter a temperatura o mais estável possível.

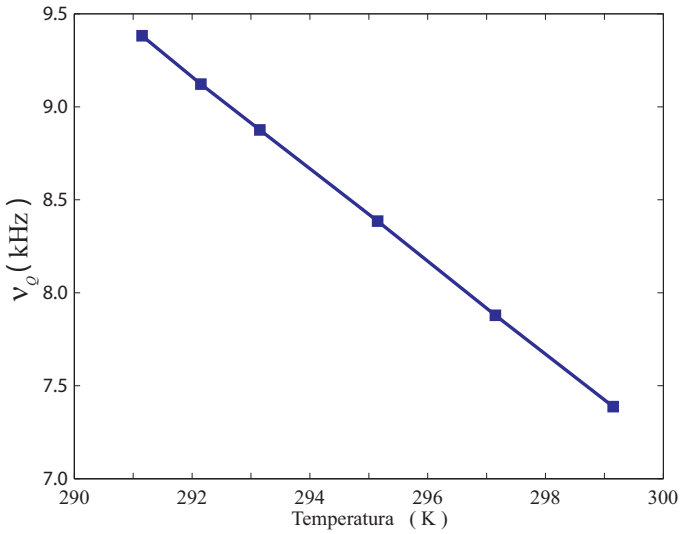


Figura 4.8 – Relação entre a frequência de acoplamento quadrupolar e a temperatura. Temperaturas acima de 305K tendem a ter o espectro muito deformado devido a perda do padrão cristalino homogêneo e portanto perda do gradiente de campo elétrico homogêneo. Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 5

Resultados Experimentais

5.1 Introdução

Nesta seção apresentaremos e discutiremos os procedimentos e resultados experimentais. Primeiramente apresentamos como geramos os estados comprimidos de spin nuclear a partir do Hamiltoniano de RMN quadrupolar. Em seguida apresentamos os resultados obtidos bem como a comparação com a previsão teórica. Mostramos tanto a matriz densidade quanto a representação da distribuição de Husimi, deixando claro como essa é mais representativa para exibição de estados coerentes e comprimidos. Passando para os resultados de bifurcação, explicamos um pouco da dinâmica que desejamos observar e como ela é obtida em nosso sitema de spins quadrupolares.

5.2 Estados Comprimidos

Durante a segunda metade do século passado, pesquisadores das universidades e de laboratórios de pesquisa em física dedicaram boa parte dos seus esforços ao estudo de sistemas de muitas partículas em regimes de ultra baixas temperaturas. O objetivo principal era construir um sistema experimental que possuisse as condições físicas apropriadas para atingir a situação calculada através de métodos teóricos do que se conhece como condensado de Bose-Einstein. A partir desse objetivo foi gerado um grande volume de conhecimento teórico e desenvolvimento tecnológico. Para citar um desses desenvolvimentos teóricos, temos o conceito de estado coerente de átomo e o estado comprimido.

Num contexto experimental, o conceito de estado comprimido foi implementado em sistemas físicos de interação átomo-fóton, (36–44). Além disso, ainda em sistemas análogos foi explorada a estrutura interna de cada átomo (spin eletrônico e nuclear) e dos estados fundamentais hiperfinos para momento angular $F = 3$ e $F = 4$ (37, 40), sendo que

nesse caso o espaço de Hilbert associado possui dimensão $2F + 1 = 7$ e $2F + 1 = 9$, respectivamente.

Em particular, o estado comprimido resulta de aplicar uma transformação unitária que depende não linearmente dos operadores que descrevem o Hamiltoniano do sistema (31) sobre um estado coerente. Esta transformação unitária possui algumas propriedades interessantes. Dentre elas, a que teve maior repercussão é a atribuição de propriedades vinculadas ao conceito de emaranhamento em um sistema de muitas partículas (45). Além disso o desenvolvimento teórico foi estendido ao estudo de estados comprimidos de spin em sistemas como condensados de Bose-Einstein em uma representação de operadores de momento angular (46). O interessante nesses casos é a descrição matemática que leva a representar os seus Hamiltonianos de maneira que se tornam equivalentes aos Hamiltonianos de RMN, mais especificamente no caso de núcleos quadrupolares. A compressão do estado coerente de spin pode acontecer devido a aplicação de um termo não linear perpendicularmente a direção média do estado coerente de spin. Por exemplo, uma evolução dependente de I_z^2 aplicada sobre um estado coerente no plano $x - y$. Esse corresponde ao modelo de torção de um eixo (One Axis Twisting (31)).

Nosso Hamiltoniano na Equação 2.45 possui exatamente o termo que precisamos para produzir a compressão do estado coerente. Fazendo a escolha da frequência de ressonância $\omega_{RF} = \omega_L$, a intensidade do pulso de radiofrequencia $\omega_1 = 0$, e desconsiderando a contribuição do termo equivalente ao invariante de Casimir ($\mathbf{I}^2 \propto \mathbf{1}$), o Hamiltoniano de compressão é representado da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{NMR}^{s} = \hbar \frac{\omega_q}{2} \mathbf{I}_z^2 \tag{5.1}$$

Através deste formalismo, conseguimos construir a transformação unitária que depende do operador não linear de momento angular de spin nuclear.

Por outro lado, aplicando o procedimento de pulso fortemente modulado suavizado, inicializamos o estado coerente de spin nuclear $|\xi\,(\pi/2, \pi)\rangle$ na direção $-x$ e deixamos ele evoluir livremente. O efeito que o Hamiltoniano tem sobre o sistema será o de criar uma compressão no plano perpendicular a x. Dessa forma, o estado coerente que possuia uma variância homogênea em todas as direções em torno do eixo x passa a ter uma direção em que a variância ΔJ_θ é menor que 1.

É interessante lembrar que esse Hamiltoniano é idêntico ao do estudo da bifurcação no caso em que $\lambda \to \infty$ e o estado coerente $|\xi\,(\pi/2, \pi)\rangle$ está exatamente sobre um ponto de equilíbrio instável (no caso de $\lambda \to \infty$ toda a circunferência de z=0 é um equilíbrio instável, não apenas o ponto $\theta = \pi$ como no caso de λ finito).

Esse ponto é o ponto ideal para observar o máximo efeito da compressão do estado coerente. A sequência de realização do experimento é semelhante a do experimento de bifurcação, porém nesse caso não aplicamos radiofrequência, como mostrado na figura 5.1

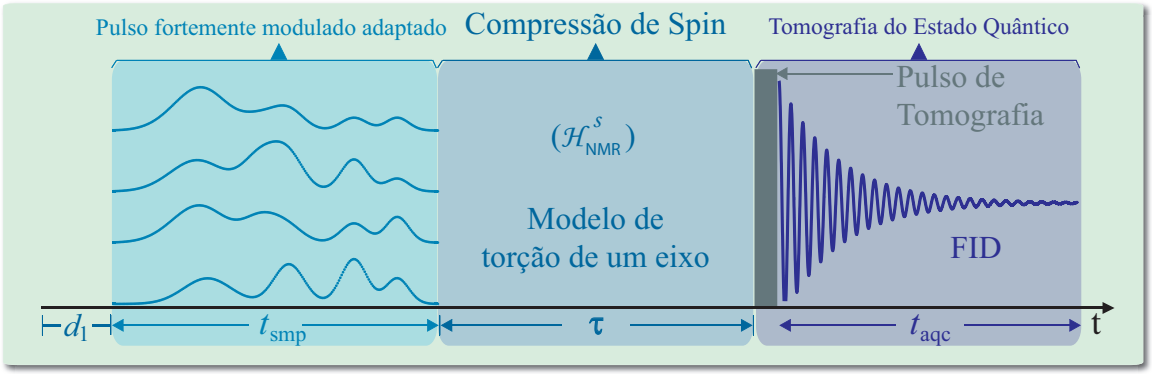


Figura 5.1 – Esquema experimental do experimento de compressão do estado coerente. Primeiramente são aplicados os pulsos fortemente modulados adaptados para a criação do estado coerente assim como no experimento de bifurcação. Em seguida o estado evolui livremente sob efeito do Hamiltoniano quadrupolar por um tempo τ e logo após o estado é tomografado. Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1).

5.2.1 Resultados

A partir do estado coerente de spin nuclear ao longo do eixo -x ($t = 0$), deixamos o estado evoluir em intervalos de tempo $\tau_{k+1} - \tau_k = 3\mu$s com $k = 0, 1, ..., 44$ e aplicamos o procedimento de reconstrução da matriz densidade. Com a matriz densidade em mãos podemos projetar o estado na espaço de fase esférico de forma a enxergar o efeito mais facilmente. O efeito que esperamos observar é mostrado na figura 5.4a). Inicialmente o estado coerente está apontando ao longo do eixo $-x$ e possui uma distribuição circular em torno dele. Conforme o sistema evolui sob ação do Hamiltoniano que depende apenas da interação quadrupolar, essa distribuição começa a se deformar. Essa deformação pode ser visualizada como uma torção no eixo z, em que a parte do hemisfério norte ou positiva é girada para a direita e a parte do hemisfério sul ou negativa é girada para a esquerda. Como pode ser visto na figura 5.4a), há um ponto a partir do qual a torção é tão intensa que a distribuição do estado parece começar a perder a direção principal em torno do eixo $-x$. Nesse ponto, o parâmetro de compressão, visto na figura 5.3a), começa a diminuir novamente até o ponto em que o estado já não é mais bem distinguível. Após um certo tempo, pode-se perceber que as duas distribuições separadas que haviam surgido começam a se aproximar até formar novamente o estado com máxima compressão, porém com ângulo invertido. Mostramos a matriz densidade desses estados na figura 5.2 na coluna direita, porém é bem mais direta a visualização do efeito no espaço de fase esférico. Na figura 5.3b) é mostrado um gráfico teórico do ângulo de compressão que corresponde à direção em que ocorre a mínima variância. Esse ângulo, no caso em que a analisamos a compressão de um estado coerente na direção x, pode ser calculado através da seguinte equação:

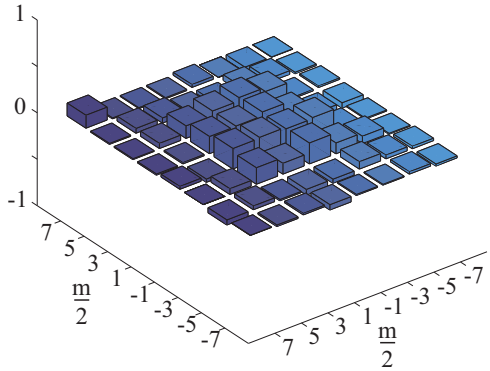
$$\alpha_\zeta = \frac{1}{2}\arctan\left(\langle I_z I_y + I_y I_z\rangle \,/\, \left\langle I_z^2 - I_y^2\right\rangle\right) \tag{5.2}$$

Para esse experimento, utilizamos cinco preparações diferentes do estado coerente $|\xi(\pi/2,\pi)\rangle$. Ou seja, cinco sequências de pulsos diferentes que possuiam como resultado final o estado $|\xi(\pi/4,\pi)\rangle$. Todas essas sequências geravam o mesmo estado desejado, porém cada uma delas com suas pequenas imperfeições características. Conseguimos a partir dessas cinco sequências distintas fazer uma estatística a fim de melhorar a precisão desses resultados de acordo com os resultados esperados teoricamente.

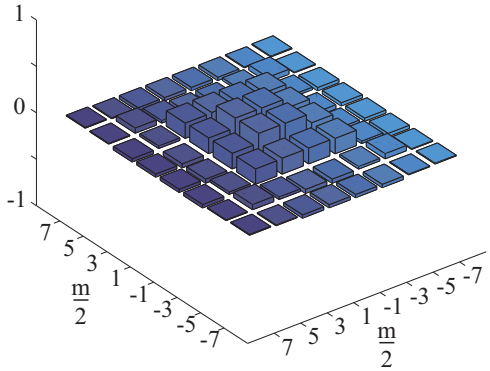
Os resultados experimentais obtidos das tomografias ao longo do tempo de evolução τ está mostrado na figura 5.2 na coluna esquerda, bem como a representação esférica das funções de Wigner na figura 5.4b). Fica bem clara a concordância dos pontos experimentais com a curva teórica esperada, em preto, na figura 5.3a). O valor do ângulo da compressão também se apresenta bem de acordo com o que era esperado teoricamente, na figura 5.3b).

Um outro procedimento para verificar a eficiência d implementação experimental é a comparação das matrizes densidades resultantes do processo de tomografia com suas respectivas previsões teóricas. Este método de comparação é apresentado na figura 5.2. Do lado esquerdo apresentamos os resultados experimentais para os valores de $k = 4, 17$ e 40; do lado direito apresentamos suas previsões teóricas. Um segundo procedimento de validade do processo experimental é realizado aplicando o conecito de função de distribuição de quasi-probabilidade de Wigner. Como exemplos utilizamos quatro matrizes densidade do resultado experimental com os valores de $k = 4, 17, 40$ e 44. O resultado da análise é apresentado na figura 5.4. Como podemos observar na figura 5.4a) apresentamos os resultados calculados a partir das matrizes densidade teóricas e na figura 5.4b) apresentamos os resultados calculados a partir das matrizes densidade experimentais. Ambas figuras apresentam uma boa correspondência na dinâmica da distribuição de probabilidade e uma especial atenção pode ser dada ao estado $k = 4$, que reflete muito eficientemente o fenômeno da compressão, sendo que as setas representam a direção em que ocorre a compressão. Em seguida, o valor $k = 17$ apresenta a diminuição do processo de compressão e pode-se dizer que a distribuição de probabilidade foi muito espalhada ao redor da esfera. Após um tempo, o valor $k = 40$ apresenta sinais de que o processo de compressão ressurgiu, mas com um direção de compressão em um ângulo suplementar ou invertida em relação ao caso inicial. Finalmente, para o valor de $k = 44$ a distribuição de probabilidade assume novamente uma distribuição circular em torno do eixo $-x$, inciando um novo ciclo do processo de compressão.

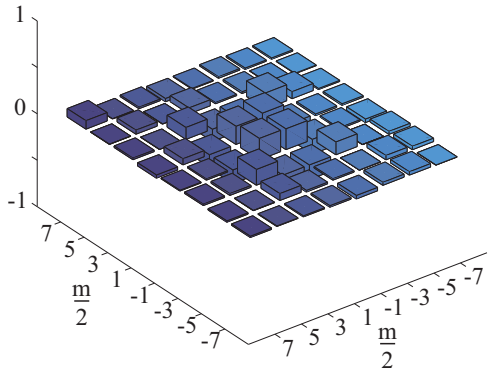
Finalmente, para concluir esta análise, foi calculada a função fidelidade do processo experimental. Isto é, conhecemos as matrizes densidade teóricas e experimentais, logo podemos aplicar a equação 4.1 atribuindo $\rho_{alvo} = \rho_{Exp}$ e $\rho_{num} = \rho_{Teo}$ para cada valor de $k = 0, 1, ..., 44$. Esse resultado é apresentado na figura 5.5. Os símbolos representam o valor da fidelidade e a linha tracejada representa o valor de fidelidade equivalente a 90%. Podemos observar que os valores de fidelidade são próximos ao valor de 90%. Esse erro de em torno de 10% na implementação experimental representa um valor aceitável.



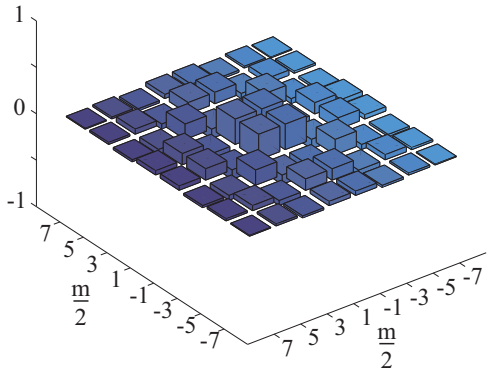
(A) Experimental



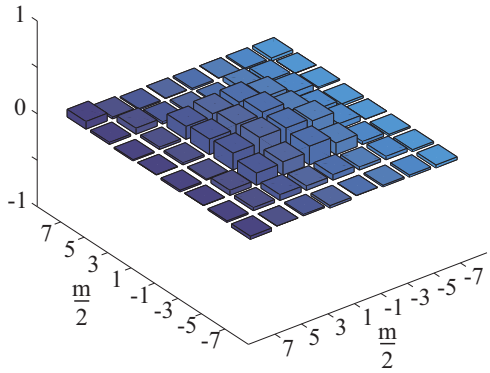
(B) Teórico



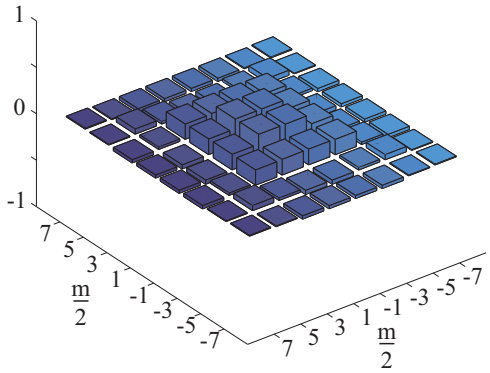
(C) Experimental



(D) Teórico



(E) Experimental



(F) Teórico

Figura 5.2 – Representação matricial dos estados comprimidos, componentes reais dos elementos da matriz densidade. **(A)** e **(B)** O valor de $k = 4$. **(C)** e **(D)** O valor de $k = 17$. **(E)** e **(F)** O valor de $k = 40$. Fonte: Elaborado pelo autor.

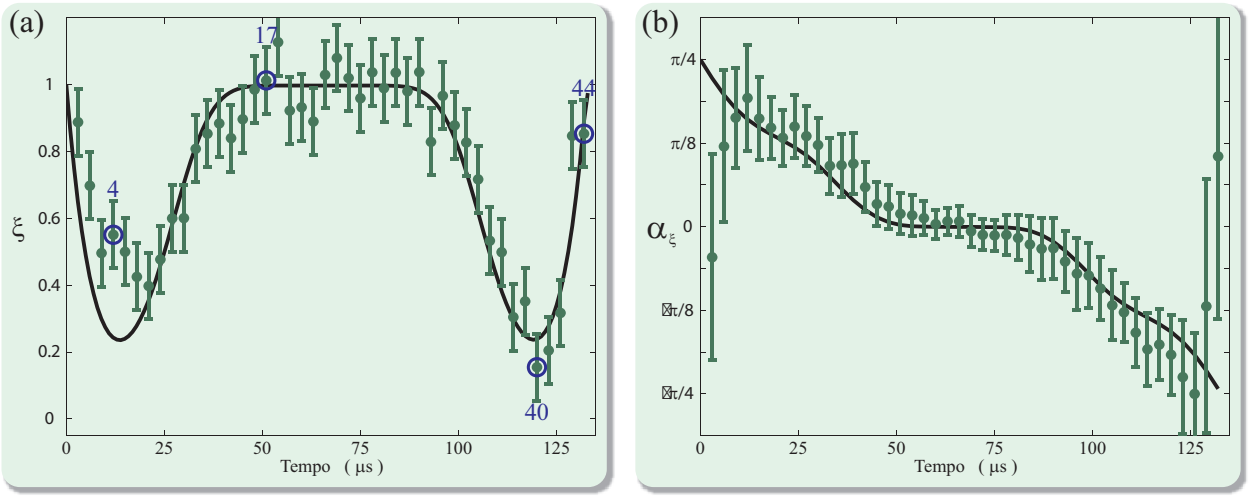


Figura 5.3 – Resultado experimental via modelo OAT. O estado coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$ evolui sob a ação de um operador que depende do Hamiltoniano $\mathcal{H}^s_{NMR}$. A dinâmica dos spins nucleares foi monitorada em tempos discretos espaçados por $\delta\tau = 3$ μs no intervalo de $\left[0, \nu_Q^{-1}\right]$. **(a)** A dinâmica do parâmetro de compressão (ξ) devido à previsão teórica (linha preta sólida), e o resultado experimental (pontos verdes escuros). A barra de erro corresponde a 10 % estimado a partir do cálculo da fidelidade. Os círculos azuis correspondem à análise aplicando a função de distribuição de quase-probabilidade apresentada Fig. 5.4(a) e Fig. 5.4(b). (b) Dinâmica do ângulo de compressão (α_ξ). Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1).

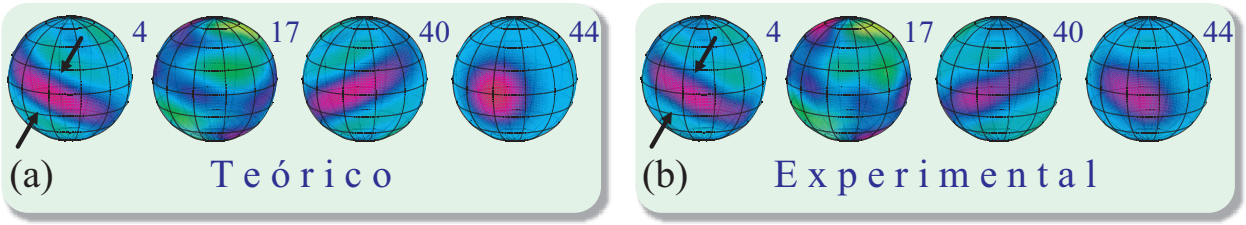


Figura 5.4 – Representação da função de distribuição de quasi-probabilidade correspondente aos estados quânticos rotulados para $k = 4$, 17, 40, e 44, calculados a partir das respectivas matrices densidade para o caso **(a)** Teórico e **(b)** Experimental Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1)

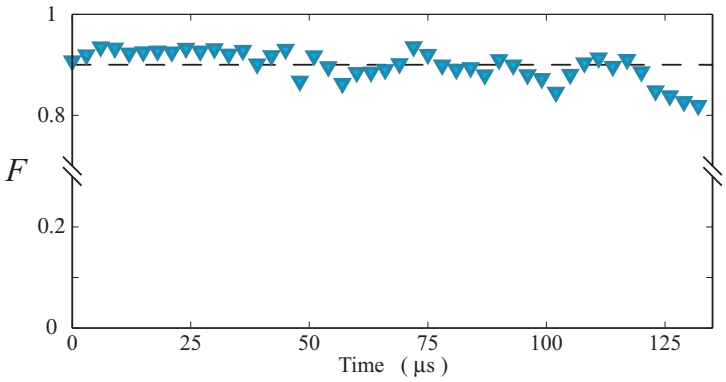


Figura 5.5 – Cálculo do valor de fidelidade da implementação experimental no estudo do processo de compressão. Fonte: Adaptado de AUCCAISE (1)

Uma futura perspectiva do atual estágio experimental é a implementação da preservação do grau de compressão para tempos mais longos. Esta configuração experimental é atingida quando aplicamos um pulso de radiofrequencia ao longo do eixo $-x$, ou seja, um Hamiltoniano idêntico ao do experimento de bifurcação, teremos um estado coerente posicionado exatamente sobre o ponto de equilíbrio instável $z = 0$, $\theta = \pi$, no regime de $\lambda > 1$, e estável no regime de $\lambda < 1$. Nessa caso, a compressão do estado ficará limitada a valores menores de acordo com a intensidade da radiofrequência aplicada (equivalente ao fator λ). No caso em que λ puder ser igual a zero, não haverá compressão do estado pois esse tratará de um Hamiltoniano linear.

5.3 Bifurcação

Sistemas dinâmicos é uma área da matemática dedicada ao estudo da evolução de um sistema de acordo com sua história e um conjunto de regras que determina seu futuro estado. A aplicação mais familiar vem desde a mecânica Newtoniana, em que conhecendo as grandezas físicas das partículas envolvidas e as forças que agem no sistema podemos determinar seu comportamento futuro. Para isso, um desenvolvimento formal, rigoroso e abstrato dos conceitos de órbitas, estados, invariantes, estabilidade, bifurcação, espaço de fase, mapas, entre outros, são necessários para descrever as diferentes características dos sistemas sob um ponto de vista matemático. Em tese, sob este ponto de vista é necessário construir as equações diferencias que representam as características do sistema, de modo que a partir delas e calculando-se as soluções obteremos do sistema a informação que nos interessa. Na prática, isso pode não ser tão simples.

Nosso objetivo é aplicar alguns conceitos básicos de sistemas dinâmicos de maneira a poder analisar e identificar as condições físicas nas quais um sistema de spins nucleares possa ser útil como modelo realístico de um desenvolvimento aparentemente abstrato.

Para ser mais preciso, analisaremos o conceito de bifurcação e suas consequências na física dos spins quadrupolares.

O conceito de bifurcação está vinculado à mudança da dinâmica de um sistema quando um ou mais parâmetros do sistema mudam. Mais precisamente, uma bifurcação ocorre quando uma variação de um parâmetro da dinâmica leva a uma mudança na estabilidade dos pontos de equilíbrio do sistema no espaço de fase. De maneira resuimida, bifurcações locais podem ser analisadas pelo comportamento dos pontos de equilíbrio e recebem vários tipos de classificação, entre elas, tipo cela, transcrítica, duplicação de período, Hopf e forquilha. Cada uma delas possui um comportamento característico dos pontos de equilíbrio durante a bifurcação, como o surgimento ou desaparecimento de um ponto de equilíbrio ou mudança na sua estabilidade. Analisando as equações da dinâmica do sistema é possível determinar o tipo da bifurcação.

Um exemplo de um sistema dinâmico clássico que apresenta bifurcação é dado pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H\left(z,\theta\right)=\frac{\lambda z^2}{2}+\sqrt{1-z^2}cos\left(\theta\right) \tag{5.3}$$

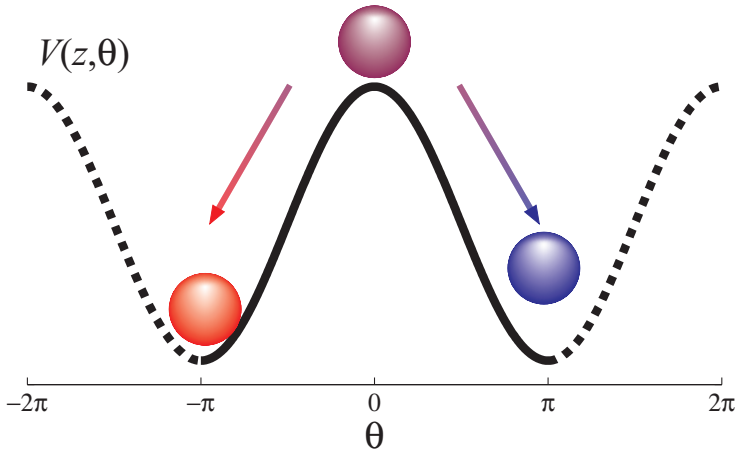


Figura 5.6 – Esquema do potencial $V\left(z,\theta\right)=\sqrt{1-z^2}cos\left(\theta\right)$ ao que está submetida uma partícula qualquer. Fonte: Elaborado pelo autor.

A interpretação física deste Hamiltoniano corresponde ao de uma partícula submetida a um potencial $V(z,\theta)=\sqrt{1-z^2}cos(\theta)$ de modo que a intensidade correspondente é definida por $\sqrt{1-z^2}$ e a modulação atribuida à função $cos(\theta)$; esse potencial é apresentado na figura 5.6. Uma análise visual do potencial $V(z,\theta)$ nos induz a pensar na instabilidade de uma esfera posicionada no topo de uma superfície definidada por esse potencial e a estabilidade que a mesma esfera teria posicionada a valores próximos de $\pm\pi$. Intuitivamente podemos afirmar que possui máximos para $\theta=\kappa\pi$ com $\kappa=0,\pm2,\pm4,...$ e mínimos para $\theta=\kappa'\pi$ com $\kappa'=\pm1,\pm3,\pm5,....$ Além disso poderíamos até nos arriscar a dizer que o máximos correspondem aos pontos instáveis e os mínimos correspondem aos pontos estáveis, somente olhando o potencial, mas isso será analisado daqui a pouco.

O parâmetro λ determina a relevância do primeiro termo comparado com o segundo termo, sempre no regime de conservação de energia. Assim para valores menores de λ, a dinâmica da partícula será determinada pelo potencial $V(z,\theta)$. Para valores maiores de λ a dinâmica da partícula será descrita pelo termo não linear. Portanto, a bifurcação desse sistema está condicionada ao valor do parâmetro λ. Podemos verificar isso quando aplicamos o formalismo das equações de Hamilton:

$$\frac{\partial H(z,\theta)}{\partial z} = \lambda z + \frac{z}{\sqrt{1-z^2}} cos\,(\theta) \tag{5.4}$$

$$\frac{\partial H(z,\theta)}{\partial \theta} = -\sqrt{1-z^2} sin\,(\theta) \tag{5.5}$$

Para esse sistema vemos que a condição de equilíbrio, isto é $\frac{\partial H(z,\theta)}{\partial z} = \frac{\partial H(z,\theta)}{\partial \theta} = 0$, encontra-se em $z = \pm\sqrt{1-1/\lambda^2}$ e $\theta = \pi$. Enquanto $\lambda < 1$, a parte real de z é nula e, portanto, a dinâmica se dá em torno dos pontos de equilíbrio que representaremos por $P_0 \rightarrow (z=0, \theta=0)$ e $P_\pi \rightarrow (z=0, \theta=\pi)$. Nesse caso os pontos estáveis e suas possíveis trajetórias no espaço de fase são representados na figura 5.7 ao lado esquerdo. Quando λ se torna maior que 1, o ponto de equilíbrio P_0 ainda mantem sua estabilidade, porém o ponto de equilíbrio P_π torna-se instável e surgem dele dois novos pontos de equilíbrio estáveis, um deles em $z < 0$, P_- e outro em $z > 0$, P_+. Esses são dados por $P_\pm \rightarrow \left(z = \pm\sqrt{1-1/\lambda^2}, \theta = \pi\right)$. Os pontos de equilíbrio e suas possíveis trajetórias no espaço de fases são representados na figura 5.7 no lado direito. Monitorando o parâmetro z e o pontos de equilíbrio P_+ e P_- em função de λ vemos o padrão de bifurcação tipo forquilha apresentado na figura 5.8.

A descrição feita acima não é exclusiva de sistemas clássicos. Esse tipo de bifurcação também pode acontecer em sistemas quânticos e vários tipos de estudos são feitos nesse sistema, como em (7, 47–52). No meu trabalho de doutorado, um estudo análogo resultou no artigo publicado em (2) e o descreveremos a seguir.

Com a ajuda dos conceitos de aproximação semiclássica é possível demonstrar, sob certas condições, que a descrição apresentada para uma partícula na presença de um potencial $V(z,\theta)$ possui uma descrição quântica via operadores de momento angular (53, 54), de modo que $J_z \rightarrow z$ e $J_x \rightarrow \sqrt{1-z^2}\cos\zeta$; transformando o Hamiltoniano da equação 5.3 no seguinte:

$$\mathcal{H} = \frac{\lambda}{2} J_z^2 + J_x \tag{5.6}$$

A partir desse Hamiltoniano pode ser analisada a trajetória do ponto de equilíbrio sobre um espaço de fases descrito pela dinâmica de um sistema quântico, em analogia ao trabalho apresentado na referência (7), no qual foram usados átomos de rubídio em um regime de ultra baixas temperaturas (ordem de microkelvins), na descrição de dois modos

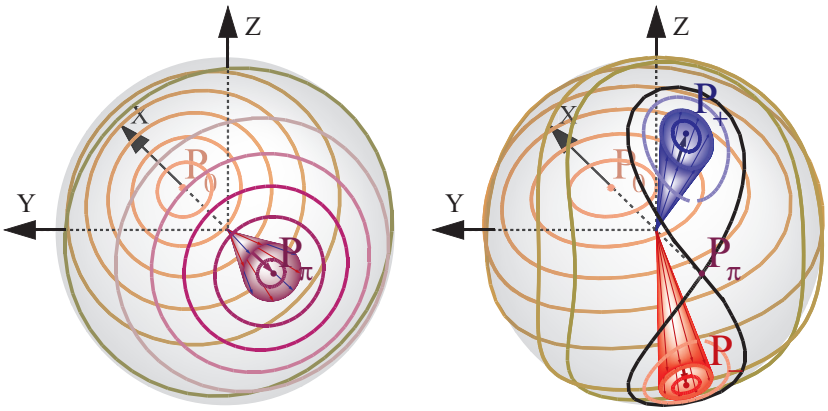


Figura 5.7 – Possíveis trajetorias sobre o espaço de fases esférico na condição de $\lambda < 1$ e $\lambda > 1$. Do lado esquerdo correspondem as trajetorias no regime linear isto é para a condição $0 \leq \lambda \leq 1$, e ao lado direito correspondem as trajetorias no regime não linear isto é para a condição $1 \leq \lambda$. O regime de bifurcação de forquilha supercritico caracteristico é representado pela linha preta de modo que o ponto fixo anteriormente estável foi desdobrado em outros dois pontos estáveis, no entanto o original tornou-se instável. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2)

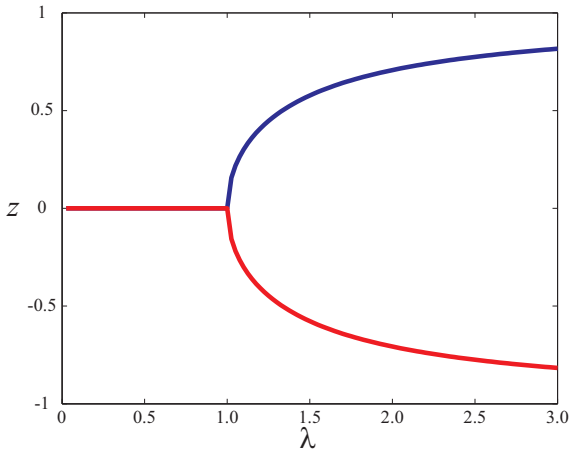


Figura 5.8 – Valores de z para os pontos de equilíbrio com $\theta = \pi$ em função do valor do parâmetro λ. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2)

em um sistema condensado de Bose-Einstein. Após a análise feita e a identificação dos objetos do estudo no regime quântico, o próximo passo é identificar o observável que será alvo de medida e que refletira a característica da bifurcação. Para um sistema de muitas partículas o observável mais apropriado é a grandez física denominada desbalanço que representa a diferença do número de partículas entre os dois modos de quasi-momentum das partículas.

Numa descrição de spin nuclear, analisaremos inicialmente o Hamiltoniano de RMN de núcleos quadrupolares apresentado na equação 2.45, considerando a radiofrequência igual à frequência de Larmor $\omega_L = \omega_{RF}$, o valor da fase do pulso $\phi = \pi$, e a contribuição análoga à invariante de Casimir é ignorada porque não produz efeito por ser proporcional ao operador identidade. Considerando tudo isso, podemos reescrever o Hamiltoniano de

RMN como:

$$H = \hbar\frac{\omega_Q}{2}I_z^2 - \hbar\omega_1 I_x \tag{5.7}$$

que ocorre quando temos o sistema sob ação de uma radiofrequência aplicada na direção $-x$ além do acoplamento quadrupolar da amostra. Dividindo esse Hamiltoniano por $\hbar\omega_1$:

$$H' = \frac{H}{\omega_1} = \frac{\omega_Q}{2\omega_1}I_z^2 - I_x \tag{5.8}$$

Chamamos essa razão $\frac{\omega_Q}{\omega_1}$ de λ. Ficamos então com um Hamiltoniano da forma:

$$H' = \frac{\lambda}{2}I_z^2 - I_x \tag{5.9}$$

Podemos agora ver a semelhança entre esse Hamiltoniano em 5.9 e o Hamiltoniano clássico em 5.3. O termo não linear corresponde à interação quadrupolar e o termo linear corresponde a radiofrequência aplicada na direção $-x$. Dependendo então da razão entre a intensidade da radiofrequência e acoplamento quadrupolar poderemos produzir os diferentes regimes vistos na figura 5.7. O controle dessa razão λ em nosso caso é feito através do ajuste da intensidade da radiofrequência uma vez que o acoplamento quadrupolar é uma propriedade do sistema que deve ser mantida constante. A grandeza física que utilizaremos como observável é o vlor médio do operador de momento angular de spin nuclear definido por $\langle I_z \rangle = \mathtt{Tr}\left\{\rho I_z\right\}$.

No caso clássico, as trajetórias que descrevem a dinâmica da partícula são construidas considerando condições iniciais, posição e momentum em $t = 0$ sujeitas ao Hamiltoniano em 5.3 em um espaço de fases esférico, como mostrado na figura 5.7. Observando essa semelhança com o regime quântico, consideramos estados coerentes de spin nuclear em analogia com as condições iniciais do caso clássico, pensamos em observar a dinâmica produzida por nosso Hamiltoniano de RMN em estados quânticos.

Para avaliar a dinâmica do sistema é necessário criar o estado coerente inicial e observá-lo ao longo de sua trajetória sobre o espaço de fases. Ou seja, precisamos criar o estado quântico, deixá-lo evoluir durante um tempo t_1 e tomografá-lo. Para o próximo ponto, precisamos criar o mesmo estado inicial, deixá-lo evoluir por um tempo t_2 e tomografá-lo novamente e assim para cada um dos próximos pontos.

Consideramos duas condições iniciais diferentes para testar as trajetórias. Uma delas é um estado coerente de spin nuclear definido por $|\xi\left(\pi/4, \pi\right)\rangle$ de modo que $\langle I_z \rangle$ é positivo; e um outro estado definido por $|\xi\left(3\pi/4, \pi\right)\rangle$ que corresponde a um valor de $\langle I_z \rangle$ negativo. Seguindo o esquema experimental mostrado na figura 5.9 e de modo a deixar em evidência o regime linear e não linear do sistema quântico, dois valores de $\lambda = 0.67$ e $\lambda = 2.7$ são considerados. Nessas condições monitoramos a evolução do estado preparado durante 45 intervalos de tempo espaçado de 5μs cada um. O experimento foi repetido 45 vezes e

no final de cada repetição foram feitas as leituras dos estados evoluidos via a tomografia de estado quântico. Com as matrizes densidade tomografadas, analisamos o valor médio do operador de momento angular de spin I_z para observar a trajetória desses pontos. Para poder visualizar melhor este procedimento, no canto superior esquerdo da figura 5.10, apresentamos os valores médios de I_z. Eles foram calculados apartir das 45 matrizes densidade tomografadas e que correspondem à evolução do estado quântico considerado como condição inicial $|\xi(\pi/4, \pi)\rangle$, que são representados pelos pontos. Analogamente, no canto inferior esquerdo da figura 5.10 fazemos uma análise similar para o estado $|\xi(3\pi/4, \pi)\rangle$ representado pelos símbolos quadrados.

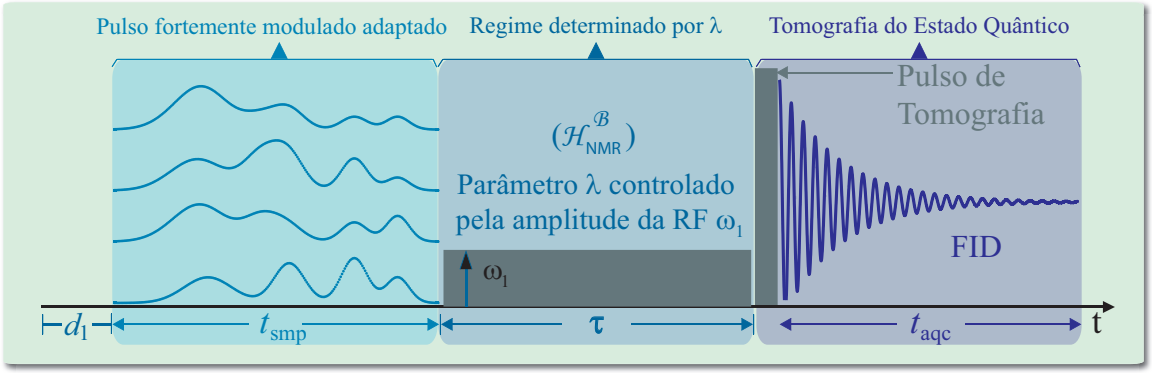


Figura 5.9 – Sequência para realização do experimento de bifurcação. Bastante semelhante ao experimento de compressão. A diferença neste caso corresponde a escolha do estado inicial e ao regime que se dá a evolução. Ao final, o processo de tomografia do estado quântico é utilizado para reconstruir a matriz densidade. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2)

Uma forma de avaliar se essa dinâmica apresentada pelos dados experimentais corresponde à dinâmica governada pelo Hamiltoniano (5.9) transformamos a matriz densidade do estado tomografado inicial utilizando um operador $U = [-iH't/\hbar]$. Com ajuda de procedimentos númericos calculamos a previsão da grandeza física observável que é apresentada como uma linha contínua para ambas condições iniciais, ao lado esquerdo da figura 5.10.

A partir dos dados experimentais calculados do observável I_z, procedemos a estimar sua distribuição. Nesta etapa de análise, devemos levar em conta o intervalo de valores que pode assumir a grandeza física, definida por $-1 \leq \langle I_z \rangle \leq 1$. Pelo fato de ter um número finito de pontos experimentais discretizamos esse intervalo em 20 subintervalos e fazemos um histograma, que corresponde ao grafico ao lado direito da figura 5.10. Após feito isso, ajustamos uma função gaussiana que nos fornecerá o desvio padrão e a média da distribuição. O ajuste da gaussiana é apresentado como linha continua no lado direito da figura 5.10.

O valor calculado da média da distribuição corresponde ao valor que o parâmetro z assumiria conforme a variação do parâmetro λ. Para o valor de $\lambda = 0.67$ a análise feita sobre os resultados apresentados na figura 5.10a) é evidenciado pelo círculo na figura 5.11.

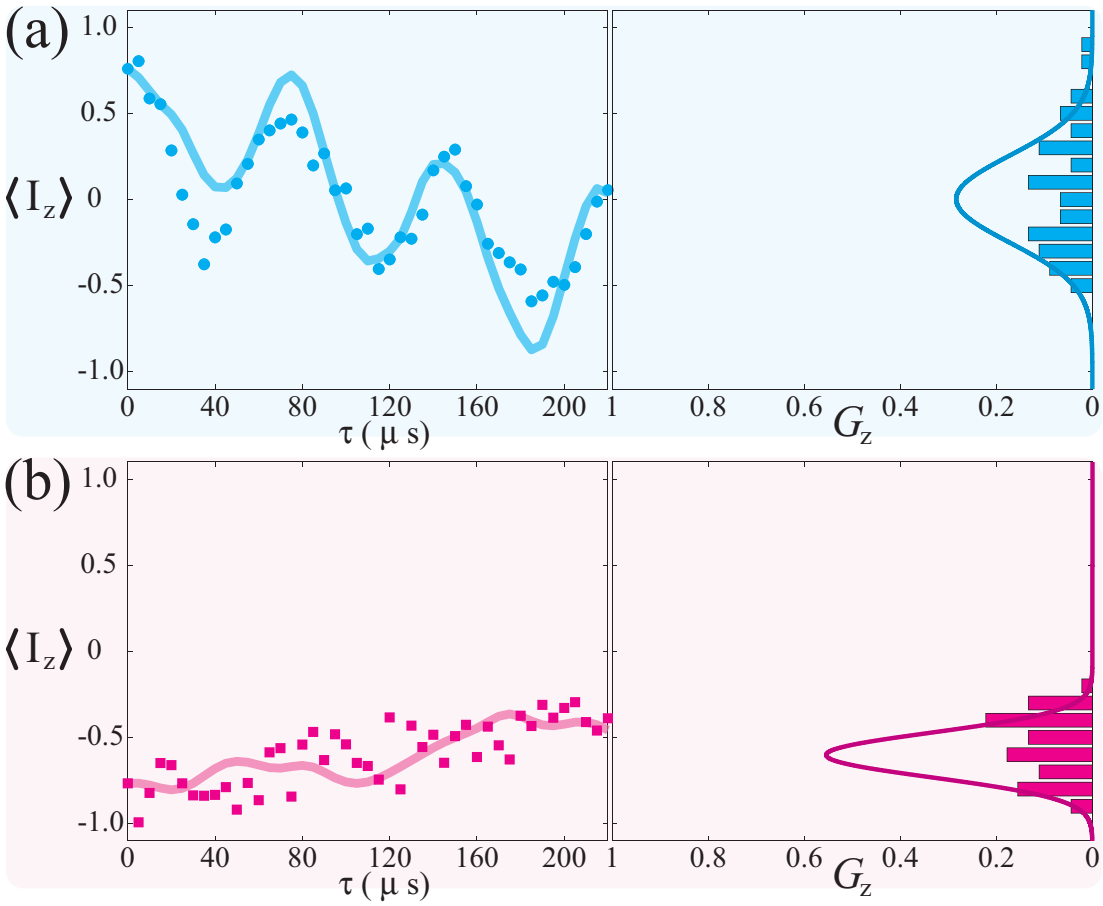


Figura 5.10 – Valor de observável I_z para cada intervalo de tempo osbervado no experimento. a) Valores de I_z ao longo da trajetória do estado $|\xi\,(\pi/4,\pi)\rangle$ com $\lambda = 0.67$. A média dessa distribuição está marcada com um círculo azul na figura 5.11. b) Valores de I_z ao longo da trajetória do estado $|\xi\,(3\pi/4,\pi)\rangle$ com $\lambda = 2.7$. A média dessa distribuição está marcada com um quadrado lilás na figura 5.11. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2)

Este resultado corresponde ao regime linear para o qual o valor de λ foi fixado e a condição inicial corresponde ao estado $|\xi\,(\pi/4,\pi)\rangle$. No caso do valor $\lambda = 2.7$ a análise feita sobre os resultados apresentados na figura 5.10b) é evidenciado pelo quadrado na figura 5.11. Este resultado corresponde ao regime não-linear para o qual o valor de λ foi fixado e neste caso a condição inicial corresponde ao estado $|\xi\,(3\pi/4,\pi)\rangle$.

A implementação experimental foi iniciada no valor de $\lambda = 0.67$. Este valor representa uma limitação estabelecida por propriedades da amostra e características do equipamento. Mais precisamente, a duração de um pulso π é o parâmetro experimental de controle que está vinculado ao valor de λ. Assim para estimar a intensidade do pulso de rádio-frequência calibramos o pulso de π com uma duração pré-estabelecida e usando a equação $\pi = \omega_1 t_\pi$ encontramos o parâmetro de interese. Portanto, para diferentes tempos de pulso de $t_\pi =$ 25, 30, 40, 50, 60, 100 μs podemos produzir valores de parâmetros de $\lambda = 0,67$, $0,81$, $1,08$, $1,35$, $1,62$ e $2,7$ respectivamente. Valores de tempos de pulsos de π menores que 25 μs, produzem saturação da magnetização e os procedimentos de calibração por inversão, com uma resposta linear do sinal de RMN, tornam-se ineficientes. Esta característica é uma

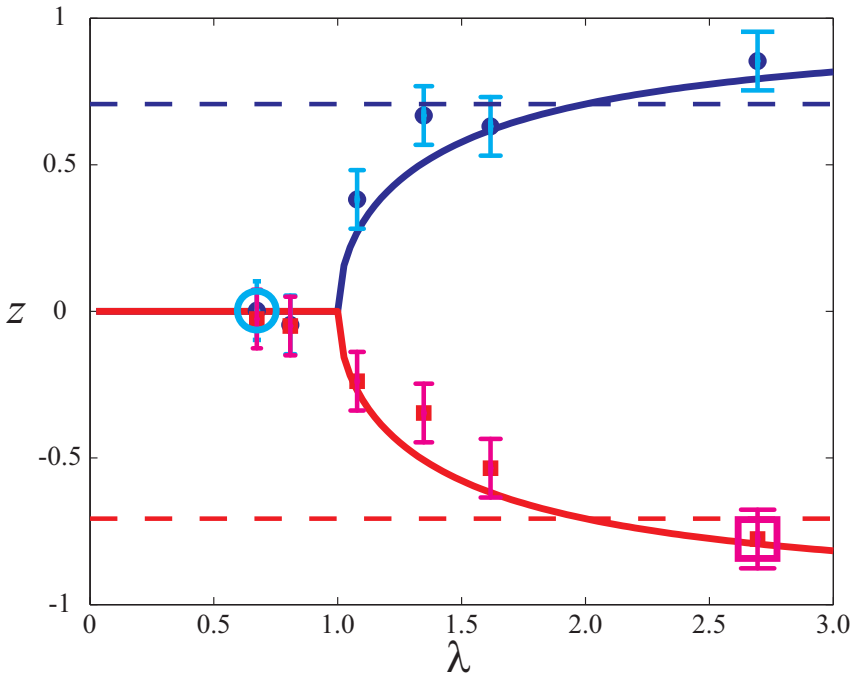


Figura 5.11 – Estimativa experimental da posição dos pontos de equilíbrio $P_{\pm}$. Há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a previsão teórica. O círculo azul e o quadrado lilás correspondem aos pontos detalhados na figura 5.10. Fonte: Adaptado de ARAUJO-FERREIRA (2)

alerta de que os resultados obtidos com potências muito altas não serão muito confiáveis.

Uma característica não explorada neste estudo é o conceito de transição de fase, que é um conceito vinculado fortemente à existência de bifurcação. Acontece que essa ligação está regulada por algumas condições que devem ser satisfeitas ou dependem dos regimes de valores de alguns parâmetros que são caraterísticos do sistema físico. Basicamente, considerando a nossa descrição de spin nuclear, o surgimento ou não de transição de fase aconteceria para valores de $\omega_q < 0$. Avaliando os valores dos parâmetros do acomplamento quadrupolar em que $\omega_q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\hbar I(2I-1)}$, atribuindo valores de carga elétrica $e = -1,60217657 \times 10^{-19}$C e de momento quadrupolar $Q = -0.343 \times 10^{-30}\text{m}^2$ poderíamos induzir que o acoplamento quadrupolar é positivo. Mas uma análise ainda mais apurada deve ser feita para o cálculo do gradiente de campo elétrico, pois é uma propriedade da amostra que não temos acceso via RMN. Esta é uma questão ainda em andamento que ainda podemos dar continuidade e continuar explorando esta linha de pesquisa. Para finalizar, existem muitos outros regimes a serem explorados a partir desta aplicação. Um deles envolve analisar pontos de transição e procedimentos para estudar caos.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

De todos os experimentos realizados nesse trabalho, conseguimos concretizar a aplicabilidade dos estados coerentes de spin nuclear bem como algumas de suas aplicações no contexto de RMN. Isso coloca a RMN de núcleos quadrupolares como uma possível ferramenta para o estudo de certos aspectos da mecânica quântica comumente estudados apenas no contexto de matéria condensada na física de muitos corpos. Particularmente, desenvolvimentos teóricos utilizando processos de interação fraca entre dois corpos possuem uma correspondência biunivoca via descrição de momento angular. Esta qualidade foi explorada experimentalmente em um sistema de núcleos quadrupolares, em que o critério do parâmetro de compressão apresentado por G.-R. Jin e colaboradores (32, 33) foi aplicado pela primeira vez em um processo experimental e mostra boa concordância para a descrição e avaliação dos nossos resultados experimentais. Analogamente, sobre a descrição do processo de bifurcação, existe a possibilidade de estender o estudo apresentado ao regime caótico. Para abordar esta nova etapa, devem ser feitas novas considerações e procurar outros sistemas físicos (moléculas com mais de um núcleo quadrupolar) que se adaptem às descrições teóricas, inicialmente desenvolvidas por Tobias Grass e colaboradores (55)

Além da possibilidade de futuros estudos utilizando sistemas quadrupolares como os apresentados neste trabalho há também a possibilidade de aplicação da Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN), que ao invés de ter o Hamiltoniano quadrupolar como perturbação, possui os níveis de energia definidos por ele e ao invés o Hamiltoniano Zeeman é tratado como perturbação. A descrição desse sistema acaba se tornando consideravelmente diferente da descrição da RMN mais tradicional, mesmo assim parece um sistema em que o estudo de estados coerentes é possível. Essa será uma das primeiras próximas tarefas após a conclusão dessa etapa.

Outro aspecto que também ficou bem estabelecido nesse trabalho foi a utilização dos pulsos suaves na geração dos estados pseudo-puros. Esse método é bastante interessante pois pode ser adequado a qualquer tipo de experimento ou amostra, bastando para isso conhecer as condições experimentais e as limitações do equipamento. Em tudo isso

trouxemos contribuições para a área que pretendemos continuar aperfeiçoando e utilizando para produzir novos conhecimentos

Referências

1 AUCCAISE, R.; ARAUJO-FERREIRA, A.; SARTHOUR, R.; OLIVEIRA, I.; BONAGAMBA, T.; RODITI, I. Spin squeezing in an ensemble of quadrupolar nuclei NMR system. *Physical Review Letters*, 2014. Submitted.

2 ARAUJO-FERREIRA, A. G.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; RODITI, I. Classical bifurcation in a quadrupolar NMR system. *Physical Review A*, v. 87, p. 053605, 2013. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10-.1103/PhysRevA.87.053605>. Acesso em: 10 mar. 2014.

3 GERSHENFELD, N. A.; CHUANG, I. L. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*, v. 275, n. 5298, p. 350–356, 1997. Disponível em: <http://www.sciencemag.org-/content/275/5298/350.abstract>. Acesso em: 10 mar. 2014.

4 CORY, D. G.; FAHMY, A. F.; HAVEL, T. F. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 94, n. 5, p. 1634–1639, 1997. Disponível em: <http://www.pnas.org/content/94/5/1634% -.abstract>. Acesso em: 10 mar. 2014.

5 AUCCAISE, R.; TELES, J.; BONAGAMBA, T. J.; OLIVEIRA, I. S.; DEAZEVEDO, E. R.; SARTHOUR, R. S. NMR quadrupolar system described as Bose-Einstein-condensate-like system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 14, 2009. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/130/14/10.1063/1.3106044>. Acesso em: 10 mar. 2014.

6 ESTRADA, R. A.; AZEVEDO, E. R.; DUZZIONI, E. I.; BONAGAMBA, T. J.; MOUSSA, M. H. Y. Spin coherent states in NMR quadrupolar system: experimental and theoretical applications. *The European Physical Journal D*, v. 67, n. 6, p. 1–8, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2013-30689-1>. Acesso em: 10 mar. 2014.

7 ZIBOLD, T.; NICKLAS, E.; GROSS, C.; OBERTHALER, M. K. Classical bifurcation at the transition from Rabi to Josephson dynamics. *Physical Review Letters*, v. 105, p. 204101, 2010. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105-.204101>. Acesso em: 10 mar. 2014.

8 MILBURN, G. J.; CORNEY, J.; WRIGHT, E. M.; WALLS, D. F. Quantum dynamics of an atomic Bose-Einstein condensate in a double-well potential. *Physical Review A*, v. 55, p. 4318–4324, 1997. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA-.55.4318>. Acesso em: 10 mar. 2014.

9 FREITAS, J.; BONAGAMBA, T. Os núcleos atômicos e a RMN: o modelo de camadas, o spin nuclear e os momentos eletromagnéticos nucleares. 1999. Disponível em: <http:-//www.cce.ufes.br/jair/rmnpg1/Nucleos_Atomicos_RMN_JCCFreitas_TJBonagamba-.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2014.

10 SLICHTER, C. *Principles of magnetic resonance*. 3rd. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 655 p.

11 ABRAGAM, A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1961. 599 p.

12 FUKUSHIMA, E.; ROEDER, S. *Experimental pulse NMR*: a nuts and bolts approach. Boulder: Westview Press, 1993. 556 p.

13 TELES, J. *Tomografia de estado quântico via ressonância magnética nuclear através de rotações globais do sistema de spin*. 2007. 170 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

14 BONK, F.; AZEVEDO, E. D.; SARTHOUR, R.; BULNES, J.; FREITAS, J.; GUIMARÃES, A.; OLIVEIRA, I.; BONAGAMBA, T. Quantum logical operations for spin 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomogaphy. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, p. 226–234, 2005.

15 KAMPERMANN, H.; VEEMAN, W. Quantum computing using quadrupolar spins in solid state NMR quantum information processing. *Quantum Information Processing*, v. 1, p. 327–344, 2002.

16 LONG, G.; YAN, H.; SUN, Y. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. *Journal of Optics B* – quantum semiclassical optics, v. 3, p. 376–381, 2001.

17 TELES, J.; AZEVEDO, E. D.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R.; OLIVEIRA, I. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 1545061–1545068, 2007.

18 BONK, F.; SARTHOUR, R.; AZEVEDO, E. D.; BULNES, J.; MANTOVANI, G.; FREITAS, J.; BONAGAMBA, T.; GUIMARÃES, A.; OLIVEIRA, I. Quantum state tomography for quadrupole nuclei and its applications on a two-qubit system. *Physical Review A*, v. 69, p. 042322–042331, 2004.

19 BRASIL, C. *Tomografia de estados quânticos em sistemas de 3 q-bits:* uma ferramenta da ressonância magnética nuclear para aplicações em computação quântica. 2008. 295 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

20 REICHERT, D.; HEMPEL, G. Receiver imperfections and cyclops: an alternative description. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 14., n. 2, p. 130–139, 2002.

21 VARSHALOVICH, D.; MOSKALEV, A.; KHERSONSKII, V. *Quantum theory of angular momentum*: irreducible tensors, spherical harmonics, vector coupling coefficients, 3nj symbols. Singapore: World Scientific, 1988. 514 p.

22 ARAUJO-FERREIRA, A. G.; BRASIL, C. A.; SOARES-PINTO, D. O.; DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; TELES, J. Quantum state tomography and quantum logical operations in a three qubits NMR quadrupolar system. *International Journal of Quantum Information*, v. 10, n. 02, p. 1250016, 2012. Disponível em: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0219749912500165>. Acesso em: 10 mar. 2014.

23 BALTISBERGER, J. H.; WALDER, B. J.; KEELER, E. G.; KASEMAN, D. C.; SANDERS, K. J.; GRANDINETTI, P. J. Communication: Phase incremented echo train acquisition in NMR spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 21, 2012. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/136/21/10.1063/1-.4728105>. Acesso em: 10 mar. 2014.

24 SCHRÖDINGER, E. Der stetige übergang von der mikro- zur makromechanik. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 28, p. 664–666, 1926. Disponível em: <http://dx.doi.org/10-.1007/BF01507634>. Acesso em: 10 mar. 2014.

25 GLAUBER, R. J. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, v. 130, p. 2529–2539, 1963. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.2529>. Acesso em: 10 mar. 2014.

26 ARECCHI, F. T.; COURTENS, E.; GILMORE, R.; THOMAS, H. Atomic coherent states in quantum optics. *Physical Review A*, v. 6, p. 2211–2237, 1972. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.6.2211>. Acesso em: 10 mar. 2014.

27 AUCCAISE, R. *Estudo de processos quânticos através da ressonância magnética nuclear em sistemas quadrupolares.* 2008. 212 p. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.

28 MILBURN, G. J.; CORNEY, J.; WRIGHT, E. M.; WALLS, D. F. Quantum dynamics of an atomic Bose-Einstein condensate in a double-well potential. *Physical Review A*,

v. 55, p. 4318–4324, 1997. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA-.55.4318>. Acesso em: 10 mar. 2014.

29 RAGHAVAN, S.; PU, H.; MEYSTRE, P.; BIGELOW, N. Generation of arbitrary dicke states in spinor Bose-Einstein condensates. *Optics Communications*, v. 188, n. 1-4, p. 149 – 154, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii-/S0030401800011639>. Acesso em: 10 mar. 2014.

30 ARECCHI, F.; COURTENS, E.; GILMORE, R.; THOMAS, H. Atomic coherent states in quantum optics. *Physical Review A*, v. 6, p. 2211–2237, 1972. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.55.4318>. Acesso em: 10 mar. 2014.

31 KITAGAWA, M.; UEDA, M. Squeezed spin states. *Physical Review A*, v. 47, p. 5138–5143, 1993. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.5138>. Acesso em: 10 mar. 2014.

32 JIN, G.-R.; KIM, S. W. Spin squeezing and maximal-squeezing time. *Physical Review A*, v. 76, p. 043621, 2007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA-.76.043621>. Acesso em: 10 mar. 2014.

33 JIN, G.-R.; KIM, S. W. Storage of spin squeezing in a two-component Bose-Einstein condensate. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 170405, 2007. Disponível em: <http:/-/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.170405>. Acesso em: 10 mar. 2014.

34 FORTUNATO, E. M.; PRAVIA, M. A.; BOULANT, N.; TEKLEMARIAM, G.; HAVEL, T. F.; CORY, D. G. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 17, p. 7599–7606, 2002. Disponível em: <http://scitation.aip.org-/content/aip/journal/jcp/116/17/10.1063/1.1465412>. Acesso em: 10 mar. 2014.

35 NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965. Disponível em: <http://comjnl.oxfordjournals-.org/content/7/4/308.abstract>. Acesso em: 10 mar. 2014.

36 HALD, J.; SØRENSEN, J. L.; SCHORI, C.; POLZIK, E. S. Spin squeezed atoms: a macroscopic entangled ensemble created by light. *Physical Review Letters*, v. 83, p. 1319–1322, 1999. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.1319>. Acesso em: 10 mar. 2014.

37 CHAUDHURY, S.; MERKEL, S.; HERR, T.; SILBERFARB, A.; DEUTSCH, I. H.; JESSEN, P. S. Quantum control of the hyperfine spin of a Cs atom ensemble. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 163002, 2007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103-/PhysRevLett.99.163002>. Acesso em: 10 mar. 2014.

38 JO, G.-B.; SHIN, Y.; WILL, S.; PASQUINI, T. A.; SABA, M.; KETTERLE, W.; PRITCHARD, D. E.; VENGALATTORE, M.; PRENTISS, M. Long phase coherence time and number squeezing of two Bose-Einstein condensates on an atom chip. *Physical Review Letters*, v. 98, p. 030407, 2007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103-/PhysRevLett.98.030407>. Acesso em: 10 mar. 2014.

39 SEBBY-STRABLEY, J.; BROWN, B. L.; ANDERLINI, M.; LEE, P. J.; PHILLIPS, W. D.; PORTO, J. V.; JOHNSON, P. R. Preparing and probing atomic number states with an atom interferometer. *Physical Review Letters*, v. 98, p. 200405, 2007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.200405>. Acesso em: 10 mar. 2014.

40 FERNHOLZ, T.; KRAUTER, H.; JENSEN, K.; SHERSON, J. F.; SØRENSEN, A. S.; POLZIK, E. S. Spin squeezing of atomic ensembles via nuclear-electronic spin entanglement. *Physical Review Letters*, v. 101, p. 073601, 2008. Disponível em: <http:/-/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.073601>. Acesso em: 10 mar. 2014.

41 TAKANO, T.; FUYAMA, M.; NAMIKI, R.; TAKAHASHI, Y. Spin squeezing of a cold atomic ensemble with the nuclear spin of one-half. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 033601, 2009. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102-.033601>. Acesso em: 10 mar. 2014.

42 ESTÈVE, J.; GROSS, C.; WELLER, A.; GIOVANAZZI, S.; OBERTHALER, M. K. Squeezing and entanglement in a Bose-Einstein condensate. *Nature*, v. 455, p. 1216–1219, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07332>. Acesso em: 10 mar. 2014.

43 GROSS, C.; ZIBOLD, T.; NICKLAS, E.; ESTÈVE, J.; OBERTHALER, M. K. Nonlinear atom interferometer surpasses classical precision limit. *Nature*, v. 464, p. 1165–1169, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08919>. Acesso em: 10 mar. 2014.

44 RIEDEL, M. F.; BÖHI, P.; LI, Y.; HÄNSCH, T. W.; SINATRA, A.; TREUTLEIN, P. Atom-chip-based generation of entanglement for quantum metrology. *Nature*, v. 464, p. 1170–1173, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08988>. Acesso em: 10 mar. 2014.

45 SORENSEN, A.; DUAN, L.-M.; CIRAC, J. I.; ZOLLER, P. Many-particle entanglement with Bose-Einstein condensates. *Nature*, v. 409, p. 63–66, 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/35051038>. Acesso em: 10 mar. 2014.

46 LAW, C. K.; NG, H. T.; LEUNG, P. T. Coherent control of spin squeezing. *Physical Review A*, v. 63, p. 055601, 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.63.055601>. Acesso em: 10 mar. 2014.

47 GERVING, C.; HOANG, T.; LAND, B.; ANQUEZ, M.; HAMLEY, C.; CHAPMAN, M. Non-equilibrium dynamics of an unstable quantum pendulum explored in a spin-1 Bose-Einstein condensate. *Nature Communications*, v. 3, n. 1169, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2179>. Acesso em: 10 mar. 2014.

48 RAMOS, E. R. F.; SANZ, L.; YUKALOV, V. I.; BAGNATO, V. S. Order parameter for the dynamical phase transition in Bose-Einstein condensates with topological modes. *Physical Review A*, v. 76, p. 033608, 2007. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.76.033608>. Acesso em: 10 mar. 2014.

49 SHCHESNOVICH, V. S.; KONOTOP, V. V. Quantum switching at a mean-field instability of a Bose-Einstein condensate in an optical lattice. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 055702, 2009. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.055702>. Acesso em: 10 mar. 2014.

50 JULIÁ-DÍAZ, B.; DAGNINO, D.; LEWENSTEIN, M.; MARTORELL, J.; POLLS, A. Macroscopic self-trapping in Bose-Einstein condensates: Analysis of a dynamical quantum phase transition. *Physical Review A*, v. 81, p. 023615, 2010. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.81.023615>. Acesso em: 10 mar. 2014.

51 JULIÁ-DÍAZ, B.; MARTORELL, J.; POLLS, A. Bose-Einstein condensates on slightly asymmetric double-well potentials. *Physical Review A*, v. 81, p. 063625, 2010. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.81.063625>. Acesso em: 10 mar. 2014.

52 RUBENI, D.; FOERSTER, A.; MATTEI, E.; RODITI, I. Quantum phase transitions in Bose-Einstein condensates from a Bethe ansatz perspective. *Nuclear Physics B*, v. 856, n. 3, p. 698 – 715, 2012. ISSN 0550-3213. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0550321311006729>. Acesso em: 10 mar. 2014.

53 SMERZI, A.; FANTONI, S.; GIOVANAZZI, S.; SHENOY, S. R. Quantum coherent atomic tunneling between two trapped Bose-Einstein condensates. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 4950–4953, 1997. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.4950>. Acesso em: 10 mar. 2014.

54 RAGHAVAN, S.; SMERZI, A.; FANTONI, S.; SHENOY, S. R. Coherent oscillations between two weakly coupled Bose-Einstein condensates: Josephson effects, π oscillations, and macroscopic quantum self-trapping. *Physical Review A*, v. 59, p. 620–633, 1999. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.59.620>. Acesso em: 10 mar. 2014.

55 GRASS, T.; JULIÁ-DÍAZ, B.; KUS, M.; LEWENSTEIN, M. Quantum chaos in SU(3) models with trapped ions. *Physical Review Letters*, v. 111, p. 090404, 2013. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.090404>. Acesso em: 10 mar. 2014.