UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ARTHUR GUSTAVO DE ARAÚJO FERREIRA

**Utilização de pulsos de radiofrequência fortemente
modulados no processamento de informação quântica
via ressonância magnética nuclear**

SÃO CARLOS

2009

ARTHUR GUSTAVO DE ARAÚJO FERREIRA

**Utilização de pulsos de radiofrequência fortemente
modulados no processamento de informação quântica
via ressonância magnética nuclear**

*Dissertação 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 Mestre em ciências*

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de
Azevedo

SÃO CARLOS

2009

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 IFSC/USP

Ferreira, Arthur Gustavo de Araújo.

Utilização de pulsos de radiofrequência fortemente modulado no processamento de informação quântica via ressonância magnética nuclear./ Arthur Gustavo de Araújo Ferreira; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo.-- São Carlos, 2009.

132 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Informação quântica. 2. Modulação de pulsos em RMN. 3. Algoritmo quântico. I. Título.

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400 - CEP 13566-590
Caixa Postal 369 - CEP 13560-970
São Carlos - SP - Brasil

FOLHA DE APROVAÇÃO

Arthur Gustavo de Araujo Ferreira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado em: 13/03/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Salomon Sylvain Mizrahi

Instituição: UFSCar

Assinatura

Prof. Dr. Roberto Silva Sarthour Júnior

Instituição: CBPF

Assinatura

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, o professor Eduardo Ribeiro de Azevedo, que dedicou boa parte de sua apertada agenda para me guiar durante o mestrado e me ajudar com os mais diversos problemas que surgiram no percurso. A sua competência e dedicação ao trabalho são fontes de inspiração.

Agradeço muito também ao professor Tito José Bonagamba, que mesmo não estando envolvido diretamente no projeto, estava sempre presente para qualquer discussão e troca de idéias.

Não posso deixar de agradecer aos meus pais, Brivaldo Ferreira da Silva e Maria Thereza de Araújo, pela sua compreensão e apoio durante todo o mestrado e graduação. Apesar de nos encontrarmos pouco, o carinho de vocês a distância é fundamental. A educação que vocês me deram foi sem dúvida exemplar e a reação aos meus questionamentos filosóficos de infância foi certamente o que me estimulou a tentar ir mais longe no mundo da ciência. Faço também um agradecimento especial a todos meus familiares, que são numerosos demais para citar um por um, mas que não esqueço de um sequer.

Devo lembrar também dos meus amigos que, de uma forma ou de outra, ajudaram neste trabalho. É difícil citar o nome de todos, pois são muitos que estiveram presentes. Como contribuição mais direta ou mais recente, posso citar o Ângelo, Caio, Nelson, Victória, Brasil, Teles, PH, Márcio, Oigres, Ruben, Marcel e Gregório, não necessariamente em ordem de importância. Esses são os que tive mais contato ultimamente, ou por vontade ou por obrigações sociais como aniversários e encontros acidentais nos corredores do instituto.

Durante o mestrado, também tive que dividir meu tempo com muitas figuras marcantes como Eric, João Vitor, Alessandro, Morgado, Gu, Bob, Júlia, Aline, Presidente, Gabriel, Amanda, Cora, Paulinho, Luís, Jorge e outros que infelizmente vou acabar não citando.

Há também os amigos que não vi ou vi muito pouco durante o mestrado porém que considero muito. Basicamente, são os amigos que deixei em Curitiba. Fernanda, Regiane, Thiago, Grace, Carol, José, Nelson, Jú e muitos outros que vou lembrar depois. Há o

caso especial da Tea, cuja amizade desabrochou após nos separarmos por milhares de quilômetros, e que é mesmo assim bem presente.

É impossível também não citar os serviços de biblioteca e pós-graduação do instituto. Não apenas prestam um serviço exemplar, mas vão muito além disso, sendo extremamente simpáticos e atenciosos e fazendo o possível e o impossível para fazer o melhor para os alunos.

Finalmente agradeço ao Instituto de Física de São Carlos pela bolsa concedida e estrutura fornecida que permitiu a realização do trabalho.

Resumo

Nesta dissertação apresentamos um trabalho de desenvolvimento e utilização de pulsos de radiofrequência modulados simultaneamente em frequência, amplitude e fase (pulsos fortemente modulados, SMP, do inglês *Strongly Modulated Pulses*) para criar estados iniciais e executar operações unitárias que servem como blocos básicos para processamento da informação quântica utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As implementações experimentais foram realizadas em um sistema de 3 q-bits constituído por spins nucleares de Césio 133 (spin nuclear $7/2$) em uma amostra de cristal líquido em fase nemática. Os pulsos SMP's foram construídos teoricamente utilizando um programa especialmente desenvolvido para esse fim, sendo o mesmo baseado no processo de otimização numérica Simplex Nelder-Mead. Através deste programa, os pulsos SMP foram otimizados de modo a executarem as operações lógicas desejadas com durações consideravelmente menores que aquelas realizadas usando o procedimento usual de RMN, ou seja, seqüências de pulsos e evoluções livres. Isso tem a vantagem de reduzir os efeitos de descoerência decorrentes da relaxação do sistema. Os conceitos teóricos envolvidos na criação dos SMP's são apresentados e as principais dificuldades (experimentais e teóricas) que podem surgir devido ao uso desses procedimentos são discutidas. Como exemplos de aplicação, foram produzidos os estados pseudo-puros usados como estados iniciais de operações lógicas em RMN, bem como operações lógicas que foram posteriormente aplicadas aos mesmos. Utilizando os SMP's também foi possível realizar experimentalmente os algoritmos quânticos de Grover e Deutsch-Jozsa para 3 q-bits. A fidelidade das implementações experimentais foi determinada utilizando matrizes densidade experimentais obtidas utilizando um método de tomografia de estado quântico previamente desenvolvido.

Palavras-chave: *Informação quântica. Modulação de Pulsos em RMN. Algoritmo quântico.*

Abstract

This dissertation presents the development and use of radiofrequency pulses simultaneously modulated in frequency, amplitude and phase (Strongly Modulated Pulses, SMP) for creating initial states and executing logical operations used as building blocks for Quantum Information Processing via Nuclear Magnetic Resonance (NMR-QIP). The experimental implementations were carried out in a 3 qubits system accomplished by Cesium 133 nuclei (nuclear spin $7/2$) in a nematic liquid crystal. The SMP pulses were theoretically constructed using a home made computer program, which is based in the Simplex Nelder-Mead optimization procedure. Using this program, the SMP were optimized to the desired quantum logical operation with shorter durations than those achieved with conventional sequence of pulses and free evolutions as used in most NMR applications. This has the advantage of reducing decoherence effects that may appear as a results of the system relaxation. The main theoretical concepts are discussed together with the main experimental difficulties found in the SMP optimizations and executions. As application examples, the pseudo-pure state used as input for NMR-QIP and a 3 qubit logical gate were obtained. Besides, using the SMP's, the Grover and Deutsch-Jozsa quantum algorithms were experimentally executed. The experimental performance of the implementations was evaluated by a fidelity parameter calculated from the output density matrix, which were obtained using a quantum state tomography method previously developed.

Keywords: *Quantum information, NMR Pulse modulation, Quantum algorithm*

Lista de Figuras

Figura 1 .	Representação das portas lógicas AND e NOT e respectivas tabelas verdade e um circuito de soma módulo dois montado com essas portas.	26
Figura 2 .	Estado de superposição inicial do algoritmo de Grover com $N=8$	47
Figura 3 .	Estado obtido durante a execução do algoritmo de Grover após a reflexão sobre $ b\rangle$	47
Figura 4 .	Estado após a rotação em torno de $ \psi_o\rangle$, completando um operador de Grover	48
Figura 5 .	Estado obtido após a aplicação de dois operadores de Grover para $N=8$	49
Figura 6 .	Representação da indexação lógica para os níveis de spin nuclear com $I = 1/2$ e $I = 3/2$.	56
Figura 7 .	Níveis de energia e transições de <i>single quantum</i> para dois spin $1/2$ acoplados.	64
Figura 8 .	Linhas espectrais típicas de um núcleo quadrupolar de spin $7/2$ sob a ação de um gradiente de campo elétrico.	75
Figura 9 .	Matriz densidade de desvio do estado de equilíbrio para o spin $7/2$ obtida pelo método de TEQ.	81
Figura 10 .	Representação gráfica dos passos do algoritmo na busca em um espaço bidimensional. A representa o melhor vértice, B o intermediário e C o pior.	91
Figura 11 .	Espectro de equilíbrio simulado de um núcleo quadrupolar com $I=7/2$.	92
Figura 12 .	Espectro da coerência zero do estado $ 000\rangle$	92
Figura 13 .	Espectro da coerência zero do estado $ 001\rangle$	93

Figura 14 . Espectro da coerência zero do estado $ 011\rangle$	93
Figura 15 . Espectro da coerência zero do estado $ 000\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.	94
Figura 16 . Espectro da coerência zero do estado $ 001\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.	95
Figura 17 . Espectro da coerência zero do estado $ 011\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.	95
Figura 18 . Espectro da coerência zero do estado $ 000\rangle$ com descalibração de apenas 2% da amplitude do SMP.	96
Figura 19 . Espectros obtidos após aplicação dos pulsos de tomografia com descalibração de 2% da amplitude do SMP.	96
Figura 20 . Espectros obtidos após aplicação dos pulsos de tomografia com descalibração de 10% da amplitude do SMP.	97
Figura 21 . Algumas das fases de um cristal líquido liotrópico. A)fase cilíndrica empacotada hexagonalmente anisotrópica; B)fase micelar isotrópica; C)fase vesicular isotrópica; D)fase lamelar isotrópica.	103
Figura 22 . Representação da molécula do pentadecafluorooctanoato de cézio . . .	103
Figura 23 . Simulação do espectro de equilíbrio.	105
Figura 24 . A) Orientação de em um momento de quadrupolo elétrico em relação ao campo magnético; B,C,D,E) Representação de distribuição de orientações das micelas na presença de campo magnético (B e D) e na ausência de campo (C e E) em que não há direcionamento preferencial. campo magnético externo	105
Figura 25 . Ilustração das dimensões do porta amostras e da bobina de RF utilizado nos experimentos. Figura adaptada da referência (35) . . .	107
Figura 26 . Figura das linhas espectrais de um sistema quadrupolar com $I=7/2$ conforme se varia o parâmetro ω_1 no limite $\omega_1 \gg \omega_q$	110
Figura 27 . Figura das linhas espectrais de um sistema quadrupolar com $I=7/2$ conforme se varia o parâmetro ω_1 no limite $\omega_1 \ll \omega_q$	111

Figura 28 . Espectro da linha central de um sistema quadripolar com $I=7/2$ em vários intervalos de tempo durante a aplicação de um pulso seletivo.	112
Figura 29 . Tela básica do programa VNMR.	113
Figura 30 . Resultado da tomografia do estado obtido após uma rotação em torno do eixo y realizada com SMP e ao lado o resultado da tomo- grafia do estado obtido após aplicação de um pulso hard $\pi/2$	116
Figura 31 . Matrizes densidade experimentais e simuladas correspondentes aos estado da base computacional	117
Figura 32 . Matrizes densidade experimentais dos estados da base computa- cional obtidos antes e depois da aplicação da porta Toffoli com alvo nos diferentes q-bits.	120
Figura 33 . Matrizes densidade experimentais obtidas após a aplicação do algo- ritmo de Deutsch para o caso de uma função constante e balanceada em que os resultados finais devem corresponder aos estados $ 001\rangle$ e $ 011\rangle$ respectivamente	121
Figura 34 . Matrizes densidade experimentais obtidas após a aplicação do algo- ritmo de Grover para busca dos estados $ 011\rangle$ e $ 100\rangle$	122

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	SMP da rotação em torno do eixo x	115
Tabela 2 -	Fidelidades dos estados da base computacional produzidos	118
Tabela 3 -	Fidelidades das aplicações das portas Toffoli sobre os estados da base computacional.	120
Tabela 4 -	Fidelidades dos resultados obtidos após a aplicação do algoritmo de Deutsch-Jozsa	122
Tabela 5 -	Fidelidade dos estados obtidos após a aplicação do algoritmo de Grover	123

Sumário

1	Introdução	19
2	Processamento da informação quântica	25
2.1	Conceitos básicos de mecânica quântica	27
2.1.1	Estados e operadores	27
2.1.2	Operador densidade	30
2.1.3	Estados puros e misturas estatísticas	31
2.2	Processamento da informação quântica	34
2.2.1	Q-bits, os bits quânticos	34
2.2.2	Etapas de implementação	35
2.2.3	Portas lógicas	36
2.2.4	Tomografia do estado quântico	39
2.2.5	Algoritmos quânticos	40
2.2.5.1	Algoritmo de Deutsch-Jozsa	41
2.2.5.2	Algoritmo de busca de Grover	44
2.3	Considerações finais	50
3	Processamento da informação quântica via RMN	51
3.1	Propriedades fundamentais do núcleo atômico para os experimentos de RMN	51
3.2	Interação do momento magnético nuclear com campos magnéticos estáticos	54
3.3	O estado de equilíbrio térmico em RMN	56
3.4	Interações que envolvem spin nuclear	60

3.4.1	Deslocamento químico	60
3.4.2	Interação dipolar direta	62
3.4.3	Interação dipolar indireta	65
3.4.4	Interação quadrupolar	65
3.5	Interação com um campo de rádio-freqüência	69
3.5.1	Descrição semi-clássica da interação de RF	69
3.5.2	Tratamento quântico do pulso de RF	71
3.6	Criação de estados pseudo-puros em RMN	76
3.7	Tomografia do estado quântico (TEQ)	78
3.8	Considerações finais	81
4	Pulsos fortemente modulados	83
4.1	Idéia geral do método	84
4.2	Fidelidade	84
4.3	Otimização do pulso	88
4.3.1	Simplex	90
4.4	Simulação do espectro	91
4.4.1	Erros de discretização dos parâmetros	94
4.4.2	Efeito da Interação Quadrupolar	95
4.5	Considerações finais	97
5	Resultados experimentais	99
5.1	Sistema físico	99
5.1.1	Características gerais de um cristal líquido	101
5.1.2	Preparação e características da amostra utilizada nos experimentos	102
5.1.3	Características do espectro de RMN do cristal líquido de CsPFO	104
5.2	Aspectos experimentais	106

5.2.1	Descrição básica do aparato experimental	106
5.2.2	Calibração dos pulsos	107
5.2.3	Preparação dos experimentos envolvendo pulsos fortemente modulados . . .	110
5.2.4	Resultados experimentais	114
5.2.4.1	Implementação de rotações usando pulsos SMP	114
5.2.4.2	Implementação dos estados da base computacional usando pulsos SMP . .	116
5.2.4.3	Implementação de portas lógicas usando pulsos SMP	119
5.2.4.4	Algoritmo de Deutsch-Jozsa	121
5.2.4.5	Algoritmo de Grover	122
5.3	Considerações finais	123
6	Conclusões e perspectivas	125
	Referências	127

1 *Introdução*

O desenvolvimento dos computadores envolveu grandes avanços tecnológicos que permitiram o seu constante aumento de desempenho. Desde sua origem, quando operavam com válvulas, as máquinas têm se desenvolvido e se tornado cada vez menores. Isso pode dar a impressão de que se chegará a um ponto em que efeitos menos intuitivos do comportamento quântico das partículas microscópicas, responsáveis pelo processamento da informação, não poderão ser desprezados. Nesse contexto, surgiu uma nova área de pesquisa que ficou conhecida como computação e informação quântica.

Historicamente o surgimento dessa área pode ser atribuído ao trabalho publicado em 1980 por Paul Benioff (1), inspirado pelo trabalho de Charles Bennett de 1973 (2). A publicação de Benioff tratava da possibilidade de realizar computação com lógica reversível, onde ele mostrou pela primeira vez que transformações unitárias executadas por sistemas quânticos poderiam implementar operações lógicas. Outra contribuição fundamental foi a de Richard Feynman (3) ao mostrar o quão difícil seria fazer uma simulação completa de um sistema quântico usando um sistema de processamento clássico. Para Feynman seria necessário que o próprio computador utilizasse os princípios da mecânica quântica para que as simulações fossem feitas com eficiência.

Em 1985, o trabalho realizado por David Deutsch (4) alcançou grande repercussão, pois mostrava que a utilização de propriedades de sistemas quânticos, como a superposição de estados, poderia ser usada para agilizar o processamento computacional. O algoritmo desenvolvido por Deutsch ficou conhecido como o algoritmo de Deutsch e o princípio nele empregado, como paralelismo quântico. Até então a computação quântica, apesar de ter

motivado vários estudos sobre princípios da mecânica quântica ainda não muito explorados até aquele momento, parecia não ter uma aplicação prática. Esse conceito mudou em 1994 quando Peter Shor publicou um trabalho (5) no qual descrevia um algoritmo quântico capaz de fatorar grandes números em tempo polinomial. Os algoritmos clássicos conhecidos até então empregavam um tempo de fatoração exponencial, sendo que o algoritmo de Shor era muito mais rápido portanto. Outro algoritmo quântico importante foi proposto em 1997 por Lov Grover (47). Em seu trabalho ele mostrou como usar propriedades de sistemas quânticos para realizar buscas em listas desordenadas com um ganho quadrático em relação aos algoritmos clássicos.

Paralelamente ao desenvolvimento dos algoritmos quânticos, os físicos experimentais iniciaram uma incessante busca por sistemas físicos que pudessem implementá-los. Neste contexto sistemas como armadilha de íons (6), junções supercondutoras (7), pontos quânticos em semicondutores (8), sistemas de fótons (9) e ressonância magnética nuclear (RMN) (10, 11) despontaram como possíveis candidatos. A possibilidade de se usar RMN em um processamento da informação quântica surgiu com a "invenção" dos chamados estados puros efetivos ou estados pseudo-puros. Esse tipo de estado, cuja evolução sob a ação de operações unitárias é idêntica a de estados puros, foi proposto pela primeira vez por Chuang e Gershenfeld (12) e independentemente por Cory, Famy e Havel (13). A grande importância do estado pseudo-puro para RMN se deve ao fato que, embora a técnica possa implementar operações unitárias de maneira muito controlada utilizando os pulsos de RF, o estado de equilíbrio do sistema é uma mistura estatística onde as implementações de operações lógicas quânticas são bastante ambíguas (14).

Após o aparecimento dos estados pseudo-puros, a RMN se tornou rapidamente uma excelente bancada de testes para várias implementações envolvendo operações quânticas. Várias operações quânticas incluindo portas lógicas, os algoritmos de Deutsch (15), Grover (11) e Shor (16), além da demonstração de fenômenos inerentes à mecânica quântica como teleporte (17), foram implementados utilizando RMN ainda nos anos 90. Em 1999 a aplicação de RMN em computação e informação quântica foi seriamente abal-

ada pelo trabalho publicado por Braunstein et al. (18). Eles apresentaram uma prova matemática de que para sistemas com menos de doze q-bits, as matrizes densidade de RMN que representavam os estados pseudo-puros, podiam sempre ser fatoradas como estados produto. Experimentos reportados até aquele momento utilizavam menos que doze q-bits. Em outras palavras, isso mostrava que nas implementações de RMN em estado líquido não era possível haver emaranhamento verdadeiro, o que era tido até então como condição suficiente para ganho exponencial em velocidade de processamento.

Em outro trabalho seminal feito por Linden e Popesco (19) em 2001, foi mostrado que emaranhamento é uma condição necessária mas não suficiente para ganho exponencial em velocidade de processamento em um computador quântico. É também necessário que o ruído esteja abaixo de um certo limite, que no caso de RMN se trata do ruído branco do próprio sistema. Linden e Popesco também mostraram que a amplitude do sinal de RMN decai com $\frac{1}{2^n}$, onde n é o número de q-bits, o que impossibilitaria o uso de RMN em estado líquido em temperatura ambiente em computação de larga escala. No entanto, o próprio título do trabalho de Linden e Popesco "Good dynamics versus bad kinematics: is entanglement needed for quantum computation?", sugere que as operações lógicas, implementadas pelos pulsos de rádio-freqüência em RMN, são de fato legítimas ("Good dynamics"), estando os problemas levantados, nas características do sistema utilizado ("bad kinematics").

Essas considerações levaram ao surgimento de duas vertentes na área de processamento de informação quântica via RMN. Uma formada por pesquisadores que buscam sistemas alternativos de RMN onde os problemas levantados anteriormente não existem e a outra, formada por pesquisadores que continuam trabalhando com RMN convencional, mas cujo propósito é desenvolver procedimentos que possam ser tanto utilizados nos sistemas alternativos de RMN que possam vir a ser desenvolvidos, quanto adaptados para outras técnicas. Neste sentido existem vários exemplos de adaptações de procedimentos desenvolvidos através de RMN para outras técnicas e também surgiram várias formas alternativas tanto para produzir estados de RMN com alta pureza (20) como para detectar

um número reduzido de spins nucleares utilizando microscopia de força de ressonância magnética (MRFM) (21), além de detecção elétrica (22) e óptica (23).

A maioria das implementações de RMN foi desenvolvida utilizando núcleos de spin $1/2$ acoplados em solução, no entanto existem também exemplos de aplicação que utilizam núcleos de spin $1/2$ acoplados em sólidos cristalinos, e núcleos quadrupolares ($I > 1/2$), isolados tanto em cristais sólidos como em cristais líquidos. Devido a facilidade de implementação, os sistemas de núcleos quadrupolares em cristais líquidos foram também bastante utilizados, o que inclui a criação de estados pseudo-puros (24), implementação de operações lógicas básicas (25, 26) e algoritmos quânticos (27, 28, 29), estudos da relaxação dos estados pseudo-puros (30, 31), além do desenvolvimento de métodos para realização de tomografia de estado quântico (32, 34, 33). De fato, o uso de núcleos quadrupolares em CQ e IQ ganhou força recentemente, quando dois trabalhos experimentais demonstram a possibilidade de se detectar o sinal de RMN de um sistema nanoscópico de GaAs, ou seja constituído por dois núcleos com spin $3/2$.

Os trabalhos sobre processamento de informação quântica via RMN se iniciaram no grupo de RMN do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) através de uma parceria com os grupos de Magnetismo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e do departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (DF-UFES). Nesses trabalhos, optou-se por utilizar núcleos quadrupolares pois somente este tipo de sistema podia ser implementado devido as características técnicas do espectrômetro disponível (por ser dedicado ao estudos de sólidos, o espectrômetro de RMN do IFSC não tem resolução suficiente para realização de experimentos em sistema de spins $1/2$ em solução) . Nos primeiros trabalhos foram realizados estudos sobre a relaxação de estados pseudo-puros (30) utilizando apenas os espectros de RMN obtidos após a preparação dos mesmos. Em seguida foi desenvolvido um método de tomografia da matriz densidade(34) dedicado a sistema de spins $3/2$ utilizando pulsos de RF seletivos e que permitiu a monitoração da execução de operações lógicas realizadas nesses sistemas (26). Esses trabalhos levaram a defesa em 2005, por Fábio Aurélio Bonk, da primeira tese de doutorado na área.

As limitações no processo de tomografia para spins $3/2$ e a dificuldade de adaptação do método para sistemas com spins diferentes de $3/2$, motivaram o estudante João Teles de Carvalho Neto a desenvolver um método de tomografia generalizado, que, embora tenha sido implementado somente em sistema de spins $3/2$, pode ser aplicado a qualquer sistema de spins que utiliza pulsos de RF de curta duração (33). Outra contribuição importante de João Teles, foi a implementação dos pulsos fortemente modulados para sistemas de spin $3/2$, o que permitiu que em 2006 fosse implementado o primeiro algoritmo quântico completo no laboratório (35).

Recentemente, o então estudante de mestrado Carlos Alexandre Brasil, adaptou o método de tomografia desenvolvido para spins $7/2$, realizando a demonstração experimental do mesmo em núcleos de Césio 133 em cristais líquidos (36). Paralelamente a esses trabalhos, outros desenvolvimentos foram feitos por estudantes do CBPF, o que inclui, estudos de emaranhamento em sistemas de RMN (37); desenvolvimento de uma análogo dos testes de desigualdade de Bell para RMN (38); implementação da transformada de Fourier Quântica utilizando RMN (39); descrição da relaxação de estados pseudo-puros e simulação de outros sistemas quântico utilizando RMN.

Este trabalho vem complementar os desenvolvimentos até então realizados, apresentando a utilização de pulsos fortemente modulados no processamento da informação quântica em sistemas de spin $7/2$ (sistemas de 3 q-bits). Essas implementações permitirão a criação de estados pseudo-puros, implementação de portas lógicas de três 3-bits (portas Toffoli) e dos algoritmos quânticos de Deutsch-Jozsa e Grover. Além disso, várias características experimentais e otimizações necessárias para as implementações foram estudadas e otimizadas.

A dissertação é dividida em 6 capítulos, sendo o primeiro, esta introdução. No segundo capítulo é feita uma revisão dos conceitos de mecânica e computação quântica utilizados no trabalho, incluindo uma descrição detalhada dos algoritmos implementados. O terceiro capítulo apresenta uma revisão dos métodos teóricos e experimentais utilizados na técnica de RMN, incluindo aqueles dedicados as implementações em processamento

da informação quântica. No quarto capítulo, os princípios envolvidos na construção de pulsos de radiofrequência numericamente utilizados para realização de operações unitárias e criação de estados pseudo-puros são apresentados. O capítulo 5 apresenta os procedimentos experimentais, as características da amostra e os resultados referentes ao uso dos pulsos desenvolvidos para criação de estados pseudo-puros e execução experimental da porta lógica Toffoli e dos algoritmos de Deutsch-Jozsa e Grover. Finalmente, no capítulo 6, as principais conclusões e perspectivas desse trabalho de mestrado são apresentadas.

2 *Processamento da informação quântica*

Neste capítulo serão discutidos alguns fundamentos gerais do processamento da informação quântica. Iniciaremos a discussão falando dos conceitos básicos de mecânica quântica que são necessários para entender os tópicos que serão abordados nos capítulos seguintes. Em seguida faremos uma breve discussão sobre o conceito de q-bits e como produzi-los, portas lógicas, tomografia do estado quântico e sobre os algoritmos de Deutsch-Jozsa e Grover (40).

Classicamente representamos toda informação utilizando números. Uma base comum para escrever esses números é a base binária (41). Ela possui apenas dois algarismos e por isso é interessante usar essa base de representação, pois podemos associar qualquer sistema físico de dois níveis de energia a um dígito binário. Comumente utilizam-se correntes elétricas em circuitos eletrônicos como sistema de dois níveis. Assim, ausência de corrente representa o algarismo 0 e a presença o algarismo 1. Denominamos esses algarismos de bits.

Para armazenar informação precisamos de um conjunto de bits, que chamamos de registro (42). Para manipular a informação contida nesse registro, são usados circuitos lógicos com as mais diversas finalidades como realizar operações aritméticas, fazer comparações, ordenar dados, entre outras. Esses circuitos são formados por um conjunto de dispositivos mais simples chamados de portas lógicas. Existe um pequeno conjunto de portas lógicas distintas que é suficiente para construirmos qualquer tipo de operação lógica, as chamadas portas lógicas universais. Cada porta opera em um conjunto de bits

e retorna um valor baseado na sua tabela verdade. Um exemplo simples é um circuito para realizar a adição módulo 2, que está representado na Figura 1.1, juntamente com sua tabela verdade (42).

Figura 1. Representação das portas lógicas AND e NOT e respectivas tabelas verdade e um circuito de soma módulo dois montado com essas portas.

Podemos também usar um sistema quântico de dois níveis de energia para representar um bit (40). Diferentemente do caso do bit clássico, em que os estados 0 e 1 são mutuamente exclusivos, em bits quânticos isso não é necessário. Ele pode estar em um estado que é uma superposição de 0 e 1. O bit quântico, chamado de q-bit, também é operado por portas lógicas que agem sobre o estado de entrada e retornam um determinado estado de saída. Essas portas lógicas podem ser agrupadas adequadamente para realizar um algoritmo quântico, que aproveita as propriedades de superposição do q-bit para realizar operações que seriam em alguns casos inconcebíveis com um sistema clássico (5).

O atual desenvolvimento da computação quântica ainda não permite a construção

de um registro quântico grande o suficiente para torná-la praticável e eficiente frente a computação clássica. O estudo do processamento da informação quântica hoje tenta levar a técnica a um estágio mais avançado e mostrar o grande proveito que pode-se tirar da computação quântica em grande escala.

2.1 Conceitos básicos de mecânica quântica

Serão discutidos nessa seção os fundamentos da mecânica quântica. O conteúdo é baseado no que é encontrado nos livros de mecânica quântica básica (43, 44).

2.1.1 Estados e operadores

Em mecânica quântica o estado de um sistema é descrito por um vetor no espaço de Hilbert. Representamos esse estado por um ket $|\psi\rangle$. Nesse espaço, podemos escolher uma base qualquer e expandir um estado como combinação linear dos estados da base escolhida. Escolhemos em geral uma base ortonormal e escrevemos o estado da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \quad (2.1)$$

Sendo que $|\phi_i\rangle$ são os vetores que expandem a base e c_i são coeficientes complexos que obedecem à relação de normalização:

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (2.2)$$

Esse vetor no espaço de Hilbert pode ter qualquer número de dimensões, dependendo

do sistema a ser representado. Por exemplo, quando temos um sistema com um fóton o seu estado de polarização pode ser representado por um vetor no espaço de Hilbert de dimensão dois:

$$|\psi\rangle = \alpha |\leftrightarrow\rangle + \beta |\updownarrow\rangle \quad (2.3)$$

Sendo que a base de representação escolhida foi aquela formada pelos dois estados ortogonais de polarização horizontal e vertical. α e β obedecem a condição (2.2) e $|\psi\rangle$ é unitário:

$$\langle\psi|\psi\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1, \quad (2.4)$$

Os operadores do espaço de Hilbert transformam vetores desse espaço em outros vetores do mesmo espaço:

$$\mathbf{A} |\psi\rangle = |\phi\rangle, \quad (2.5)$$

Ao auto-estado $|\psi_i\rangle$ de um operador $\mathbf{A}$ corresponde um autovalor a_i , de forma que:

$$\mathbf{A} |\psi_i\rangle = a_i |\psi_i\rangle, \quad (2.6)$$

A todo observável físico corresponde um operador quântico. Os auto-estados de um observável correspondem aos estados que o sistema pode ser encontrado após uma medida de tal observável. Esses auto-estados formam uma base completa em que qualquer estado pode ser representado. Os seus autovalores correspondem aos valores que podem ser obtidos no instrumento de medida. Os autovalores de um auto-estado devem portanto ser todos reais pois correspondem sempre a grandezas físicas reais. Observáveis são representados por operadores hermitianos ou auto-adjuntos, que obedecem à seguinte relação:

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}, \quad (2.7)$$

Um exemplo de operador que representa um observável é o Hamiltoniano, cujos autovalores são as possíveis medidas de energia. É comum considerarmos o valor esperado de um operador, ou o valor médio. Após um grande número de medidas o valor esperado

é da seguinte forma:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i \quad (2.8)$$

Os $|c_i|^2$ são as probabilidades de em uma medida encontrarmos os i -ésimos autovalores a_i e o valor esperado é simplesmente a média ponderada pela probabilidade de cada resultado. Um tipo importante de operador são operadores cujos autovalores são todos em módulo igual a um, independente da base considerada. Um operador desse tipo é chamado unitário, e possui uma característica importante que é a preservação da norma do auto-vetor, de forma que um vetor de estado normalizado continua um vetor de estado normalizado após a aplicação desse tipo de operador.

A forma como o estado do sistema evolui no tempo pode ser obtida da solução da equação de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t\right) |\psi(t=0)\rangle = \mathbf{U}(t) |\psi(t=0)\rangle, \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{U}(t) = \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t\right) \quad (2.10)$$

Podemos então representar a evolução temporal do sistema pelo operador unitário (2.10). A partir das propriedades de um operador unitário:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = 1 \Leftrightarrow \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}, \quad (2.11)$$

e lembrando que o operador hamiltoniano é hermitiano, podemos ver que o operador (2.10) deve obedecer também a seguinte relação:

$$\mathbf{U}(t)^{-1} = \mathbf{U}(-t), \quad (2.12)$$

Portanto a evolução temporal representada por um operador unitário é reversível.

2.1.2 Operador densidade

Havíamos escolhido representar um dado estado de um sistema por um vetor no espaço de Hilbert. Um dado estado da seguinte forma $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle$ pode ser completamente representado por uma matriz com os seguintes termos:

$$\tilde{\rho}_{ij} = \langle \varphi_j | \tilde{\rho} | \varphi_i \rangle = c_i c_j^* \quad (2.13)$$

Essa matriz é chamada de matriz densidade. Seus termos diagonais, em que $i = j$, são chamados populações e representam a probabilidade de medida de cada auto-estado, $|c_i|^2$. Os termos fora da diagonal, $i \neq j$, são chamados coerências e são os termos de interferência entre os diferentes auto-estados. Essa matriz representa de forma completa o estado. Podemos associar ao estado também um operador chamado operador densidade descrito da seguinte forma:

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi| \quad (2.14)$$

Podemos chegar a seguinte relação para o valor médio:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_i \rangle c_i c_j^* \quad (2.15)$$

$$= \sum_{ij} \langle \varphi_j | \mathbf{A} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \rho | \varphi_j \rangle \quad (2.16)$$

$$= \sum_j \langle \varphi_j | \mathbf{A} \rho | \varphi_j \rangle = \text{Tr} \{ \mathbf{A} \rho \} \quad (2.17)$$

Os operadores densidade são sempre hermitianos, positivos e de traço igual a um.

Nessa forma de representação utilizamos para descrever a evolução de um estado a equação de Liouville-von Neumann:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathbf{H}, \rho], \quad (2.18)$$

Que é equivalente a equação de Schrödinger, porém para descrever a evolução dos

operadores densidade. Se o Hamiltoniano $\mathbf{H}$ for independente do tempo a solução geral da equação (2.18) é:

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t\right) \rho(t=0) \exp\left(\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t\right), \quad (2.19)$$

Caso $\mathbf{H}$ fosse dependente do tempo, uma forma de solucionarmos a equação seria considerarmos a evolução como sendo composta por várias pequenas evoluções durante um tempo pequeno suficiente para poder considerar $\mathbf{H}$ constante em cada trecho. Assim teríamos uma evolução da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t) &= \prod_i^N \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}_i}{\hbar}(t_i - t_{i-1})\right) \\ t_0 &= 0 \\ t_N &= t \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dessa forma, com o operador densidade, temos uma representação mais geral dos estados que servirá tanto para tratar de estados puros como de estados mistos, mostrados na seção seguinte, que não podem ser representados apenas por um vetor de estado.

2.1.3 Estados puros e misturas estatísticas

Uma partícula pode ser colocada em um estado quântico bem determinado utilizando algum aparato experimental. Esse estado é um estado puro. Se consideramos um sistema com várias partículas, tendo todas elas sido colocadas em um estado idêntico, o sistema continua sendo puro e pode ser representado pelo mesmo vetor de estado. Já se cada partícula for colocada em um estado ligeiramente diferente das outras, o sistema dado pela soma das partículas não pode ser mais considerado puro, e também não pode mais ser representado por um único vetor de estado. Nesse caso temos uma mistura estatística, chamada também de estado misto. No caso do operador densidade em (2.14), temos um

estado puro. Operadores densidades de estados puros possuem além das propriedades comuns a qualquer operador densidade a seguinte característica:

$$\rho^n = \rho \quad (2.21)$$

Essa propriedade de idepotência pode ser facilmente provada:

$$\begin{aligned} \rho &= |\psi\rangle \langle\psi| \\ \rho^2 &= |\psi\rangle \langle\psi| |\psi\rangle \langle\psi| \\ \rho^n &= |\psi\rangle (\langle\psi| \psi\rangle)^{n-1} \langle\psi| \end{aligned} \quad (2.22)$$

Já para um estado misto, que é dado como uma média de vários estados puros:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{i=1}^N p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \\ \rho^n &= \left(\sum_{i=1}^N p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \right)^n \\ \sum_{i=1}^N p_i &= 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Se $N=2$, por exemplo, teremos:

$$\begin{aligned} \rho &= p_1 |\psi_1\rangle \langle\psi_1| + p_2 |\psi_2\rangle \langle\psi_2| \\ \rho^2 &= p_1^2 |\psi_1\rangle \langle\psi_1| + p_1 p_2 c_{12} |\psi_1\rangle \langle\psi_2| + p_1 p_2 c_{21} |\psi_2\rangle \langle\psi_1| + p_2^2 |\psi_2\rangle \langle\psi_2| \\ c_{12} &= \langle\psi_1 | \psi_2\rangle = c_{21}^* \end{aligned} \quad (2.24)$$

E claramente $\rho \neq \rho^2$. Assim podemos considerar sempre o caso de idepotência como estado puro e os demais como estados mistos. Um estado não é apenas necessariamente puro ou misto, sendo que podemos considerar que existem diferentes graus de pureza. Uma maneira de medir o quão puro é um estado é através da entropia de von Neumann. Ela é definida da seguinte forma:

$$S(\rho) = -K_B \text{Tr}(\rho \log_N(\rho)) \quad (2.25)$$

N é a dimensão do espaço de Hilbert. Um estado que é totalmente puro tem entropia zero. Um estado totalmente misto tem entropia máxima 1. Caso tenhamos um operador da forma:

$$\rho = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Vemos que ela é hermitiana, positiva e de traço igual a um se considerarmos $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Ele é, portanto um operador densidade. Nesse caso, $\rho = \rho^2$ será verdade apenas quando α ou β for 1. Caso esse não seja o caso, $\rho \neq \rho^2$ e o estado é misto e tem também entropia maior que zero. Nesse caso a entropia é máxima quando $|\alpha|^2 = |\beta|^2 = \frac{1}{2}$.

Para deixar clara a diferença entre um estado puro e um misto, consideremos um sistema com dois possíveis auto-estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$. Podemos ter uma dada partícula no estado $|\psi\rangle$ que é uma superposição homogênea de $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$, ou seja:

$$|\psi\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} |\varphi_1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} |\varphi_2\rangle \quad (2.27)$$

Nesse caso o operador densidade do estado escrito na base dos auto-estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ é:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

E esse é um estado puro em que há superposição de dois auto-estados. Porém, podemos ter um caso em que um sistema seja um conjunto de partículas e metade delas está no estado $|\varphi_1\rangle$ e outra metade no estado $|\varphi_2\rangle$. Nesse caso a matriz densidade do sistema é dada pela média da matriz densidade de cada partícula, portanto:

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Que é diferente do caso anterior e não corresponde a um estado puro. Apesar de que em um conjunto de medidas de um observável com auto-estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ obteremos o mesmo valor esperado para os dois casos, os sistemas não se comportam da mesma

maneira. Basta imaginarmos, por exemplo, que cada um dos auto-estados corresponde ao estado de polarização de um fóton.

Se fizermos a medida através de um polarizador perpendicular ao estado puro, veremos que o fóton nunca atravessará o polarizador. Já no caso da mistura estatística, metade dos fótons que estão em $|\varphi_1\rangle$ e metade dos fótons que estão em $|\varphi_2\rangle$ atravessarão, de forma que no total metade dos fótons conseguirão atravessar o polarizador.

2.2 Processamento da informação quântica

2.2.1 Q-bits, os bits quânticos

Classicamente, usamos bits para o armazenamento da informação, codificando toda a informação em forma de números binários mutuamente exclusivos, 0 ou 1. Logo, podemos usar um sistema qualquer de dois níveis bem distintos para codificar 0 e 1 (41), e então toda informação que quisermos. Esses dois níveis distintos podem ser a presença ou ausência de corrente elétrica em um circuito eletrônico. Olhando agora sob o ponto de vista quântico, também podemos ter sistemas com dois níveis quânticos distintos. Por exemplo, a polarização de um fóton ou um spin nuclear em um campo magnético servem para representação de um q-bit (40). Vamos considerar um sistema qualquer com dois auto-estados que chamaremos de e e f . Esse sistema pode, além de estar em qualquer um dos estados 0 ou 1, estar em qualquer superposição dos dois. Qualquer sistema no qual isso ocorra, podemos chamá-lo de q-bit. Dessa forma, para um núcleo de spin meio isolado na presença de um campo magnético intenso temos dois estados correspondentes a orientação da componente z do momento magnético, que são paralela e anti-paralela ao

campo. Podemos então fazer a seguinte associação:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= |0\rangle \\ |\downarrow\rangle &= |1\rangle \end{aligned} \tag{2.30}$$

O estado desse spin estará descrevendo o estado do q-bit associado a ele:

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$$

Além do spin nuclear existem vários outros meio físicos que podem servir para representar um q-bit. Esses podem ser, por exemplo, o estado de polarização de um fóton (9), modos normais de oscilação de íons confinados em uma cavidade (6), elétrons confinados em pontos quânticos (8), entre outros. O sistema de dois níveis apresentado pode representar apenas um q-bit. Somando vários sistemas de um q-bit podemos obter um sistema maior com mais q-bits. Para que possamos realizar portas condicionais, ou seja, que a sua ação dependa do estado de um outro q-bit, é necessário que exista uma interação física entre os q-bits. Isso é imprescindível para a computação quântica uma vez que portas controladas são parte de todos algoritmos quânticos.

2.2.2 Etapas de implementação

Para poder realizar a computação quântica em um sistema físico qualquer, é necessário que nele se possa realizar os seguintes passos (45):

- Preparar os estados iniciais que possam ser associados a um estado lógico univocamente definido;
- Implementar um conjunto de transformações unitárias que possam agir tanto sobre um único q-bit ou sobre qualquer par de q-bits;

- Guardar a informação quântica por tempo suficientemente longo para que se possa implementar um número suficiente de operações lógicas;
- Realizar a leitura do estado do sistema após a implementação das operações lógicas ou algoritmo com alta fidelidade.

Cada sistema físico pode apresentar vantagens ou desvantagens em cada um desses passos. Por exemplo, é desejável que os estados iniciais tenham alto grau de pureza, como encontrado em armadilhas de íons (6). É também necessário que o controle do sistema para implementação das portas seja eficiente, que é o caso da RMN.

2.2.3 Portas lógicas

Uma porta lógica é um circuito básico que opera em um certo número de bits. Em computação quântica, uma porta lógica é um circuito quântico que realiza alguma operação lógica em um certo conjunto de q-bits. Todas as portas lógicas em computação quântica são representadas por operadores unitários e são portanto operações reversíveis. Dessa forma, todo o processamento quântico deve ser um processo reversível. Uma porta lógica pode agir em um ou mais q-bits e a partir de um conjunto mínimo de portas lógicas é possível construir qualquer tipo de porta lógica ou qualquer algoritmo quântico. Um desses conjuntos de portas universais é formada pelas portas Não-Controlado, Hadamard, Fase e T (40):

$$CNOT_A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$HD = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\frac{\pi}{4}) \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

A primeira porta, o Não-Controlado, é a única porta de dois q-bits necessária para construir todo o conjunto de portas lógicas existentes, incluindo portas que agem em mais que dois q-bits. A ação dela em um estado é a seguinte:

$$\begin{aligned} CNOT_A |0\rangle (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) &= |0\rangle (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) \\ CNOT_A |1\rangle (\alpha |0\rangle + \beta |1\rangle) &= |0\rangle (\beta |0\rangle + \alpha |1\rangle) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Ou seja, ela inverte o estado do q-bit alvo, no caso o segundo, se o q-bit de controle, for 1, e não altera o estado caso o controle seja 0. O q-bit de controle permanece sempre inalterado. O índice A indica que o q-bit de controle é o primeiro. Fica claro o porquê da necessidade da interação entre os q-bits. Se não houvesse interação, não seria possível o estado do q-bit de controle determinar a mudança do estado do q-bit alvo. As três portas seguintes são portas de um único q-bit, e a correta combinação dessas três portas, mais a porta CNOT (sendo também escolhido o controle e o alvo de forma adequada) geram qualquer operação unitária para qualquer número de q-bits. É útil saber que existe um número pequeno de operações simples que pode implementar todas as outras operações existentes, pois ao se construir um sistema que possa implementar apenas essas quatro operações, sabe-se que ele será capaz de implementar qualquer operação. Outras operações importantes são a Not, que inverte o estado de um q-bit, e as portas Toffoli, de 3 q-bits, que invertem o estado de um q-bit se o estado dos outros dois q-bits for 1. As matrizes dos operadores que representam essas portas são:

$$X = NOT = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

$$Tofoli_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

$$Tofoli_{13} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$Tofoli_{23} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

A primeira porta é a NOT que inverte o estado de um q-bit, e as outras três portas são também portas de inversão, que no entanto dependem de dois q-bits de controle, indicados pelo índice, e que invertem o estado alvo caso os dois controles sejam um.

2.2.4 Tomografia do estado quântico

O processo de medida de um determinado observável destrói o estado de superposição inicial e leva o sistema a um dos auto estados do observável:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i c_i |\phi_i\rangle \\ \mathbf{A} |\psi\rangle &= a_x |\phi_x\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

O valor obtido na medida, que corresponde ao auto valor a_x , não tem nenhuma relação direta com o coeficiente c_x do estado inicial. Porém se pudermos recriar o mesmo estado inicial e repetir o processo de medida um número grande de vezes, saberemos que a probabilidade com que encontraremos o resultado a_x corresponde a $|c_x|^2$. Assim podemos determinar o módulo quadrado de todos os coeficientes do estado $|\psi\rangle$, ou seja, todos os termos diagonais do operador densidade:

$$\rho = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* & \dots & c_1 c_N^* \\ c_2 c_1^* & |c_2|^2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ c_N c_1^* & & & |c_N|^2 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Isso não é suficiente para descrever o estado do sistema, já que toda a informação de fases relativas entre os termos não é detectada nessa medida. Uma forma de obtermos os termos não diagonais de ρ é aplicando uma operação unitária que leve termos fora da diagonal para a diagonal, de forma que eles possam ser medidos. Essa transformação tem a seguinte forma:

$$\mathbf{U} |\phi_i\rangle = \sum_j u_{ij} |\phi_j\rangle \quad (2.42)$$

Assim, quando aplicada a ρ , resultará em:

$$\begin{aligned}\rho' &= \mathbf{U}\rho\mathbf{U}^\dagger \\ \rho'_{ii} &= \sum_{jk} u_{ji}u_{ki}^*\rho_{jk}\end{aligned}\tag{2.43}$$

Fazendo uma série de medidas do novo sistema, obtemos os termos diagonais que agora dependem de uma soma sobre todos os termos do operador densidade original, diagonais ou não. É necessário que através da determinação dos novos termos diagonais seja possível determinar os termos do operador original através da solução do sistema de equações. Com exceção do caso de um q-bit, o sistema obviamente não é solúvel se usarmos apenas uma transformação. Uma transformação escolhida ao acaso pode gerar termos na nova diagonal que dependem de forma tão complexa dos termos do operador original que o sistema de equações obtido pode ser difícil de resolver ou até insolúvel. No processo de tomografia, deve-se encontrar o conjunto de transformações mais adequado para tornar o sistema solúvel. Essa escolha deve levar em consideração a forma do hamiltoniano do sistema de q-bits e também possíveis limitações experimentais que podem surgir devido ao tipo de sistema utilizado (46).

2.2.5 Algoritmos quânticos

A parte mais interessante do processamento da informação quântica está provavelmente nos tipos de algoritmos que podemos realizar de forma muito mais eficiente que na computação clássica. O ganho computacional que podemos obter ao trabalhar com bits quânticos é um grande atrativo do que se costuma denominar computação quântica. Uma vez que nesta dissertação de mestrado apresentaremos a implementação experimental por RMN de dois algoritmos quânticos consagrados, os algoritmos de Deutsch-Jozsa e o algoritmo de Grover, apresentaremos a seguir a idéia básica dos mesmos.

2.2.5.1 Algoritmo de Deutsch-Jozsa

O algoritmo de Deutsch-Jozsa não possui um equivalente clássico, porém ele ilustra bem a questão do paralelismo quântico, interferência de estados, e a possibilidade de grande ganho computacional da utilização de algoritmos quânticos.

Esse algoritmo é uma generalização do algoritmo de Deutsch, que trata do mesmo problema, porém usando apenas um q-bit. A idéia do algoritmo é a de determinar se uma dada função representada em uma base é constante ou balanceada. A função escolhida é tal que os possíveis resultados sejam apenas 0 ou 1. Sendo ela constante, $f(x) = cte \forall x$. Sendo balanceada $f(x) = 0$ para metade dos valores de x e $f(x) = 1$ para a outra metade dos possíveis valores de entrada. Vamos por simplicidade (e pelo fato de nossa implementação experimental ser para dois q-bits) analisar o algoritmo de Deutsch-Jozsa com dois q-bits de entrada, porém uma generalização para um número n de q-bits é simples de ser feita teoricamente. Nesse caso, os valores de entrada podem ser $x = 0, 1, 2$ ou 3 , que correspondem aos dois q-bits de entrada estarem no estados da base computacional $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ ou $|11\rangle$. Utilizamos $n+1$ q-bits, sendo n o número de q-bits de entrada da função $f(x)$ a ser analisada. Classicamente, se precisássemos resolver esse problema, precisaríamos analisar a função $f(x)$ 3 vezes ($2^{n-1} + 1$) para saber com certeza se estamos lidando com uma função constante ou balanceada. Mostraremos que no caso quântico necessitamos sempre de apenas uma avaliação da função.

Começamos então criando o seguinte estado puro:

$$|\psi\rangle = |001\rangle \quad (2.44)$$

Aqui os dois primeiros q-bits correspondem aos q-bits de entrada e o terceiro é um

q-bit auxiliar. Partindo desse estado, aplicamos uma porta Hadamard em cada q-bit:

$$\mathbf{HD}^{\otimes 3} |\psi\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} (|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) \quad (2.45)$$

Vamos deixar os dois primeiros q-bits juntos, e o terceiro separado:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{4} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) \\ &\text{ou} \\ |\psi\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{4} (|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Agora devemos aplicar no estado uma função oráculo de forma que $\mathbf{O} |x\rangle |y\rangle = |x\rangle |y \oplus f(x)\rangle$, em que o símbolo $\oplus$ representa uma soma módulo 2:

$$\begin{aligned} 0 \oplus 0 &= 0 \\ 0 \oplus 1 &= 1 \\ 1 \oplus 0 &= 1 \\ 1 \oplus 1 &= 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Assim, o nosso estado se torna:

$$|\psi\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(\begin{aligned} &|0\rangle (|f(0)\rangle - |1 \oplus f(0)\rangle) + |1\rangle (|f(1)\rangle - |1 \oplus f(1)\rangle) + \\ &|2\rangle (|f(2)\rangle - |1 \oplus f(2)\rangle) + |3\rangle (|f(3)\rangle - |1 \oplus f(3)\rangle) \end{aligned} \right) \quad (2.48)$$

Desconsiderando agora o terceiro q-bit, vemos que o estado dos dois primeiros q-bits é agora:

$$|\psi\rangle_{12} = \frac{1}{4} ((-1)^{f(0)} |00\rangle + (-1)^{f(1)} |01\rangle + (-1)^{f(2)} |10\rangle + (-1)^{f(3)} |11\rangle) \quad (2.49)$$

Nessa parte devemos analisar com atenção cada possibilidade. Considerando cada

combinação possível, podemos acabar com os seguintes estados:

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle_{12} &= \pm \frac{1}{4}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) = \pm \frac{1}{4}(|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle + |1\rangle) \\
|\psi\rangle_{12} &= \pm \frac{1}{4}(|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle) = \pm \frac{1}{4}(|0\rangle - |1\rangle)(|0\rangle + |1\rangle) \\
|\psi\rangle_{12} &= \pm \frac{1}{4}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) = \pm \frac{1}{4}(|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) \\
|\psi\rangle_{12} &= \pm \frac{1}{4}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) = \pm \frac{1}{4}(|0\rangle - |1\rangle)(|0\rangle - |1\rangle)
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Temos duas possibilidades caso a função seja constante, que corresponde a primeira linha, e temos 6 possibilidades caso a função seja balanceada, que correspondem as 3 últimas linhas. Após a fatoração, no lado direito de cada linha, fica fácil enxergar o efeito que terá a aplicação de uma porta Hadamard a cada um dos q-bits:

$$\begin{aligned}
\pm HD^{\otimes 2} \frac{1}{4}(|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle + |1\rangle) &= \pm |00\rangle \\
\pm HD^{\otimes 2} \frac{1}{4}(|0\rangle - |1\rangle)(|0\rangle + |1\rangle) &= \pm |10\rangle \\
\pm HD^{\otimes 2} \frac{1}{4}(|0\rangle + |1\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) &= \pm |01\rangle \\
\pm HD^{\otimes 2} \frac{1}{4}(|0\rangle - |1\rangle)(|0\rangle - |1\rangle) &= \pm |11\rangle
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Como o caso que corresponde à função constante é apenas o da primeira linha, uma medida do sistema que resulte no estado $|00\rangle$ nos indicará então que a função é constante. Obtendo qualquer outro valor para a medida do estado, a função então é com certeza balanceada.

O interessante desse algoritmo é notar que apenas uma avaliação da função $f(x)$ foi feita. Porém a função recebeu como entrada uma superposição homogênea de valores de entrada, e os resultados da avaliação da função ficaram codificados como uma fase nos estados de entrada. Essa forma de paralelismo é muito interessante e pode-se ver o poder disso caso tivéssemos um numero muito grande de valores de entrada e uma função $f(x)$ de difícil avaliação. Dessa forma, teríamos uma grande economia de tempo ao precisar

analisar apenas uma vez a função. Assim, esse algoritmo demonstra de forma clara a utilização da superposição. O princípio de funcionamento dele é o mesmo que dá base ao algoritmo quântico mais surpreendente de todos, que é o algoritmo de fatoração de Shor. (5) , em que há um ganho de eficiência exponencial comparando com o análogo clássico.

2.2.5.2 Algoritmo de busca de Grover

Quando nos é dada uma lista telefônica e precisamos encontrar o telefone de alguém é uma tarefa bem simples, já que a lista é organizada por ordem alfabética. Já se a lista telefônica não fosse ordenada alfabeticamente, teríamos um grande problema quando precisássemos encontrar algum nome nela, isso porque poderíamos, com um pouco de azar, ter que olhar pela lista toda até encontrar o nome que procuramos.

Em uma lista desordenada desse tipo, podemos calcular e descobrir que a probabilidade de encontrarmos o valor procurado na n -ésima tentativa é sempre $1/N$, sendo N o número de elementos na lista. Calculando, isso nos dá um número médio de tentativas até encontrar o elemento procurado de:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^N n \frac{1}{N} = \frac{N+1}{2} \quad (2.52)$$

Dessa forma teremos que, em média, procurar metade da lista até encontrar o que procuramos.

Vamos agora imaginar um caso quântico semelhante. Temos um espaço de dimensão N ($N = 2^q$, q = número de q -bits) escrito na base dos auto-estados de um determinado observável D com nenhum autovalor degenerado. O sistema é colocado em uma superposição homogênea de todos os auto-estados e alguma informação é codificada em cada um deles. Desejamos agora obter alguma informação que está em algum desses estados. Fazendo uma medida do observável D obteremos o estado que desejamos com uma probabilidade

$1/N$. Isso claramente não é uma probabilidade alta caso tenhamos N grande.

Mostraremos que com certo conjunto de operações unitárias é possível aumentar a probabilidade de encontrarmos o estado procurado até um valor máximo com um número de passos que cresce com $\sqrt{N}$ (47).

Para isso, iniciamos nosso registro quântico contendo a informação que procuramos em uma superposição homogênea de todos os estados. A partir daí devemos executar uma sequência de duas operações por um número de vezes da ordem da raiz de N . A primeira dessas operações é uma que age apenas sobre o estado que procuramos, invertendo sua fase. A segunda é uma operação que age sobre todos os estados, fazendo uma rotação de todos eles sobre o valor médio. Primeiro, escrevemos o estado de superposição homogênea como a combinação de apenas dois estados ortogonais da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} |a\rangle + \sqrt{\frac{N-1}{N}} |b\rangle \quad (2.53)$$

Sendo que $|a\rangle$ é o estado procurado e $|b\rangle$ é a superposição de todos os demais estados da base computacional. Aplicamos agora o operador oráculo que faz a inversão da fase de um dado estado. O funcionamento dessa inversão pode ser da seguinte forma:

$$O |x\rangle |q\rangle = |x\rangle |q \oplus f(x)\rangle \quad (2.54)$$

O oráculo age sobre o estado e altera o valor de um q-bit auxiliar de acordo com a função:

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \text{ for o estado procurado} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.55)$$

Dessa forma se:

$$|q\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(|0\rangle - |1\rangle) \quad (2.56)$$

Quando o resultado de $f(x)$ for somado a ele teremos:

$$\begin{aligned} |q \oplus 0\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2}(|0 \oplus 0\rangle - |1 \oplus 0\rangle) = \frac{\sqrt{2}}{2}(|0\rangle - |1\rangle) \\ |q \oplus 1\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2}(|0 \oplus 1\rangle - |1 \oplus 1\rangle) = \frac{\sqrt{2}}{2}(|1\rangle - |0\rangle) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Ou seja, o sinal do estado é invertido quando ele é o estado procurado e a função retorna 1. Depois de aplicarmos o oráculo, o estado se torna:

$$|\psi\rangle = -\frac{1}{\sqrt{N}}|a\rangle + \sqrt{\frac{N-1}{N}}|b\rangle \quad (2.58)$$

Após esse passo devemos fazer a inversão em torno da média que é obtida através da seguinte operação:

$$|\psi_o\rangle \langle\psi_o| \quad (2.59)$$

Sendo que $|\psi_o\rangle$ é o estado de superposição inicial. Assim, para realizarmos a inversão devemos aplicar o seguinte operador:

$$\mathbf{R} = 2|\psi_o\rangle \langle\psi_o| - 1 \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} R|\psi\rangle &= 2\left(\frac{1}{\sqrt{N}}|a\rangle + \sqrt{\frac{N-1}{N}}|b\rangle\right)\left(\frac{N-2}{N}\right) + \frac{1}{\sqrt{N}}|a\rangle + \sqrt{\frac{N-1}{N}}|b\rangle \\ &= \left(\frac{3N-4}{N\sqrt{N}}\right)|a\rangle + \frac{N-4}{N}\sqrt{\frac{N-1}{N}}|b\rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

Após essa rotação a probabilidade do estado procurado, $|a\rangle$, terá aumentado. Se $N = 4$, por exemplo, vemos que a probabilidade se torna 1 para o estado procurado. Quando N é maior que 4 precisamos aplicar a sequência de operadores $\mathbf{RO}$ mais vezes, um número de vezes da ordem de $\sqrt{N}$.

Uma forma mais eficiente de enxergar essas operações é imaginando elas como reflexões em torno de eixos específicos. Começemos com o estado inicial, $|\psi_o\rangle$, desenhado em um plano descrito pelos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$:

Figura 2. Estado de superposição inicial do algoritmo de Grover com $N=8$

Nessa forma podemos escrever também o estado inicial como função do ângulo θ :

$$|\psi_o\rangle = \sin\theta |a\rangle + \cos\theta |b\rangle \rightarrow \theta = \arcsin \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.62)$$

O primeiro operador inverte o sinal do estado $|a\rangle$ e o efeito disso pode ser visto que é idêntico ao de uma reflexão em torno do eixo $|b\rangle$ da figura:

Figura 3. Estado obtido durante a execução do algoritmo de Grover após a reflexão sobre $|b\rangle$

O segundo operador, podemos olhar da seguinte maneira:

$$2|\psi_o\rangle\langle\psi_o| - 1 = |\psi_o\rangle\langle\psi_o| - (1 - |\psi_o\rangle\langle\psi_o|) \quad (2.63)$$

O primeiro termo do lado direito corresponde à componente do estado na direção $|\psi_o\rangle$, ou seja, a sua projeção sobre ele. O termo em parênteses corresponde então à projeção do eixo perpendicular a $|\psi_o\rangle$. No caso, essa componente sofre a inversão do sinal, e o resultado é que o operador corresponde a uma reflexão em torno do eixo $|\psi_o\rangle$:

Figura 4. Estado após a rotação em torno de $|\psi_o\rangle$, completando um operador de Grover

Ao final dessa operação o estado será:

$$|\psi\rangle = \sin 3\theta |a\rangle + \cos 3\theta |b\rangle \quad (2.64)$$

Como θ é no mínimo $\pi/6$ ($N=4$, o algoritmo não é efetivo se $N=2$) após a aplicação dessas duas operações a amplitude de $|a\rangle$ terá sempre crescido. Se aplicarmos mais uma vez a operação ficaremos com o seguinte:

$$\mathbf{RO} |\psi\rangle = R(-\sin 3\theta |a\rangle + \cos 3\theta |b\rangle) = \sin 5\theta |a\rangle + \cos 5\theta |b\rangle \quad (2.65)$$

As duas operações $\mathbf{RO}$ aplicadas em sequencia chamamos de um único operador de Grover, G . Aplicando n subseqüentes vezes o operador de Grover teremos:

$$\mathbf{G}^* |\psi_o\rangle = \sin(2n + 1)\theta |a\rangle + \cos(2n + 1)\theta |b\rangle \quad (2.66)$$

Vemos que existe um dado n para que a amplitude de $|a\rangle$ seja máxima. Após alcançado esse valor máximo, as próximas aplicações de G passarão a diminuir a amplitude de

$|a\rangle$, que é visto claramente pela dependência senoidal da amplitude com o número de operadores de Grover. Em síntese, o que o operador de Grover faz é rodar o sistema, que inicia com um ângulo de $\pi/2 - \theta$ em relação ao estado procurado, em um ângulo de 2θ em direção ao alvo.

No caso de $N=8$, mais uma aplicação do operador de Grover melhoraria mais um pouco o resultado:

Figura 5. Estado obtido após a aplicação de dois operadores de Grover para $N=8$

O número ideal de vezes que o operador de Grover deve ser aplicado é:

$$n = \frac{\pi}{4\theta} - \frac{1}{2} = \frac{\pi}{4\arcsin\frac{1}{\sqrt{N}}} - \frac{1}{2} \quad (2.67)$$

Como $\arcsin(x) > x$ podemos garantir que:

$$n \leq \frac{\pi\sqrt{N}}{4} \quad (2.68)$$

E vemos que dessa forma o número necessário de operações cresce com a raiz quadrada do número de elementos da lista em que procuramos um elemento. Isso representa um ganho quadrático em relação ao análogo clássico.

Esse é um algoritmo cuja utilidade prática é bem evidente e que pode vir a ser bastante utilizado, caso computadores quânticos de larga escala se tornem realidade um dia.

Em ambos algoritmos é necessária a superposição de estados quânticos. Por isso portas como a Hadamard são de extrema importância pois geram a superposição. Assim portas Hadamard são encontradas em qualquer algoritmo quântico.

2.3 Considerações finais

Foram mostrados nesse capítulo os conhecimentos básicos necessários para o entendimento do processamento da informação quântica. Também foram mostradas algumas das portas lógicas mais comuns e demonstrado o funcionamento teórico dos algoritmos que foram implementados neste trabalho, além de uma breve descrição dos fundamentos da tomografia do estado quântico, que é necessária para a verificação dos resultados obtidos.

3 Processamento da informação quântica via RMN

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão sobre os princípios envolvidos nos experimentos de Ressonância Magnética Nuclear, bem como alguns métodos utilizados em processamento da informação quântica via RMN. Apresentaremos inicialmente, os princípios fundamentais referentes a origem e detecção do sinal de RMN, as principais interações de spin nuclear, e as características dos espectros para sistemas de spins quadrupolares de spin $7/2$. Em seguida, descreveremos de forma breve os pulsos de RF como geradores de rotações unitárias no sistema de spins nucleares e o seu uso na geração de estados puros efetivos e na tomografia de estado quântico, que são ferramentas fundamentais para este trabalho.

3.1 Propriedades fundamentais do núcleo atômico para os experimentos de RMN

O fenômeno de ressonância magnética nuclear é geralmente observado em núcleos que possuem momentum angular total $\mathbf{J}$ não nulo e portanto momentum magnético diferente de zero. O que se costuma denominar de spin nuclear $\mathbf{I}$ é um operador vetorial adimensional proporcional ao momentum angular total do núcleo, sendo $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$. O operador de spin nuclear tem as mesmas propriedades gerais que qualquer operador momentum

angular em mecânica quântica sendo caracterizado por um número quântico I . Comumente se usa o nome spin nuclear tanto para se referir ao número quântico do spin nuclear quanto para o próprio operador. As características quânticas do operador spin nuclear são dadas pelos autovalores e autovetores do seu módulo quadrado, $\mathbf{I}^2$, e sua componente z , I_z , conforme mostrado em (3.2).

$$\mathbf{I}^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \quad (3.1)$$

$$I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle \quad (3.2)$$

Os vetores de estado denotados por $|I, m\rangle$ correspondem aos autovetores comuns a $\mathbf{I}^2$ e a I_z , especificados pelos números quânticos I e m , com $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. Outros operadores essenciais para a compreensão dos fenômenos de ressonância magnética são 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 equação (3.3)

$$I_{\pm} |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) + m(m \pm 1)} |I, m \pm 1\rangle \quad (3.3)$$

É conveniente lembrar que as energias envolvidas nos experimentos de RMN são muito menores que o espaçamento entre os níveis nucleares do estado fundamental e dos estados excitados. Dessa forma, o núcleo permanece sempre no seu estado fundamental, e, portanto, todos os estados de interesse estão contidos no sub-espço vetorial dado pelos vetores $|I, m\rangle$ com I fixo. Assim podemos dizer que o núcleo encontra-se em um estado de momentum angular total bem definido ou que o spin nuclear é uma constante de movimento. Pode-se então 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 a contribuição de todo o momentum angular orbital e intrínseco dos prótons e neutrons que constituem o núcleo

(os núcleons). O modo detalhado de como esses momentuns angulares se acoplam para formar o momentum angular nuclear total depende das características das interações (nucleares e eletromagnéticas) entre os núcleons. Para alguns casos existem regras gerais similares as regras de física atômica, que permitem o conhecimento do spin nuclear a partir do número de prótons e neutrons. Por exemplo, se o número de neutrons e prótons forem ambos pares, o spin nuclear será zero, indicando um mecanismo de compensação de momentum angular para pares de núcleons. Se houver apenas um núcleon sem par, então o momentum angular total será o mesmo que o momentum angular total desse núcleon. 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 (49):

$$\mu = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \quad (3.4)$$

γ_n é chamado de fator giromagnético, que é um parâmetro específico de cada espécie nuclear. O resultado em (3.4) 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 $\mathbf{I}$, é na média dado pela sua projeção no eixo definido por $\mathbf{I}$. 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 em (3.4). Além do momento de dipolo magnético, núcleos com spin maior que 1/2 também possuem um momento de quadrupolo elétrico. Em um quadro semiclássico, o momentum de quadrupolo elétrico informa sobre o desvio da distribuição

de carga nuclear de 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 são esféricos 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 e com componentes cartesianas definidas em termos do spin nuclear. A forma do operador é vista na equação (3.5) (50, 51):

$$\mathbf{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}^2 \right] \quad (3.5)$$

α e β são coordenadas cartesianas, $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker, e é a carga elétrica fundamental e Q é o momento de quadrupolo do núcleo (medido em unidades de comprimento ao quadrado, geralmente barns, 1 barn = 10^{-24}cm^2). Assim como o fator giro-magnético 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.

3.2 Interação do momento magnético nuclear com campos magnéticos estáticos

Núcleos atômicos com momento angular total 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 do momento de quadrupolo elétrico nuclear. A interação básica necessária para entender o fenômeno de RMN é a chamada interação Zeeman, que ocorre entre um momento de dipolo magnético e os campos magnéticos (aplicados e locais) existentes na posição do núcleo. Esta seção é dedicada a essa interação magnética, que constitui a base de todos os experimentos de RMN. A discussão

sobre as outras interações entre núcleos quadrupolares e gradientes de campo elétrico locais será deixada para outra seção. A interação Zeeman entre dipolos magnéticos nucleares e um campo magnético estático externo quebra a degenerescência dos níveis de spin nuclear, fazendo surgir um conjunto de níveis cujas energias dependem 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 dado por (3.4) é colocado em 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 (50, 51). Quanticamente o efeito Zeeman nuclear é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$H_Z = -\mu_z B_0 = -\gamma_n \hbar B_0 I_z = -\hbar \omega_L I_z \quad (3.6)$$

Onde ω_L é 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 $|m\rangle$ sendo $m = -I, I+1, \dots, I-1, I$. Sob a ação de tal hamiltoniano, os valores esperados das componentes cartesianas do operador spin nuclear no plano perpendicular a 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 (3.6), que são proporcionais aos autovalores do operador I_z , representam os níveis de energia do núcleo e são dados por (3.7).

$$E_m = m \hbar \omega_L \quad (3.7)$$

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 $|-1/2\rangle$. Podemos fazer uma indexação lógica e escrever o estado de energia mais baixa como $|0\rangle$ e o estado de energia mais alta como $|1\rangle$. Assim estamos atribuindo a dois níveis quânticos de energia distinta dois valores lógicos distintos. Esse spin pode ser usado então para representar um bit quântico, o q-bit. De forma semelhante, se tivermos um spin com $I = 3/2$ teremos um sistema com quatro níveis de energia que podem ser indexados da seguinte maneira em ordem crescente de energia: $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ e $|11\rangle$. Isso significa que podemos codificar 2 q-bits em um único spin. Da mesma forma, podemos indexar 3 q-bits em um único spin $I = 7/2$, que possui 8 níveis distintos de energia. Essa indexação é ilustrada na figura (6).

Figura 6. Representação da indexação lógica para os níveis de spin nuclear com $I = 1/2$ e $I = 3/2$.

3.3 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

que os cercam. 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, considera-se primeiramente $|r\rangle$ como sendo os estados da rede, $|s\rangle$ os estados dos spins. Considera-se também 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 $P_r = e^{\frac{-E_r}{kT}}$. 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 $W_{s \rightarrow s'}$ teremos que:

$$W_{s \rightarrow s'} = \sum_{r, r'} P_r W_{r, s \rightarrow r', s'} \quad (3.8)$$

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:

$$\frac{W_{s \rightarrow s'}}{W_{s' \rightarrow s}} = \frac{\sum_{r, r'} e^{\frac{-E_r}{kT}} W_{r, s \rightarrow r', s'}}{\sum_{r, r'} e^{\frac{-E_{r'}}{kT}} W_{r', s' \rightarrow r, s}} = e^{\frac{E_s - E_{s'}}{kT}} \quad (3.9)$$

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, $N_s W_{s \rightarrow s'} = N_{s'} W_{s' \rightarrow s}$, chegamos na relação entre as populações do estado de equilíbrio:

$$\frac{N_{s'}}{N_s} = e^{\frac{E_s - E_{s'}}{kT}} \quad (3.10)$$

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 (3.10) será:

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{\frac{-\hbar\omega_L}{k_B T}} \quad (3.11)$$

Para prótons (núcleos de ^1H) em um campo magnético de 5T, $\hbar\omega_L$ é aproximadamente 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 significando 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, imaginando 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 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 expressão (3.12):

$$|\psi\rangle = \alpha |--\rangle + \beta |+-\rangle + \gamma |+-\rangle + \delta |++\rangle \quad (3.12)$$

Nesse caso simples, existem 3 possíveis valores 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:

$$|\psi\rangle = \xi (\beta | - + \rangle + \gamma | + - \rangle) \quad (3.13)$$

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 caso desses ensembles é necessária a utilização do formalismo de matriz densidade, como demonstrado no capítulo anterior. Nessa representação fica implícito o caráter quântico dos spins ao mesmo tempo que se representa o sistema como uma mistura estatística.

Em um sistema em equilíbrio térmico todos elementos da matriz densidade devem ser constantes no tempo. Portanto o operador densidade deve comutar com H e a matriz densidade não possui elementos fora da diagonal. Assim temos:

$$\langle n | \rho | m \rangle = \frac{\delta_{nm}}{Z} e^{\frac{-E_n}{kT}} \quad (3.14)$$

Sendo Z a função de partição do sistema. Assim podemos escrever $\rho = \frac{1}{Z} e^{\frac{-H}{kT}}$. Em temperaturas em torno da temperatura ambiente e com campos da ordem de 10T, podemos fazer uma expansão da exponencial e considerar apenas uma aproximação de primeira ordem. Assim ficamos com:

$$\rho = \frac{1}{Z} - \frac{H}{ZkT} \quad (3.15)$$

3.4 Interações que envolvem spin nuclear

Além da interação do spin nuclear com o campo externo, 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. Como a interação Zeeman geralmente é dominante sobre as demais (pelo menos para os campos utilizados neste trabalho), o hamiltoniano interno é escrito na mesma base que o hamiltoniano Zeeman e igualmente depende apenas dos valores dos auto-estados $|m\rangle$.

$$H = H_z + H_{int} \quad (3.16)$$

Existem vários tipos de contribuições para o hamiltoniano interno que dependem das características físicas da amostra analisada. 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. A seguir faremos uma breve descrição dessas interações, porém sem entrar em características específicas que fogem do escopo deste trabalho.

3.4.1 Deslocamento químico

A origem do efeito de deslocamento químico deve-se ao fato de que o campo magnético efetivo sobre um dado núcleo não é exatamente o mesmo que o campo externo aplicado. Isso ocorre devido a presença da nuvem eletrônica ao redor do núcleo. O movimento orbital eletrônico sofre uma perturbação quando a amostra é colocada na presença do campo

magnético que causará o surgimento de um campo magnético adicional alterando o valor do campo magnético efetivo para aquele sítio nuclear, dependendo das características da nuvem eletrônica. O valor desse campo efetivo local é dado pela equação (3.17).

$$\mathbf{B}_{loc} = (1 - \overleftrightarrow{\sigma}) \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.17)$$

$\overleftrightarrow{\sigma}$ é o chamado tensor de deslocamento químico. É possível que $\mathbf{B}_{loc}$ possua uma direção diferente da de $\mathbf{B}_0$, o que reflete a anisotropia do ambiente eletrônico em torno do núcleo, justificando a representação por uma quantidade tensorial. O hamiltoniano dessa interação pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_{dq} = \vec{\mu} \cdot (\overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0) \quad (3.18)$$

Uma vez que a magnitude da interação de deslocamento químico é menor que a da interação Zeeman, somente os termos do hamiltoniano de deslocamento que comutam com o hamiltoniano Zeeman, produzem mudanças no espectros de energias do sistema. Logo, somente esses termos precisam ser considerados (aproximação secular), reduzindo o Hamiltoniano do sistema para:

$$H = \gamma_n \hbar (1 - \sigma_{zz}^{lab}) B_0 I_z \quad (3.19)$$

E as frequências de transição correspondentes:

$$\omega_{dq} = (1 - \sigma_{zz}^{lab}) \omega_0 \quad (3.20)$$

Na equação (3.19) σ_{zz}^{lab} depende da orientação da nuvem eletrônica em relação ao campo magnético externo. Assim, em um monocristal, o valor de σ_{zz}^{lab} dependerá da orientação da amostra, mas será diferentes para núcleos pertencentes a grupos químicos distintos (daí o nome deslocamento químico). Em uma amostra policristalina ou amorfa todas as orientações são igualmente prováveis, fazendo com que os espectros sejam muito

alargados devido a distribuição de orientações e consequentemente de valores de σ_{zz}^{lab} . Em líquidos, o rápido movimento molecular acaba resultando em apenas uma contribuição isotrópica e ao invés do termo σ_{zz}^{lab} na equação (3.18) teremos um termo σ_{iso} . Nesses casos, ocorrerá apenas uma pequena variação da frequência de Larmor para cada núcleo de acordo com a posição que o núcleo ocupa dentro da molécula (grupo químico). Com esse efeito, dois núcleos idênticos podem apresentar frequências de Larmor distintas por estarem presentes em posições diferentes dentro de uma mesma molécula. Em CQ via RMN utilizando núcleos de spin $1/2$, a interação de deslocamento químico tem um papel fundamental pois permite que núcleos de mesma espécie possam representar q-bits distintos que podem por sua vez ser endereçados individualmente pela diferença em suas frequências de RMN. Em outras palavras, cada spin nuclear de núcleos magneticamente distintos (diferentes frequências de RMN, seja devido a possuírem diferentes deslocamentos químicos ou por serem núcleos de espécies distintas) pode ser encarado como um q-bit do sistema de RMN. Da mesma forma núcleos magneticamente idênticos em uma molécula representam o mesmo q-bit.

3.4.2 Interação dipolar direta

A interação ou acoplamento dipolar direto tem origem na interação entre dois dipolos magnéticos. O campo magnético clássico gerado por um dipolo magnético em um dado ponto do espaço é dado pela seguinte equação:

$$\mathbf{B}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \boldsymbol{\mu}}{r^3} \quad (3.21)$$

μ_0 corresponde a susceptibilidade magnética do vácuo e $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo magnético. Dessa forma, o campo magnético criado por algum núcleo, interfere no campo magnético efetivo de algum outro núcleo próximo. Quanticamente, a interação desse

campo magnético com o momento de dipolo magnético de um outro núcleo pode ser descrita pelo seguinte hamiltoniano:

$$H_{dip} = -\mu_1 \cdot \mathbf{B}_{dip2} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_{n1}\gamma_{n2}\hbar^2}{r_{12}^3} [3 (\mathbf{I}_1 \cdot \hat{r}_{12}) (\mathbf{I}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2] \quad (3.22)$$

Usando o mesmo argumento usado no caso da descrição do deslocamento químico, a interação dipolar é de intensidade muito mais baixa que a interação Zeeman, e dessa forma, apenas os termos do hamiltoniano dipolar que comutam com o do hamiltoniano Zeeman produzem mudanças no espectro observado. Assim chegamos a seguinte aproximação secular:

$$H_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_{n1}\gamma_{n2}\hbar^2}{r_{12}^3} [3 (\mathbf{I}_1 \cdot \hat{r}_{12}) (\mathbf{I}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2] = \hbar\omega_D [3 (\mathbf{I}_1 \cdot \hat{r}_{12}) (\mathbf{I}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2] \quad (3.23)$$

Em (3.23) ω_D é uma constante que representa a amplitude do acoplamento dipolar para uma dada distância. A dependência cúbica com a distância dessa interação acaba reduzindo bastante o seu alcance e portanto espera-se observar esse efeito entre núcleos com distâncias da ordem de alguns Angstroms. Percebe-se da (3.23) que o valor médio da interação dipolar é nulo. Conseqüentemente, se a molécula executa movimentos isotrópicos rápidos (com frequências superiores ao valor da amplitude do acoplamento), o acoplamento dipolar médio experimentado por um dado núcleo é nulo, devido dependência angular dessa interação. Por esse motivo, em líquidos isotrópicos esse tipo de interação não pode ser observado no espectro já que o rápido movimento angular das moléculas acaba cancelando essa contribuição. Essa interação possibilita a ação de um núcleo sobre o outro. Em computação quântica isso quer dizer que um núcleo representando um dado q-bit pode agir conforme o estado de outro núcleo que represente outro q-bit. Então é possível a construção de portas lógicas controladas, que são portas lógicas que condicionam o estado de um q-bit (um certo núcleo) de acordo com o estado de outro q-bit (um outro núcleo acoplado). De fato, em aplicações de CQ via RMN utilizando spins 1/2 em estado

sólido ou líquidos anisotrópicos (cristais líquidos por exemplo) a interação dipolar direta desempenha um papel fundamental na construção de portas controladas. No entanto, a maioria das demonstrações recentes de CQ via RMN usam moléculas em solução e nestes caso não é a interação dipolar direta que é usada para construir portas lógicas controladas, já que a mesma se anula. Felizmente, há um outro tipo de interação dipolar, denominada interação dipolar indireta ou escalar, que persiste mesmo para moléculas em solução e foi este tipo de interação que possibilitou a realização da vasta gama de demonstrações de operações lógicas quânticas utilizando RMN. Na figura (7) estão mostrados diagramas de energias que dois núcleos acoplados via interação dipolar direta (auto-valores de (3.23)), onde está também indicado as transições permitidas entre esses núcleos e o correspondente espectro de RMN. Portanto, o efeito da interação dipolar direta no espectro de RMN é o desdobramento das frequências de RMN dos dois núcleos em questão de acordo com a interação entre eles.

Figura 7. Níveis de energia e transições de *single quantum* para dois spin 1/2 acoplados.

3.4.3 Interação dipolar indireta

A interação dipolar indireta, ou acoplamento escalar, é outro tipo de interação que ocorre entre dois núcleos próximos. Diz-se indireta pois a interação não se dá diretamente através dos dipolos magnéticos dos núcleos sendo mediada pela nuvem eletrônica da ligação química entre os núcleos. O hamiltoniano é dado por (3.24)

$$H_j = 2\pi\hbar\mathbf{I}_1 \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{I}_1 \quad (3.24)$$

O tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{J}}$ possui traço não nulo e dessa forma surge uma contribuição isotrópica. Assim, em líquidos essa interação não é anulada e pode ser observada. Essa interação é em geral mais importante em líquidos, já que em sólidos ela é suprimida pelas outras interações. A aproximação secular para essa interação em líquidos é da seguinte forma:

$$H_j = 2\pi\hbar J_{iso} I_{1z} I_{1z} \quad (3.25)$$

Em computação quântica essa é única possibilidade de interação entre os q-bits para amostras líquidas. O efeito é o mesmo que com a interação dipolar direta, permitindo que portas lógicas atuem em um dado q-bit de acordo com o valor de um outro q-bit.

3.4.4 Interação quadrupolar

As interações mostradas até agora são essencialmente magnéticas. A interação quadrupolar no entanto é um efeito eletrostático. Ela ocorre apenas em núcleos que possuam quadrupolo elétrico (núcleos de spin $> 1/2$). Nesse núcleos haverá a tendência de alinhamento da distribuição de carga em direção a um gradiente de campo elétrico. Essas

diferentes energias do núcleo em relação a esse gradiente afetarão a orientação do spin, apesar da causa ser de origem elétrica e não magnética. A energia de uma distribuição de carga submetida a um potencial V é dada por:

$$E = \int \rho(r) V(r) dr \quad (3.26)$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor do potencial:

$$V(r) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} V_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} V_{\alpha\beta} + \dots \quad (3.27)$$

Sendo que $V_{\alpha} = \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_{r=0}$ e $V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{r=0}$ 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 contém o 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. É sempre possível reescrever esse termo colocando-o em um sistema de eixos principais de forma que $V_{\alpha\beta} = 0$ para $\alpha \neq \beta$. A energia de termo de quadrupolo será então:

$$E_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho dr \quad (3.28)$$

Definindo convenientemente o operador de quadrupolo $Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha} x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho dr$ podemos escrever (3.28) como:

$$E_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} \left(V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho dr \right) \quad (3.29)$$

Como V deve satisfazer a equação de Laplace, o último termo em (3.29) se anulará no somatório então sobrando para a energia de quadrupolo apenas:

$$E_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (3.30)$$

A distribuição de carga $\rho(r)$ é um operador dado por: $e \sum_p \delta(r - r_p)$ sendo a soma 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:

$$H_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (3.31)$$

Porém, esse hamiltoniano está descrito por coordenadas espaciais e seria melhor representado no espaço de momentum angular assim como 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 irreduzíveis. Os coeficientes de Clebsch-Gordan são úteis para situações em que se faz a soma de dois momentum angulares. Os tensores irreduzíveis (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 irreduzíveis. Expresso matematicamente ele diz o seguinte:

$$\langle JM_J \eta | T_{LM} | J' M_{J'} \eta' \rangle = C(J' L J; M_{J'} M M_J) \langle J \eta | T_L | J' \eta' \rangle \quad (3.32)$$

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 da componente z de uma das partes do sistema enquanto J' e $M_{J'}$ representam o momentum angular total e na direção z da outra parte do sistema. Pode ser mostrado a partir disso (50) que o hamiltoniano de interação quadrupolar é dado por (3.33)

$$H_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) + \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (3.33)$$

Q é uma constante chamada de momento de quadrupolo que depende das caracterís-

ticas do núcleo. Tratando-se de um sistema de eixos principais, podemos expandir o somatório de forma a ficarmos com:

$$H_q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[(3I_Z^2 - I^2) + \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} (I_X^2 - I_Y^2) \right] \quad (3.34)$$

Esse hamiltoniano ainda leva em conta o sistema de eixos principais. Para escrever esse hamiltoniano levando em conta as coordenadas de laboratório podemos considerar θ como o ângulo entre o eixo z do sistema de laboratório e o eixo Z do sistema de eixos principais e chegar às seguintes relações de transformação:

$$I_Z = I_z \cos(\theta) + I_x \sin(\theta) \quad (3.35)$$

$$I_X = -I_z \sin(\theta) + I_x \cos(\theta) \quad (3.36)$$

$$I_Z^2 = I_z^2 \cos^2(\theta) + I_x^2 \sin^2(\theta) + (I_z I_x + I_x I_z) \cos(\theta) \sin(\theta) \quad (3.37)$$

$$I_X^2 = I_z^2 \sin^2(\theta) + I_x^2 \cos^2(\theta) - (I_z I_x + I_x I_z) \cos(\theta) \sin(\theta) \quad (3.38)$$

Lembrando que existe simetria cilíndrica do gradiente de campo elétrico no sistema de eixos principais ($\frac{(V_{XX}-V_{YY})}{V_{ZZ}} \approx 0$) teremos que o hamiltoniano quadrupolar será dado por:

$$H_q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 \cos^2(\theta) + (3I_x^2 \sin^2(\theta) + 3(I_z I_x + I_x I_z) - I^2)] \quad (3.39)$$

Escrevendo (3.39) em termos dos operadores abaixamento e levantamento e I_z , rearranjando e reagrupando os termos, poderemos escrever o hamiltoniano da seguinte forma mais simples:

$$H_q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 \cos^2(\theta) + (3I_x^2 \sin^2(\theta) + 3(I_z I_x + I_x I_z) - I^2)] \quad (3.40)$$

Chamamos $\omega_q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\hbar I(2I-1)}(3\cos^2(\theta)-1)$. Considerando nesse caso a interação quadrupolar como uma perturbação do hamiltoniano principal, teremos que apenas o primeiro termo dentro dos colchetes contribui para o espectro observado. E dessa forma podemos reduzir o hamiltoniano quadrupolar a apenas (3.41)

$$H_q = \frac{\hbar\omega_q}{6} (3I_z^2 - I^2) \quad (3.41)$$

3.5 Interação com um campo de rádio-freqüência

Transições entre os níveis de energia definidos pelo hamiltoniano (3.6) podem ser induzidos através da aplicação de campos magnéticos oscilantes com a freqüência de Larmor apropriada, dada por $\omega_L = \gamma_n B_0$. Para spins nucleares, a freqüência de Larmor é da ordem de MHz (para campos estáticos de alguns Teslas). Portanto a excitação é feita utilizando um campo de rádio-freqüência. No caso de ressonância de spin eletrônico, a freqüência 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.

3.5.1 Descrição semi-clássica da interação de RF

Começaremos fazendo uma descrição clássica para spins 1/2 não interagentes para deixar mais clara a demonstração de como a rádio-freqüência age no sistema de spins. A excitação do sistema de spins nucleares é realizada através de um segundo campo magnético, esse dependente do tempo, $\mathbf{B}_1(t)$, aplicado perpendicularmente ao campo

estático $\mathbf{B}_0$. Pode-se considerar que o campo é aplicado no 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 da mesma forma que o hamiltoniano Zeeman:

$$H_{RF} = \vec{\mu} \cdot \mathbf{B}_{RF} = 2B_1\gamma_n\hbar I_x \cos(\omega_{RF}t + \phi) \quad (3.42)$$

Para melhor entender o efeito da rádio frequência, o campo de RF linearmente polarizado pode ser representado pela soma de duas componentes circularmente polarizadas:

$$2B_1 \cos(\omega_{rf}t + \phi)\hat{x} = \mathbf{B}_1^+ + \mathbf{B}_1^- \quad (3.43)$$

$$\mathbf{B}_1^+ = B_1 (\cos(\omega_{RF}t + \phi)\hat{x} + \sin(\omega_{RF}t + \phi)\hat{y}) \quad (3.44)$$

$$\mathbf{B}_1^- = B_1 (\cos(\omega_{RF}t + \phi)\hat{x} - \sin(\omega_{RF}t + \phi)\hat{y}) \quad (3.45)$$

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 $\mathbf{B}_+$ possui frequência ω_L enquanto $\mathbf{B}_-$ gira com ω_L . Quando se considera um referencial girante 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 $\mu \cdot \mathbf{B}_1^+$ 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 todas os experimentos de RMN. A magnetização, no entanto, devido aos processos de relaxação, tende a retornar ao equilíbrio e portanto a sua amplitude observada não é constante. O sinal produzido pela magnetização é chamado de "free induction decay" (FID) e é observado após a excitação com a rádio-frequência pela mesma bobina que gera o pulso.

3.5.2 Tratamento quântico do pulso de RF

A solução da equação de Liouville-von Neumann encontramos que a evolução temporal de um operador densidade é da forma:

$$\rho(t) = e^{\frac{-iHt}{\hbar}} \rho(0) e^{\frac{iHt}{\hbar}} \quad (3.46)$$

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

$$\langle I_z(t) \rangle = Tr \{ I_z e^{i\omega_0 t I_z} \rho(0) e^{-i\omega_0 t I_z} \} = Tr \{ I_z \rho(0) \} = \langle I_z(0) \rangle \quad (3.47)$$

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

$$\langle I_x \rangle = Tr \{ (I_x \cos(\omega_0 t) + I_y \sin(\omega_0 t)) \rho(0) \} \quad (3.48)$$

$$\langle I_y \rangle = Tr \{ (I_y \cos(\omega_0 t) - I_x \sin(\omega_0 t)) \rho(0) \} \quad (3.49)$$

Ou seja, o operador de evolução temporal age como uma rotação sobre o eixo do campo magnético B_0 . Considerando um sistema de spin 1/2 não interagente como feito na descrição semi-clássica, pode-se através de uma rotação do eixo de coordenadas tornar as componentes do plano transversal 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:

$$H = \gamma_n \hbar (B_0 I_z + B_1 (I_x \cos \omega_{RF} t + I_y \sin \omega_{RF} t)) = \gamma_n \hbar (B_0 I_z + B_1 e^{-i\omega_{RF} t I_z} I_x e^{i\omega_{RF} t I_z}) \quad (3.50)$$

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

$$\begin{aligned} \rho &= e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' e^{-i\omega_{rot} t I_z} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= i\omega_{rot} I_z e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' e^{-i\omega_{rot} t I_z} + e^{i\omega_{rot} t I_z} \frac{\partial \rho'}{\partial t} e^{-i\omega_{rot} t I_z} - i\omega_{rot} e^{i\omega_{rot} t I_z} \rho' I_z e^{-i\omega_{rot} t I_z} \end{aligned} \quad (3.51)$$

encontra-se que a equação de Liouville para o operador densidade rotacionado ρ' será dada por (3.52):

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \rho'}{\partial t} = - [\hbar (\omega_{RF} - \omega_0) I_z + \hbar \omega_1 I_x, \rho'] \quad (3.52)$$

Portanto considerando-se o operador densidade girante tem-se agora um Hamiltoniano efetivo diferente do hamiltoniano do referencial de laboratório. No caso 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 referencial da rádio-frequência quando em ressonância o campo efetivo na direção do campo estático B_0 é nulo e o único campo agindo sobre o sistema é B_1 . Dessa forma o operador evolução nesse caso é determinado apenas pelo pulso de RF:

$$\rho'(t) = e^{\omega_1 I_x t} \rho'(0) e^{-\omega_1 I_x t} \quad (3.53)$$

Sendo assim o pulso de RF 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:

$$R(\theta, \alpha) = e^{i\theta I_\alpha} = e^{i\theta(I_x \cos(\alpha) + I_y \sin(\alpha))} \quad (3.54)$$

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:

$$\langle I_+ \rangle(t) = \text{Tr} \{ I_+ \rho(t) \} = \sum_m \sum_n I_+^{mn} \rho^{nm}(t) \quad (3.55)$$

Assim, pode-se perceber que os termos diagonais da matriz densidade não produzem sinal uma vez que a matriz I_+ não possui termos diagonais. 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 uma 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 $\Delta\rho$:

$$\rho = \frac{1}{N} + \alpha \Delta \rho \quad (3.56)$$

No caso do spin 7/2, quando em equilíbrio, $\Delta \rho$ é dado por I_z que na forma matricial é representado por:

$$\Delta \rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7 \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

A magnetização encontra-se toda na direção z e não pode ser observada pela bobina.

Fazendo um rotação que coloque a magnetização no plano transversal, teremos:

$$\Delta \rho = e^{i\pi I_y/2} I_z e^{-i\pi I_y/2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7} & 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12} & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & \sqrt{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & \sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

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

$$\Delta\rho(t) = e^{i\omega_q t I_z^2/2} I_x e^{-i\omega_q t I_z^2/2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7}e^{3i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7}e^{-3i\omega_q t} & 0 & \sqrt{12}e^{2i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12}e^{-2i\omega_q t} & 0 & \sqrt{15}e^{i\omega_q t} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15}e^{-i\omega_q t} & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & \sqrt{15}e^{-i\omega_q t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15}e^{i\omega_q t} & 0 & \sqrt{12}e^{-2i\omega_q t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12}e^{2i\omega_q t} & 0 & \sqrt{7}e^{-3i\omega_q t} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7}e^{3i\omega_q t} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.59)$$

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 (8).

Figura 8. Linhas espectrais típicas de um núcleo quadrupolar de spin 7/2 sob a ação de um gradiente de campo elétrico.

É necessário observar que a rotação aplicada em (3.58) é aquela obtida a partir de (3.53), 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:

$$e^{i\omega_1 t(I_x \cos(\alpha) + I_y \sin(\alpha)) + \frac{\omega_q t}{2} I_z^2} \quad (3.60)$$

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 $\omega_1 \gg \omega_q$ e nesse caso o pulso aplicado é chamado pulso hard. Esses pulsos excitam igualmente todas as transições. É possível obter também pulsos que excitam apenas uma determinada transição. Um pulso desse tipo é chamado seletivo. A condição necessária para que um pulso seja seletivo é que $\omega_1 \ll \omega_q$. 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 (26, 32).

3.6 Criação de estados pseudo-puros em RMN

Olhando para a forma como se aplicam os pulsos e evoluções livres 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 $|000\rangle\langle 000|$. É necessário para produzir essas mudanças algum tipo de operação não unitária. Uma forma de conseguir esses estados é através do uso de médias. Como todas 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 operadores densidades válidos. 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 por exemplo:

$$\begin{aligned} \Delta\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} = \\ = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.61)$$

As matrizes da soma podem ser obtidas por exemplo da aplicação de pulsos seletivos que invertam as populações dos estados selecionados. 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.

3.7 Tomografia do estado quântico (TEQ)

Nas seções anteriores, mostramos a capacidade da RMN de preparar 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 geral, não é mandatório o conhecimento completo do estado quântico para se determinar o resultado de uma operação lógica, porém para determinar a fidelidade dos estados produzidos e das operações realizadas sobre eles, é necessário a reconstrução completa do estado. Em RMN, isso significa que para caracterização dos resultados não é suficiente medir somente o espectro correspondente ao estado. O processo de tomografia do estado quântico tem o objetivo mapear a matriz densidade de um sistema quântico, o que em outras palavras significa determinar os seus elementos. Como isso é necessário para determinar a qualidade dos estados gerados e do efeito das portas e algoritmos aplicados é uma ferramenta fundamental neste trabalho. Como discutido no capítulo 2, 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 intensidades 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 TEQ (60, 33). Especificamente para núcleos quadrupolares, os primeiros métodos de QST foram desenvolvidos para spin $3/2$ por Kampermann e Veeman (32) e aperfeiçoados por Bonk et al. (34). 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 sequência com muitos pulsos para a realização do processo de tomografia. Um avanço neste sentido foi conseguido no trabalho de Teles e colaboradores (35), 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 $7/2$ (36).

Nesta seção o método de tomografia do estado quântico (QST, do inglês "Quantum State Tomography") utilizado para reconstrução do operador $\Delta\rho$ será brevemente descrito. O método de tomografia utilizado para spin $7/2$ foi desenvolvido no trabalho de mestrado de Carlos Alexandre Brasil (36), o qual foi baseado no método geral desenvolvido no trabalho de doutorado de João Teles de Carvalho Neto (35). A descrição detalhada deste método pode ser encontrada nas referências (36) e (35) e não será repetida aqui. 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 (48) 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:

$$\phi_n = 2\pi n/N_p + \pi/2 \quad (3.62)$$

$$\alpha_n = 2\pi n(m-1)/N_p \quad (3.63)$$

$$N_p \geq 1 + m + 2I \quad (3.64)$$

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 (3.64) a intensidade da k -ésima linha $\bar{S}_k(m)$ do espectro somado após N_p pulsos é dada por (35, 36):

$$\bar{S}_k(m) = \sum_l a_{lm}^* d_{1,m}^l(\theta) A[l]_k \quad (3.65)$$

$A[l]_k = [I_+]_{k,k+1} [T_{l,1}]_{k,k+1}$ onde os $[T_{l,1}]_{k,k+1}$ é um tensor esférico irredutível de polarização (58), $d_{1,m}^l(\theta)$ é uma função de Wigner (58) e a_{lm} é um elemento da matriz densidade. Note que pela equação (3.65) o sinal obtido após a ciclagem 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 (3.65) se trata de um conjunto de equações do tipo $A \cdot X = B$ onde X é o produto $a_{lm}^* d_{1,m}^l(\theta)$. Assim, com os $\bar{S}_k(m)$, 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 $a_{lm}^* d_{1,m}^l(\theta)$. De fato, se o ângulo de rotação do pulso θ for conhecido, a função de Wigner $d_{1,m}^l(\theta)$ pode ser determinada o que permite determinar os elementos da matriz densidade a_{lm} . Além disso, como no experimento de RMN o ângulo de rotação θ pode ser controlado com boa precisão, este pode ser escolhido de modo a privilegiar o sinal de um certo elemento a_{lm} o que é importante para minimizar os erros no processo (35). De fato, na realização da tomografia, um conjunto de ângulos θ ótimos são utilizados para diminuir os erros inerentes ao processo. 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 somente da matriz de desvio. Na figura (9) 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 9. Matriz densidade de desvio do estado de equilíbrio para o spin $7/2$ obtida pelo método de TEQ.

3.8 Considerações finais

Neste capítulo, mostramos as principais características dos experimentos de RMN, enfatizando aquelas importantes para o processamento de informação quântica. Foi mostrado que a RMN tem características 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 estados puros (os chamados estados pseudo-puros) tornam a técnica bastante interessante pra testar a implementação de operações lógicas quânticas. Como nestes testes de implementação é fundamental se conhecer de forma completa os estados envolvidos, apresentamos também um método de tomografia de estado quântico que pode ser aplicado eficientemente para determinar matrizes densidade nos sistemas de spins quadrupolares $7/2$ que utilizaremos em nossas implementações experimentais. Assim, temos agora elementos suficientes para

discutir métodos eficientes para a criação de estados pseudo-puros e realização de operações lógicas utilizando pulsos de RF otimizados numericamente, assim como testar a performance experimental dos mesmos, que é o principal objetivo desta dissertação.

4 *Pulsos fortemente modulados*

Como vimos anteriormente, para processarmos a informação quântica precisamos de um sistema no qual tenhamos controle suficiente do hamiltoniano, para gerar pelo menos um conjunto de portas universais. Em RMN, usamos um pulso de RF formatado de forma a gerar exatamente a operação unitária que necessitamos.

Dada uma seqüência de pulsos conseguimos calcular o hamiltoniano dependente do tempo e, logo, a evolução temporal determinada por ele. É possível então saber com facilidade que operação unitária ele representa. Porém, mais importante que isso é saber qual seqüência de pulsos é necessária para gerar a operação que queremos, e isso é uma tarefa mais difícil, pois não existe um método analítico simples para se resolver e encontrar o formato do pulso para qualquer operação.

Neste capítulo apresentamos a descrição de um método de otimização numérica que vem sendo utilizado com esse fim. A idéia do método é que partindo do suposto que se colocarmos parâmetros de controle em suficiente número poderemos de alguma forma representar qualquer tipo de evolução temporal, podemos utilizar um método de busca numérico que encontre quais são os parâmetros necessários para gerar uma dada evolução. Portanto, o método de busca precisa procurar dentre todas as possíveis combinações de parâmetros aquela que seja a mais apropriada para representar a operação que queremos. Com isso, um pulso de RF modulado em fase frequência e amplitude pode ser obtido numericamente especificamente para realizar uma evolução pré-determinada. Tais pulsos são denominados pulsos fortemente modulados (SMP, do inglês *Strongly Modulated Pulses*). Vamos ver exatamente como isso é feito neste capítulo.

4.1 Idéia geral do método

Um operador de evolução temporal pode ser usado para representar uma operação lógica quântica. Sabendo que operação lógica se deseja, sabe-se qual evolução temporal deve ser produzida. Conhecendo o hamiltoniano do sistema, pode-se simular o efeito da evolução temporal e determinar que operação ela representa. Tendo um método para determinar a fidelidade da operação, ou seja, determinar o quão bem a evolução temporal produzida representa a operação lógica desejada, podemos utilizar um método de busca numérico para encontrar os parâmetros ideais do pulso SMP. A vantagem desse método sobre qualquer método analítico para construção do pulso é que operações em seqüência ou algoritmos completos podem ser calculados com a mesma facilidade e o pulso final acaba com uma duração muito inferior. A duração de um SMP para realização de uma porta lógica simples é em torno de 10 vezes menor que um pulso tradicional e a duração de um SMP de algoritmo completo tem em geral durações bem próximas, podendo ser até menores, que um SMP de uma única porta lógica.

4.2 Fidelidade

Como foi dito anteriormente, não é possível calcular o conjunto de parâmetros que gera uma transformação qualquer. Mas felizmente é fácil calcular a transformação, dado um conjunto de parâmetros. Dessa forma quando escolhermos um conjunto de parâmetros podemos saber exatamente o que eles farão com o sistema. Se soubermos avaliar o quão próxima a resposta está de uma dada operação, então podemos calibrar nossos parâmetros até que levem à nossa transformação alvo. Vamos analisar agora como é feita a medida de fidelidade deste processo (53).

Supondo que temos um estado inicial e que depois de efetuada a transformação unitária que quisermos, o sistema tenha sido levado a um estado final alvo:

$$\rho_{in} = \rho_{alvo} \quad (4.1)$$

Supondo também uma outra operação unitária, por exemplo uma que seja resultado da aplicação de um SMP com um certo conjunto de parâmetros, e que leve o sistema do mesmo estado inicial para um estado final diferente:

$$\rho_{in} = \rho_{imp} \quad (4.2)$$

Através da projeção entre os dois estados finais, podemos ter uma idéia de quão semelhante eles são em direção:

$$P(\rho_{alvo}, \rho_{imp}) = \frac{Tr(\rho_{alvo}\rho_{imp})}{\sqrt{Tr(\rho_{alvo}^2)Tr(\rho_{imp}^2)}} \quad (4.3)$$

Ou seja, a projeção vale -1, para estados antiparalelos, passa por 0, para estados ortogonais, e vale 1 para estados paralelos.

Considerando que possa haver evolução não unitária durante a operação implementada, multiplicamos o termo $\sqrt{Tr(\rho_{alvo}^2)Tr(\rho_{imp}^2)}$ no denominador da equação (4.3) e obtemos a correlação atenuada:

$$C(\rho_{alvo}, \rho_{imp}) = \frac{Tr(\rho_{alvo}\rho_{imp})}{\sqrt{Tr(\rho_{alvo}^2)Tr(\rho_{imp}^2)}} \quad (4.4)$$

E com ela definimos a fidelidade da seguinte forma:

$$F(\rho_{alvo}, \rho_{imp}) = C(\rho_{alvo}, \rho_{imp}) \quad (4.5)$$

Na equação (4.5) a média da direita corresponde à correlação atenuada média sobre um conjunto de valores que forme uma base ortonormal sobre todo o espaço de Hilbert. Dessa forma estaremos observando como a transformação age sobre todos os possíveis estados de entrada, uma vez que todos podem ser formados a partir da base ortonormal escolhida.

Podemos simplificar mais a equação de fidelidade da seguinte forma: consideramos um estado de saída após aplicação da transformação unitária que desejamos como sendo:

$$\rho_{alvo} = U_{alvo} \rho_{in} U_{alvo}' \quad (4.6)$$

E uma operação implementada que transforme os estados de entrada da seguinte forma geral:

$$\rho_{imp} = \sum_{\mu} A_{\mu} \rho_{in} A_{\mu}' \quad (4.7)$$

Sendo que:

$$\sum_{\mu} A_{\mu} A_{\mu}' = 1 \quad (4.8)$$

Substituímos x e y em z e utilizamos como estado de entrada a base de Pauli normalizada, $Tr(\sigma_j \sigma_k) = \delta_{jk}$:

$$F = \frac{\sum_{j=1}^{N^2} Tr(U_{alvo} \sigma_j U_{alvo}' \sum_{\mu} A_{\mu} \sigma_j A_{\mu}')}{N^2} \quad (4.9)$$

$$\frac{\sum_{j=1}^{N^2} Tr(\sigma_j \sum_{\mu} U_{alvo}' A_{\mu} \sigma_j A_{\mu}' U_{alvo})}{N^2}$$

Usando:

$$U'_{alvo} A_\mu = \sum_k B_\mu^k \sigma_k \quad (4.10)$$

Chegamos em:

$$F = \frac{Tr(\sigma_j \sum_\mu \sum_k B_\mu^k \sigma_k \sigma_j \sum_l B_\mu^{l*} \sigma_l)}{N^2} \quad (4.11)$$

$$\frac{\sum_{\mu j k l} B_\mu^k B_\mu^{l*} Tr(\sigma_j \sigma_k \sigma_j \sigma_l)}{N^2}$$

Caso o índice k em (4.11) não seja igual a l , o traço se anula devido à ortogonalidade das matrizes de Pauli. Dessa forma ficamos apenas com os termos em que k é igual a l . Olhando para o termo dentro do traço em (4.11):

$$Tr(\sigma_j \sigma_k \sigma_j \sigma_l) \quad (4.12)$$

Podemos ver que para um dado valor de k , o valor do traço resulta em $\pm 1/N$, sendo negativo para metade dos valores de j e positivo para a outra metade, caso σ_k não seja proporcional à identidade, identificada aqui como σ_l . Dessa forma, os termos com $k \neq l$ se anulam na soma, e ficamos apenas com aqueles em que k é l .

$$\frac{\sum_{\mu j} |B_\mu^1|^2 Tr(\sigma_j \sigma_k \sigma_j \sigma_l)}{N^2} = \frac{\sum_{\mu j} |B_\mu^1|^2}{N^3} \quad (4.13)$$

$$F = \frac{\sum_\mu |B_\mu^1|^2}{N} \quad (4.14)$$

Podemos reescrever a equação (4.14) como:

$$F = \frac{\sum_\mu |Tr(\sum_k B_\mu^k \sigma_k)|^2}{N^2} \quad (4.15)$$

Isso pois o traço das matrizes σ_k com $k \neq 1$ é nulo e o traço de σ_1 é $\sqrt{N}$. Lembrando que $U'_{alvo}A_\mu = \sum_k B_\mu^k \sigma_k$ conforme equação (4.10), podemos escrever:

$$F = \frac{\sum_\mu |Tr(U'_{alvo}A_\mu)|^2}{N^2} \quad (4.16)$$

E dessa forma definimos a fidelidade de uma operação lógica implementada, que na forma (4.16) é bem semelhante à projeção entre dois estados.

4.3 Otimização do pulso

Quando desejamos realizar alguma operação lógica, ou criar um estado pseudo-puro, sabemos qual a forma matricial da operação ou estado desejado. A matriz que representa a operação ou estado desejado denominaremos matriz alvo. A otimização que fazemos tenta criar um pulso cujos parâmetros representem um pulso real que leve o sistema de um estado inicial para um estado final exatamente da mesma forma que a matriz alvo faria.

Cada SMP corresponde a apenas uma operação ou estado, porém uma operação ou estado podem ser criados, talvez com diferentes graus de fidelidade, por uma infinidade de SMP's, podendo eles terem diferentes números de segmentos, potência, fase e duração.

Para se determinar os parâmetros ótimos do SMP foi usado um algoritmo de minimização feito para o Matlab. O teste de fidelidade dos estados é um pouco diferente do teste de fidelidade das operações, porém o processo de otimização é o mesmo. Para ambos, a sequência de passos é a seguinte:

- 1. Escolha da operação lógica ou estado;
- 2. Escolha da formatação do pulso, como número de segmentos, limites dos parâmet-

ros;

- 3. Chute inicial dos parâmetros;
- 4. Teste da fidelidade do resultado;
- 5. Busca de novos parâmetros de acordo com a fidelidade (Simplex);

Quando fazemos a otimização de uma operação lógica, utilizamos em geral de 20 a 40 segmentos de pulso, dependendo da fidelidade e da duração do pulso obtido, e colocamos as seguintes limitações nos parâmetros:

- De 0 a $\frac{\pi}{100} * 10^6$ ou $\frac{\pi}{60} * 10^6$ para a potência;
- De 0 a 2π para a fase;
- De 0 a $50 * 10^{-6}$ ou $80 * 10^{-6}$ para a duração do segmento.

Já quando fazemos a otimização de um estado, utilizamos as mesmas limitações, porém precisamos de quatro pulsos para fazer a média temporal com 10 segmentos em cada um deles.

Limitamos a potência a um valor não muito alto pois no espectrômetro há um problema de saturação e não linearidade para valores de potência um pouco mais elevados. Apesar de essa não linearidade ser pequena e de pouco efeito no uso geral do espectrômetro, essa variação pode causar grande desvio no resultado esperado de um SMP. É também parâmetro de potência o que representa o maior problema na passagem de valores para o espectrômetro, pois é necessário saber com precisão na linguagem do espectrômetro qual o valor que corresponde a uma rotação do sistema em um ângulo de $\frac{\pi}{2}$. Os problemas que surgem disso serão mostrados na próxima seção.

Depois de escolhermos a operação e ajustar os parâmetros necessários, o programa partirá de um valor inicial aleatório para buscar o SMP ideal. Para isso é utilizado o método de minimização Nelder-Mead Simplex (54) Depois de uma sequência de execução

do Simplex, verifica-se o valor da fidelidade da operação realizada pelo SMP. Se esse valor já tiver atingindo um nível aceitável, o programa termina e retorna os parâmetros do SMP. Caso contrário, outra seqüência do Simplex é executada até que um valor bom de fidelidade seja atingido.

4.3.1 Simplex

O método de minimização Simplex recebe um valor inicial e ao redor dele constrói um poliedro N-dimensional. N é o número de parâmetros do SMP. Se o pulso que será construído possui 25 segmentos, então N será 75, já que para cada segmento do pulso existem 3 parâmetros. Esse poliedro contém N+1 vértices. Cada um desses vértices possui N coordenadas no espaço N-dimensional que representam cada uma um parâmetro do SMP. Em seguida, calculamos a evolução gerada pelos SMP's de cada vértice.

Tendo os valores de fidelidade de cada vértice fazemos a seguinte análise:

- 1. Observamos qual é o melhor e qual é o pior vértice. Se o melhor vértice possuir um resultado próximo o suficiente, terminamos a busca;
- 2. Reflexão - Refletimos o pior vértice sobre o ponto equidistante a todos os outros vértices;
- 3. Expansão - Se esse novo vértice for melhor que todos os outros, expandimos o simplex levando o novo vértice mais adiante na mesma direção em que foi refletido. Se o vértice expandido 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 não gerou um ponto melhor, o vértice refletido é contraído, na mesma direção em que foi refletido. Se o vértice contraído for melhor

que o pior, 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;

Figura 10. Representação gráfica dos passos do algoritmo na busca em um espaço bidimensional. A representa o melhor vértice, B o intermediário e C o pior.

4.4 Simulação do espectro

Uma forma útil de olhar os resultados é simulando os espectros que serão gerados no espectrômetro. Isso nos ajuda a ter uma idéia de que resultado esperar quando calibrarmos corretamente os pulsos no espectrômetro e a ter uma idéia de quão bons estão os resultados

antes de fazer a TEQ. Podemos também posteriormente considerar na simulação dos espectros erros experimentais conhecidos para saber quais os seus efeitos.

Para começar, consideremos um espectro de equilíbrio como dado na figura (11):

Figura 11. Espectro de equilíbrio simulado de um núcleo quadrupolar com $I=7/2$.

Este é um espectro de equilíbrio perfeito. Esse espectro desconsidera vários efeitos que surgirão ao se fazer a medida no espectrômetro. Um deles, e que causa grande dificuldade no momento da calibração, é a evolução quadrupolar que ocorre durante a aplicação do pulso de leitura. Por enquanto vamos desconsiderar todos esses efeitos, e olharmos apenas para as simulações dos resultados ideais.

As figuras de (12) a (14) mostram alguns resultados que obtemos ao aplicar os pulsos de tomografia, descritos no capítulo 3, a alguns estados finais. Mostramos apenas o espectro de tomografia da coerência zero, pois as demais são desprezíveis nos casos mostrados.

Figura 12. Espectro da coerência zero do estado $|000\rangle$

Figura 13. Espectro da coerência zero do estado $|001\rangle$

Figura 14. Espectro da coerência zero do estado $|011\rangle$

Não podemos esperar obter resultados idênticos quando fazemos as nossas medidas devido a uma série de erros envolvidos na utilização do espectrômetro. Podemos levar em consideração algumas das fontes de erro conhecidas que existem no espectrômetro e observarmos o quanto isso afeta o resultado ideal e o quanto a simulação dos erros que conhecemos se assemelha ao que observamos no espectrômetro quando fizemos o experimento de fato.

4.4.1 Erros de discretização dos parâmetros

Os parâmetros calculados pelo algoritmo de otimização são variáveis de precisão dupla. Porém o espectrômetro não pode manter a mesma precisão e, portanto trunca os valores. Cada um dos parâmetros é truncado de forma diferente:

- Potência: dividida em 1024 níveis, sendo 1023 o nível de maior potência e 0 o mínimo
- Fase: Arredondada para o múltiplo de meio grau mais próximo
- Tempo: Arredondamento para o múltiplo de $.3 \mu s$ mais próximo

Esse arredondamento de parâmetros causa uma diminuição da fidelidade do estado ou porta produzido. Simulando os espectros podemos ver uma pequena mudança nos estados mostrados anteriormente.

Figura 15. Espectro da coerência zero do estado $|000\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.

Essa variação vista em (15), (16) e (17) não chega a ser tão grande e ainda é possível ver a semelhança entre os espectros.

Figura 16. Espectro da coerência zero do estado $|001\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.

Figura 17. Espectro da coerência zero do estado $|011\rangle$ considerando o efeito da discretização dos parâmetros do pulso.

4.4.2 Efeito da Interação Quadrupolar

Durante a aplicação do pulso de leitura, a rádio-frequência não é a única interação que age sobre o sistema. Ele também evolui segundo o hamiltoniano quadrupolar.

Esse efeito é muito importante e causa muita dificuldade na hora da calibração da potência dos pulsos. Fica difícil determinar qual a potência que corresponde realmente a um pulso $\pi/2$, e caso essa determinação não seja feita com precisão, afetará completamente o resultado da geração do estado ou operação lógica. Uma pequena variação de apenas 2% no valor de calibração da potência gera o espectro mostrado em (18) para o estado $|000\rangle$. O efeito torna-se visível também nas demais coerências como visto em (19). As

coerências que deveriam ser zero passam a ter um valor bem significativo.

Figura 18. Espectro da coerência zero do estado $|000\rangle$ com descalibração de apenas 2% da amplitude do SMP.

Figura 19. Espectros obtidos após aplicação dos pulsos de tomografia com descalibração de 2% da amplitude do SMP.

Se a descalibração for de 10%, já nem se reconhece mais o padrão do estado $|000\rangle$, como mostrado na figura (20).

O processo de calibração e formas de contornar esses erros são discutidos no capítulo de resultados a seguir. Esse é um dos efeitos de maior importância nos resultados finais e afeta tanto a execução dos SMP's quanto os pulsos de tomografia. Podemos ver que os SMP's têm capacidade de gerar qualquer porta ou estado desejado, e pode ser adaptado e construído para qualquer sistema, sendo bem conhecido o hamiltoniano do sistema e as

Figura 20. Espectros obtidos após aplicação dos pulsos de tomografia com descalibração de 10% da amplitude do SMP.

limitações do equipamento.

4.5 Considerações finais

Neste capítulo mostramos que os pulso fortemente modulados (SMP) são ferramentas bastante úteis tanto na geração dos estados necessários para o processamento da informação quântica como na execução de operações lógicas. Esses pulsos numericamente otimizados devem ser obtidos de maneira específica para a operação lógica que se deseja realizar ou estado que se deseja criar. Além disso, foi mostrado que o equipamento que utilizamos para fazer a implementação dos pulsos SMP deve ser capaz de sintetizar pulsos de RF com modulação de fase, amplitude e frequência, embora tenhamos optado apenas pela modulação de fase e amplitude por causa de características específicas do espectrômetro que utilizamos. Escolhemos então construir pulsos divididos em vários segmentos com fase e amplitude constantes e cada um com uma duração diferente. Temos para cada N

segmentos do pulso, um conjunto de três variáveis de controle e para os pulsos todos um total de $3*N$ variáveis, portanto. O número de segmentos deve ser um que proporcione suficientes variáveis de controle para realizar uma operação. Em nosso caso a experimentação e a duração total do pulso foram utilizadas primordialmente para a escolha do número ideal de segmentos. Além de determinar as condições adequadas para implementação dos pulsos SMP, realizamos também uma investigação dos principais parâmetros experimentais que afetam a performance dos pulsos. No capítulo seguinte, apresentaremos a utilização dos pulsos SMP na criação de estados pseudo-puros e implementação de operações lógicas em sistemas quadrupolares de spin $7/2$.

5 *Resultados experimentais*

O objetivo deste capítulo é apresentar os principais resultados que demonstram o uso dos pulsos SMP para implementações no processamento da informação quântica. Para isso, apresentaremos inicialmente uma breve descrição do sistema físico que será utilizado nessas demonstrações, incluindo as características, material utilizado e a preparação da amostra. Em seguida, apresentaremos o aparato experimental utilizado, os procedimentos e calibrações. Por fim, serão apresentados resultados experimentais que comprovam a possibilidade da utilização dos SMPs para implementações em processamento de informação quântica em núcleos de spin $7/2$ em cristais líquidos. Estes incluem a geração dos estados pseudo-puros correspondentes a base computacional de três q-bits, implementação da porta Toffoli e dos algoritmos de Deutsch-Jozsa e Grover para três q-bits.

5.1 Sistema físico

Para se utilizar um sistema físico (um sistema de spins no caso de RMN) em implementações de processamento de informação quântica é necessário que ele preencha alguns requisitos básicos. No caso da RMN, o principal deles é que a amostra produza linhas espectrais bem definidas das quais os parâmetros que definem o hamiltoniano dos spins nucleares possam ser extraídos. No entanto, em RMN convencional, o sinal obtido é resultante da contribuição de um *ensemble* macroscópico de moléculas e, conseqüentemente,

o espectro observado contém contribuição de todos os núcleos de uma dada espécie. Portanto, é necessário que a contribuição de um dado tipo de núcleo para o hamiltoniano de spin seja idêntica em cada molécula do sistema. Se isso acontece, pode-se imaginar que um dado spin nuclear seja um q-bit replicado em cada molécula do sistema.

Outra necessidade são tempos de relaxação longos suficientes para que os pulsos de rádio frequência que implementarão as operações lógicas possam ser aplicados antes que o sistema perca coerência. Uma possibilidade é o uso de moléculas em soluções isotrópicas, nas quais as interações que definem o sistema de spins nucleares são estritamente intra-moleculares, o que faz com que os pré-requisitos mencionados anteriormente sejam atendidos. No entanto, as interações envolvidas nesse caso são fracas e para que sejam observadas, é necessário que o equipamento de RMN possua alta homogeneidade e estabilidade de campo magnético. Este não é o caso do espectrômetro que dispomos no laboratório, uma vez que o mesmo é dedicado ao estudo de materiais sólidos, onde as especificações de alta homogeneidade e estabilidade de campo magnético são bem menores, pois neste caso o alargamento devido às interações de spin nuclear geralmente superam em muito os alargamentos devido a inomogeneidade e instabilidade de campo. Outra opção é o uso de núcleos pertencentes a redes cristalinas, onde as interações de spin nuclear que definem o sistema de RMN são locais e reproduzidas ao longo de toda a amostra. Nesse caso, as interações de spin nuclear são bem mais intensas, o que permite a utilização de um espectrômetro específico para o trabalho com sólidos.

Um caso particular é o caso de núcleos quadrupolares em matrizes líquido-cristalinas, que possuem tempos de relaxação longos e um hamiltoniano definido exclusivamente pela interação entre o momento de quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico nas vizinhanças do núcleo (interação quadrupolar). No entanto, é importante que todos núcleos que contribuirão para o sinal de RMN, experimentem a mesma interação quadrupolar, ou seja, mesmo gradiente de campo elétrico. Para se conseguir isso em um cristal líquido, é necessário que haja um alinhamento molecular macroscópico em uma única direção, que geralmente ocorre quando colocamos o cristal líquido sob efeito de um campo mag-

nético intenso. Portanto, o cristal líquido deve estar em uma fase que facilite a orientação molecular sob efeito do campo magnético. Dadas essas condições, descreveremos a seguir o sistema físico que utilizamos para representação dos q-bits e algumas características da amostra utilizada.

5.1.1 Características gerais de um cristal líquido

Cristais líquidos são compostos que apresentam muitas das características de um líquido, como fluidez, e ao mesmo tempo características de um arranjo cristalino (55). Os cristais líquidos são divididos em dois tipos: Cristais Líquidos Termotrópicos (TLC) e Liotrópicos (LLC). Os TLCs tem suas fases cristalinas definidas somente pela temperatura da amostra. Já nos LLCs, as fases são determinadas pela temperatura e concentração da amostra. Em nossos experimentos, utilizamos um cristal líquido liotrópico (LLC) devido a sua alta fluidez, que facilita a rápida orientação em relação ao campo magnético, tornando o ambiente eletrônico muito semelhante nas várias regiões do cristal.

A amostra é composta por uma molécula anfifílica, que possui uma cabeça polar e uma cauda apolar. Dissolvida em água (em nosso caso água deuterada para evitar a interação dipolar entre os hidrogênios da água e os núcleos de césio que serão utilizados no experimento de CQ) essas moléculas tendem a se organizar em micelas nas quais a cabeça polar fica voltada para a superfície externa e a cauda apolar para a superfície interna, como se pode ver na figura (21). Alterando a temperatura e a concentração, a forma dessas micelas se modifica.

Algumas das possíveis fases que um LLC pode ser encontrado são: A) fase cilíndrica empacotada hexagonalmente anisotrópica. Nessa fase formam-se cilindros em cuja superfície fica a cabeça polar enquanto a cauda apolar fica para o interior, tal como mostrada na figura (21). Todos esses cilindros ficam organizados lado a lado de forma hexagonal,

em um arranjo tipo colméia. B) Fase micelar isotrópica. Nessa fase, ao invés de cilindros formam-se esferas com cabeça polar voltada para a superfície e cauda apolar para o interior, figura (21)B. C) Fase vesicular isotrópica. Organiza-se da mesma forma que a fase micelar isotrópica porém tem a casca formada por uma camada dupla, figura (21)C. D) Fase lamelar isotrópica. Nesse caso as moléculas se alinham lado a lado em longos planos tendo ambas faces formadas pelas cabeças polares das moléculas. Essa fase é de interesse, pois o gradiente de campo elétrico devido a orientação das moléculas é unidirecional em toda micela, diferente dos outros casos mostrados, figura (21).

Uma vez que as micelas podem ser alinhadas macroscopicamente pela aplicação do campo magnético utilizado no experimento de RMN esse tipo de fase é a ideal para produzir o sistema com as características nemáticas para o experimento de CQ via RMN. Para isso é também necessário que o CL possua fluidez de um líquido, o que acontece quando o cristal líquido está em uma fase chamada nemática. Logo em um cristal líquido lamelar na fase nemática a aplicação do campo magnético produz um alinhamento molecular macroscópico de modo que os núcleos quadrupolares do cristal experimentem gradientes de campo elétrico muito semelhantes, fazendo com que possamos considerar que tenhamos cópias idênticas de um núcleo quadrupolar (no nosso caso os núcleos do íon de césio 133) sob ação de um gradiente de campo elétrico, cujos parâmetros podem ser determinados a partir do espectro de RMN da amostra macroscópica.

5.1.2 Preparação e características da amostra utilizada nos experimentos

O cristal líquido utilizado foi o Pentadecafluorooctanoato de Césio (56, 55), fornecido pelo professor Patrick Judeinstein da Universidade de Paris-Sud em Orsay - França, dissolvido em água deuterada. As características que nos levaram a escolher esse cristal líquido para os experimentos de CQ foram: facilidade na preparação da amostra; fa-

Figura 21. Algumas das fases de um cristal líquido liotrópico. A) fase cilíndrica empacotada hexagonalmente anisotrópica; B) fase micelar isotrópica; C) fase vesicular isotrópica; D) fase lamelar isotrópica.

cidade de orientação do sistema ao ser colocado no campo magnético em temperatura ambiente; linhas de espectro de RMN do núcleo de cério ^{133}Ce ($I=7/2$) muito bem definidas, correspondendo a um sistema de spins com 8 níveis de energia, o qual pode ser associado a um sistema de 3 q-bits.

Figura 22. Representação da molécula do pentadecafluorooctanoato de cério

Para a preparação da amostra, utilizou-se 50 mg de CsPFO e 97 mg de água deuterada, correspondendo a uma proporção em massa de 37,5% de CsPFO e 72,5% de água.

Nessas concentrações espera-se a formação de um cristal líquido com a fase nemática em temperatura ambiente. As fases desse cristal como função da temperatura e concentração podem ser encontradas em (56). Misturou-se os ingredientes em um tubo que foi colocado em um agitador por dez minutos. Após esse tempo, a amostra adquiriu um aspecto de espuma branca. Colocou-se então a amostra por meia hora em uma centrífuga a 3000 rpm. Depois disso, a amostra apresentou um aspecto líquido transparente, porém com a presença de algumas bolhas. Essas bolhas foram removidas agitando a amostra por 10 minutos utilizando ultrassom. A presença de bolhas é totalmente indesejável pois bolhas que fiquem dentro do porta amostra durante o experimento de RMN distorcerão o efeito dos campos magnéticos aplicados. Com a amostra pronta, o material foi coletado com um seringa e injetado dentro de um porta amostras esférico de diâmetro 3,5 mm e depois selado.

5.1.3 Características do espectro de RMN do cristal líquido de CsPFO

O cristal líquido de CsPFO utilizado é considerado nemático, lamelar, devido ao formato de suas micelas, e calamítico, devido ao formato molecular. Essa fase calamítica, corresponde a uma molécula em formato de bastão.

O alinhamento das moléculas com o campo magnético faz surgir um gradiente de campo elétrico unidirecional que interage com o quadrupolo elétrico do núcleo de césio presente na molécula. Dessa forma, observaremos um espectro característico de um núcleo quadrupolar com a forma dada na figura (23). Esse espectro possui 7 linhas correspondentes as transições de *single quantum* entre os 8 níveis de energia do núcleo. O valor ω_q corresponde à frequência do acoplamento quadrupolar sendo medido diretamente pela separação entre as linhas. De fato, como discutido no capítulo 3, esse valor depende da orientação do sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico com re-

speito ao campo magnético B_0 . Uma vez que tal orientação é dependente da temperatura, o acoplamento quadrupolar depende fortemente dessa grandeza, tornando o controle da mesma durante o experimento crítico. Uma vez que os experimentos são geralmente longos, uma mínima alteração na temperatura (da ordem de 2 graus) altera o parâmetro de acoplamento quadrupolar, prejudicando a qualidade dos resultados. A figura (24) ilustra a orientação da molécula em relação ao campo magnético.

Figura 23. Simulação do espectro de equilíbrio.

Figura 24. A) Orientação de um momento de quadrupolo elétrico em relação ao campo magnético; B,C,D,E) Representação de distribuição de orientações das micelas na presença de campo magnético (B e D) e na ausência de campo magnético externo (C e E).

5.2 Aspectos experimentais

5.2.1 Descrição básica do aparato experimental

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Varian Inova com campo de 9.4T (frequência de 400 MHz para o núcleo de hidrogênio e 52,4 Mhz para o núcleo de césio 133), localizado no Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física de São Carlos. O sistema conta com um transmissor de RF capaz de gerar pulsos com resolução máxima de $0,2 \mu\text{s}$, controle de amplitude em 12 bits (4096 passos, contrados por um parâmetro denominado tpwrm), acoplado a um modulador de RF resolução de fase $0,5$ graus, temporal de $0,2 \mu\text{s}$ e de amplitude de 10 bits (1024 passos). Possui ainda um amplificador de RF sintonizável na faixa de 10 a 200 MHz com potência máxima de 300 W, acoplado a um conjunto de atenuadores (com atenuação controlada por uma parâmetro de 8 bits - 64 passos - denominado tpwr).

A sonda de RF utilizada foi uma sonda com bobina de 5 mm de fabricação pela empresa Jackobsen. A sonda é projetada para experimentos com amostras sólidas onde geralmente se usa a técnica de rotação em torno do ângulo mágico e por isso a bobina possui uma inclinação de $54,7^\circ$ em relação ao campo magnético tal como mostrado na figura (25) . O sistema de aquisição e processamento é baseado no programa VNMR da empresa Varian que permite a programação de seqüências de pulsos diversas, controle de parâmetros experimentais (duração e potência dos pulsos, tempos de espera, tempos de aquisição, etc).

Um detalhe importante para realização dos experimentos de CQ é que a excitação deve ser uniforme ao longo de toda a amostra. Para isso, a amostra deve estar contida em uma região da bobina onde o campo de RF seja garantidamente uniforme. Testes realizados previamente (35) mostraram que isso é conseguido se a amostra (com comprimento e

diâmetro aproximadamente iguais a metade das dimensões da bobina) for colocada no centro da bobina. Foi então construído um porta amostra esférico (bulbo) com 3,5 mm de diâmetro, onde a amostra é acondicionada e colocada no interior da bobina solenoidal de 5mm de diâmetro como mostrado na figura (25) . Antes da calibração dos pulsos, a sonda deve ser sintonizada para o tipo de núcleo utilizado no experimento. Para isso a bobina faz parte de um circuito RLC tipo tanque (57) que possui dois capacitores variáveis que são utilizados para ajustar a frequência e fazer o acoplamento entre a impedância do circuito e a impedância de saída do amplificador (50Ω com fase zero graus). Em nossos experimentos utilizamos o núcleo de césio cuja frequência de ressonância é de 52,4 MHz.

Geometria e Posicionamento

Figura 25. Ilustração das dimensões do porta amostras e da bobina de RF utilizado nos experimentos. Figura adaptada da referência (35)

5.2.2 Calibração dos pulsos

A utilização dos pulsos SMP requer que o espectrômetro possua capacidade de fazer mudanças rápidas de frequência, amplitude e fase. Isso pode ser realizado facilmente utilizando o modulador de RF do espectrômetro. É possível controlar a fase, potência e frequência do pulso com as resoluções descritas no item anterior. No entanto, o tempo para troca de frequência no espectrômetro utilizado é de aproximadamente $4\mu s$ (59) que é cerca de 10 % do tempo típico de evolução do sistema sob a ação da interação

quadrupolar($\frac{1}{3\nu_q 50\mu s}$). Assim, para evitar erros devido à evolução do sistema entre intervalos do pulso SMP, escolhemos não fazer a modulação de frequência diretamente, mas de fato esta existe, pois uma modulação de fase no tempo implica obviamente em uma modulação de frequência da RF.

Para aplicar corretamente os pulsos, devemos saber exatamente a potência que estamos aplicando à amostra. Os parâmetros de controle de potência do programa do espectrômetro (tpwr e tpwrm) não correspondem diretamente a nenhuma grandeza física que possa ser inserida na otimização dos pulsos. O parâmetro tpwr é mantido constante igual ao seu valor máximo (0 de atenuação na saída do amplificador) e necessitamos apenas fazer a correspondência entre o parâmetro tpwrm e a frequência de nutação ω_1 . Podemos fazer isso atribuindo um valor fixo para a duração do pulso t_p procurando qual valor de tpwrm será o necessário para a rotação de $\pi/2$. Dessa forma, é variado tpwrm em torno de 20 valores indo da menor potência até a máxima.

Se o pulso de RF for tal que $\omega_1 \gg \omega_q$, o efeito da evolução sob a ação da interação quadrupolar durante o pulso pode ser desprezado. Neste caso, o que é visto é que a amplitude das linhas espectrais começa de um valor mínimo e cresce de forma senoidal ($\text{sen}(\omega_1 t_p)$) até um máximo na potência, que corresponde a uma rotação de $\pi/2$, decrescendo em seguida como visto na figura 26. Como $\omega_1 = \text{tpwrm} \cdot \text{alpha}$, onde *alpha* é a constante de calibração, a partir desse gráfico podemos extrair *alpha* graficando a intensidade das linhas espectrais como função tpwrm e fazendo um ajuste pela função $\text{sen}(\text{tpwrm} \cdot \text{alpha} \cdot t_p)$. No entanto, o limite $\omega_1 \gg \omega_q$ muitas vezes não pode ser atingido devido a limitação de potência do equipamento. Por exemplo, para obter essas condições para núcleo de césio 133 em nosso sistema, precisaríamos utilizar um pulso com duração menor que $3\mu s$. Para pulsos com duração superior a isso, o termo do hamiltoniano de evolução que depende da interação quadrupolar afeta a evolução dos spins nucleares da amostra durante a aplicação do pulso, levando a um desvio do comportamento senoidal da curva das amplitudes das linhas como função de tpwrm, como mostrado na figura 27. Além disso, o cristal líquido de CsPFO é um condutor iônico e para níveis muito

altos de potência a penetração de radiofrequência na amostra fica prejudicada, tornando a excitação dos spins pelo campo de RF inhomogênea ao longo da amostra.

Assim, nesse sistema é mais adequado utilizar um método de calibração em baixa potência, o que pode ser feito utilizando pulsos seletivos. Como mencionado no capítulo 3, pulsos seletivos são geralmente de baixa potência e longa duração e, quando aplicados com a frequência correspondente a uma certa linha do espectro, excita apenas a transição correspondente a mesma (26). Assim, se aplicamos um pulso seletivo na transição central e observamos a amplitude da linha central como função da duração do pulso para uma potência de RF ($tpwrm$) fixa e baixa, veremos que essa amplitude varia de forma senoidal, com uma frequência de $4\omega_1$ (25). Isso está mostrado na figura (28), onde apresentamos um conjunto de espectros simulados como função do tempo de pulso e para a condição $\omega_1 \ll \omega_q$. Medindo diretamente essa frequência poderemos encontrar o valor de α através da mesma relação $\omega_1 = tpwrm \cdot \alpha$. É importante notar que neste caso a evolução sob a ação da interação quadrupolar durante o pulso de RMN é levada em conta para obter o valor $4\omega_1$ e por isso esse método não sofre o mesmo problema que o caso anterior (pulsos não seletivos). Mesmo após obter o valor de α através dessas medidas, podemos ainda melhorá-lo, fazendo um teste com alguma sequência de resultado conhecido. Essa sequência pode ser por exemplo uma sequência para rotação de $\frac{\pi}{2}$ em torno do eixo X, ou para geração do estado pseudo-puro $|000\rangle$. Essa sequência é realizada com vários valores de α bem próximos aos que foram calculados e observa-se então se há alguma melhora no resultado. Dessa forma é obtido um valor mais preciso para α , pois como mostrado no capítulo anterior uma pequena descalibração de potência pode gerar resultados muito distantes dos esperados.

Figura 26. Figura das linhas espectrais de um sistema quadrupolar com $I=7/2$ conforme se varia o parâmetro ω_1 no limite $\omega_1 \gg \omega_q$

5.2.3 Preparação dos experimentos envolvendo pulsos fortemente modulados

Toda a preparação e calibração dos pulsos é feita através do programa VNMR instalado no computador que controla o espectrômetro. O programa se divide em três janelas principais como visto na figura (29). A janela superior corresponde ao ambiente de linha de comando, em que são passadas as instruções. A janela do centro corresponde a parte gráfica do programa, em que se pode visualizar o diagrama da sequência de pulsos e o espectro adquirido. A janela inferior é onde são mostradas as informações da sequência carregada. Primeiramente, realiza-se a calibração de potência para se obter o valor de α . Durante essa calibração, o valor de index é escolhido como -1. Isso fará com que a sequência corresponda a apenas um pulso de excitação com potência dada por $tpwr$ e duração dada por pw em μs . Após calcular α , seu valor é atribuído através da linha de

Figura 27. Figura das linhas espectrais de um sistema quadrupolar com $I=7/2$ conforme se varia o parâmetro ω_1 no limite $\omega_1 \ll \omega_q$

comando. É obtido então um espectro de referência, que servirá para obter a frequência das linhas espectrais e calcular o acoplamento quadrupolar. Sendo feito isso, executamos a macro gerada pelo programa de otimização. Essa macro deve observar os valores calculados de α e ω_q calculados momentos antes para depois gerar o arquivo contendo os parâmetros do pulso. Primeiro a macro irá calcular os valores de tempo de cada segmento baseado no valor do acoplamento quadrupolar. É feito um arredondamento de forma que os valores sejam múltiplos de $0,3 \mu s$ (resolução temporal do espectrômetro). O próximo cálculo feito é para se determinar o valor de $tpwrm$ correspondente ao pulso. No arquivo do pulso o segmento de maior potência recebe o valor de 1023 e com o valor de α e ω_q calcula-se o $tpwrm$ correspondente. Dessa forma, o programa de otimização não precisa saber com precisão o valor do acoplamento quadrupolar, pois cada vez que é rodada a macro a sequência de pulsos é atualizada para o valor de α e ω_q mais atual. A macro escreve o pulso modulado para um arquivo no formato .RF. Esse arquivo contém três parâmetros por segmento de pulso: fase, potência e duração. Cada segmento do pulso

Figura 28. Espectro da linha central de um sistema quadrupolar com $I=7/2$ em vários intervalos de tempo durante a aplicação de um pulso seletivo.

corresponde a uma linha no arquivo.

A primeira coluna contém os valores das fases, escrito em graus. A precisão dessa variável permite uma definição de até meio grau. A segunda coluna contém os valores de potência. Essa variável é definida em 10 bits, existindo portanto 2^{10} níveis diferentes de potência. Esses valores são apenas valores relativos, pois o software sempre os normaliza em relação ao valor máximo da sequência, ficando a potência real dependente dos parâmetros $tpwr$ e $tpwrm$ correspondentes. Concluindo, o primeiro passo para a geração do SMP é a otimização numérica, que faz escrita da macro como descrito no capítulo anterior. O passo seguinte é feito no espectrômetro, onde se mede o acoplamento quadrupolar e calibra-se a potência, fazendo a equivalência entre $tpwrm$ e ω_1 . Após isso é executada a macro feita pelo programa de otimização de forma a gerar o arquivo .RF e atualizar os valores de pw e $tpwrm$. Com o arquivo pronto, ele pode ser chamado em qualquer sequência. Com a sequência pronta, basta executá-la.

Figura 29. Tela básica do programa VNMR.

Na figura (29) pode-se ver que foram numeradas 7 variáveis tpwrm e pw. As variáveis tpwrm pw de 1 a 4 correspondem às potências e durações relativas aos 4 pulsos usados para a geração de um estado pseudo-puro. As variáveis de 5 a 7 correspondem às potências e durações relativas a 3 operações lógicas que podem ser realizadas logo após a geração do estado pseudo-puro. Elas são executadas sequencialmente sendo 5 a primeira e 7 a última. Determinamos quais das operações serão executadas através do parâmetro index. Quando index=0, apenas a geração dos estados pseudo-puros será realizada. Quando index é 1, 2 ou 3 corresponde a execução até a operação 5, 6 ou 7 respectivamente, tal como ilustrado na figura (29).

5.2.4 Resultados experimentais

O primeiro passo dado para obter os resultados experimentais é feito no computador, fazendo as otimizações e simulações dos resultados. Entenda-se por simulação dos resultados uma simulação numérica da evolução da matriz densidade do sistema sob a ação do pulso (ou pulsos) de SMP otimizado, à partir de um dado estado inicial. Assim, para avaliar o resultado da otimização, o estado final simulado é comparado com o estado esperado teóricamente e uma fidelidade entre os mesmos é calculada. Denominaremos essa fidelidade de "fidelidade teórica" daqui em diante.

Por outro lado, para avaliar a precisão do resultado experimental utilizaremos a fidelidade calculada utilizando a matriz densidade experimental tomografada e a matriz densidade esperada. Denominaremos essa fidelidade de "fidelidade experimental" daqui em diante. Assim, a comparação entre a fidelidade teórica e a fidelidade experimental permite separar os possíveis erros decorrentes do processo de otimização numérica daqueles devido a implementação experimental.

5.2.4.1 Implementação de rotações usando pulsos SMP

É útil obter primeiramente resultados de fácil visualização, como por exemplo uma rotação de $\pi/2$. Assim, foi otimizado um pulso SMP que implementa uma rotação em torno do eixo x, possuindo 25 segmentos mostrados na tabela (1).

Podemos substituir o pulso de leitura do estado de equilíbrio por esse SMP. Dessa forma, o resultado correto será a observação do mesmo padrão do espectro de equilíbrio. Por esse motivo, é mais fácil e rápido verificar se a calibração está correta olhando o quão próximo o espectro de equilíbrio está do espectro do SMP. Para fins de comparação visual,

Tabela 1. SMP da rotação em torno do eixo x

$\omega_1 (10^4 rad/s)$	$\phi (rad)$	$\Delta t (\mu s)$
3.141590	1.720941	25.840078
0.799845	0.698327	53.085793
3.137112	3.911042	14.277701
1.048803	2.202522	52.322475
3.108795	1.936235	16.014455
1.724618	0.203292	54.528933
1.513784	4.675778	37.175787
0.489068	2.456549	59.533046
2.613838	5.659142	68.605543
1.655227	3.619770	46.152095
2.005210	2.669207	37.260542
3.141589	5.458856	69.634947
3.141592	3.043270	65.714808
2.702195	0.911986	57.861036
0.719846	3.860733	65.081161
1.608601	4.941401	50.849087
3.140856	0.319863	23.755621
3.141426	4.207436	20.369073
1.412910	2.035011	23.711153
2.000277	5.771239	52.993825
0.343649	1.473510	49.343254
1.394575	4.607943	29.371583
2.418042	2.802572	74.284280
0.217055	0.240431	44.216302
1.387437	1.356432	27.302378

as matrizes densidade foram representadas através do diagrama de barras, representação que será adotada em todos os resultados mostrados daqui em diante.

Figura 30. Resultado da tomografia do estado obtido após uma rotação em torno do eixo y realizada com SMP e ao lado o resultado da tomografia do estado obtido após aplicação de um pulso hard $\pi/2$.

A fidelidade teórica para esse SMP era de 0,9999 e a otimização levou em torno de dez minutos para ser completada. A matriz densidade correspondente ao estado após a aplicação da rotação com SMP é vista na figura (30), juntamente com a matriz densidade do estado obtido após uma rotação com um pulso $\pi/2$ com duração de $5 \mu s$. A obtenção dos resultados da matriz densidade foi feita utilizando o método de tomografia discutido anteriormente. Os resultados estão próximos e a fidelidade medida foi de 82SMP, o que é um fator fundamental para execução de operações lógicas mais complexas.

5.2.4.2 Implementação dos estados da base computacional usando pulsos SMP

Uma vez demonstrada a capacidade de se executar rotações utilizando a técnica de SMP, objetivamos agora demonstrar a capacidade de execução de um algoritmo quântico

completo. No entanto, antes disso é necessário demonstrar a capacidade de construção de estados pseudo-puros, correspondentes a base computacional, pois serão a parte inicial de qualquer algoritmo. Inicialmente otimizamos pulsos SMP para preparação dos estados da base computacional $|000\rangle$ a $|111\rangle$. A otimização dos estados pseudo-puros foi feita utilizando quatro médias para o processo de média temporal, sendo que o SMP para cada média possuía 10 segmentos. Na figura (31) estão mostradas as matrizes densidades de desvio experimentais, obtidas pelo processo de tomografia de estado quântico, e as correspondentes matrizes simuladas partindo do estado de equilíbrio e evoluindo o sistema usando os pulsos otimizados para cada estado.

Figura 31. Matrizes densidade experimentais e simuladas correspondentes aos estado da base computacional

Na tabela (2) estão mostradas as fidelidades teóricas e experimentais correspondentes

Tabela 2. Fidelidades dos estados da base computacional produzidos

Estado	Teórica (%)	Experimental (%)
$ 000\rangle$	99,95	82,5
$ 001\rangle$	99,94	93,8
$ 010\rangle$	99,95	95,2
$ 011\rangle$	99,95	95,8
$ 100\rangle$	99,95	92,8
$ 101\rangle$	99,95	88,8
$ 110\rangle$	99,95	91,1
$ 111\rangle$	99,98	87,2

às matrizes densidade representadas na figura (31). Como pode ser observado, as fidelidades correspondentes aos resultados experimentais são sistematicamente mais baixas que os valores esperados teoricamente. Isso pode ser atribuído a erros experimentais, tais como: a) erros na calibração dos pulsos; b) falta de homogeneidade espacial dos pulsos de RF; c) limitação na resolução temporal, de fase e amplitude do modulador de RF do espectrômetro; d) erros introduzidos devido limitação de tempo de resposta da bobina de RF durante rápidas transições entre os diferentes níveis de potências utilizados na implementação dos pulsos de SMP; e) efeitos de relaxação durante os pulsos. No último caso há um fator agravante, que é o fato dos pulsos de SMP utilizados para obter os estados individuais para comporem o estado pseudo-puro médio possuírem diferentes durações. Isso faz com que o efeito da relaxação seja diferente durante cada pulso, gerando erros nos resultados experimentais.

Dentre os diferentes tipos de erros, existem aqueles que são mais significativos para o resultado final, como mostrado no capítulo anterior. A partir das simulações, foi possível determinar quais dos erros eram mais significativos para a diminuição da fidelidade dos resultados. Como visto, a calibração de potência é um fator importante. Um desvio de calibração gera tanto SMP's errados como pulsos de tomografia inadequados. Assim, um erro de calibração de pouco mais que 5% pode diminuir em até 30% a fidelidade de um resultado. Felizmente, esse erro pôde ser corrigido com uma calibração adequada. Como mostrado também, a perda de resolução do modulador gera uma variação muito pequena do resultado esperado e, frente a grandeza dos outros erros, é desprezível. A não

homogeneidade dos pulsos de RF é outro fator de importância, porém mais importante que isso no caso dos SMP's é o tempo de resposta da bobina de RF. A rápida variação das amplitudes dos SMP's muitas vezes não pode ser implementada perfeitamente pela bobina e acaba causando uma perda significativa de fidelidade. Uma forma de contornar esse erro é tentando produzir SMP's que possuam um grau menor de variação de amplitude. Algo importante de se notar é que a duração dos pulsos para a geração dos estados ficava entre 100 e 300 μs . Utilizando pulsos convencionais esse tempo seria da ordem de milissegundos, portanto o SMP já apresenta um ganho nesse aspecto.

5.2.4.3 Implementação de portas lógicas usando pulsos SMP

O próximo conjunto de experimentos que iremos apresentar trata-se da implementação de portas lógicas. Para isso, os pulsos SMP das portas foram construídos e aplicados em alguns estados da base computacional, sendo o estado final tomografado para verificar a ação da porta de acordo com a sua tabela verdade. Novamente, as fidelidades experimental e teórica foram usadas como parâmetro de performance dos experimentos. Para se ter uma idéia inequívoca da implementação experimental das portas, o estado pseudo-puro inicial foi sempre tomografado e conferido. Os pulsos SMP para implementação das portas lógicas foram otimizados utilizando 25 segmentos e levavam em torno de 10 minutos para chegar aos valores ideais (fidelidade teórica acima de 0.9999). Realizamos experimentos com diferentes portas lógicas, porém, por questão de simplicidade e concisão, apresentaremos aqui somente os resultados obtidos para a porta TOFFOLI, que para nós representa o maior desafio em termos de implementação experimental de portas lógicas quânticas, já que opera nos três qubits do sistema. Na figura (32) estão mostradas as matrizes densidades tomografadas antes e após a aplicação das diferentes portas TOFFOLI com q-bits alvo nos q-bits 1, 2 e 3 aos estados $|000\rangle$, $|001\rangle$, $|010\rangle$, $|100\rangle$, $|011\rangle$ e $|111\rangle$. As fidelidades teóricas e experimentais e simuladas estão apresentadas na tabela (3).

Figura 32. Matrizes densidade experimentais dos estados da base computacional obtidos antes e depois da aplicação da porta Toffoli com alvo nos diferentes q-bits.

Tabela 3. Fidelidades das aplicações das portas Toffoli sobre os estados da base computacional.

Operação	Teórica (%)	Experimental (%)
Toffoli ₁ 010⟩	93,27	63,3
Toffoli ₁ 111⟩	97,07	69,7
Toffoli ₂ 100⟩	95,18	62,6
Toffoli ₂ 101⟩	94,89	66,2
Toffoli ₃ 110⟩	77,49	43,3
Toffoli ₃ 101⟩	90,58	60,3

Como pode ser observado, apesar das baixas fidelidades, o estado final pode ser facilmente reconhecido (principalmente pela diagonal da matriz), o que mostra a correta execução da operação implementada pelo SMP. No caso de portas lógicas e para $I=7/2$, um pulso convencional leva algo em torno de dois milissegundos para executar a operação. Os SMP's utilizados possuíam no máximo $300 \mu\text{s}$ de duração e portanto o tempo de relaxação da amostra de aproximadamente 10 milissegundos tem pouco efeito sobre os resultados.

5.2.4.4 Algoritmo de Deutsch-Jozsa

Foi possível com uso dos SMP's implementar o algoritmo de Deutsch-Jozsa. Como mostrado no capítulo 2, com este algoritmo é possível determinar se uma função é balanceada ou constante a partir de uma única avaliação da função. São demonstrados aqui dois casos, um para cada tipo de função, do algoritmo de Deutsch-Jozsa. Um pouco diferente do que discutido no capítulo 2, a última operação será uma porta hadamard sobre os três q-bits e não apenas dois. Isso facilitará a visualização do resultado final, pois no caso de uma função constante, por exemplo, o resultado será exatamente o estado $|000\rangle$ ou $|001\rangle$ e não uma superposição dos dois. Na figura (33) estão mostrados os resultados para os dois casos. A função constante testada retornava sempre o valor 1 e a função balanceada retornava 0 para os estados $|00\rangle$ e $|10\rangle$ e retornava 1 para os estados $|01\rangle$ e $|11\rangle$. Dessa forma, o estado que era esperado no caso constante era $|001\rangle$ e no caso da função balanceada $|011\rangle$. Visualmente, é possível identificar os estados obtidos como aqueles esperados, o que demonstra a capacidade dos pulsos SMP de realizar com sucesso a operação.

Figura 33. Matrizes densidade experimentais obtidas após a aplicação do algoritmo de Deutsch para o caso de uma função constante e balanceada em que os resultados finais devem corresponder aos estados $|001\rangle$ e $|011\rangle$ respectivamente

A tabela (4) apresenta a fidelidade teórica e experimental obtida em cada caso mostrado para o algoritmo de Deutsch-Jozsa. Como pode ser observado a fidelidade teórica é bastante alta, confirmando a correta ação dos pulsos. Já a fidelidade experimental, é relati-

Tabela 4. Fidelidades dos resultados obtidos após a aplicação do algoritmo de Deutsch-Jozsa

Estado	Teórica (%)	Experimental (%)
Deutsch-Jozsa f_c	86,16	64,3
Deutsch-Jozsa f_b	84,29	65

vamente mais baixa o que pode ser atribuído aos mesmo erros discutidos anteriormente. Novamente, apesar da fidelidade mais baixa, os estados finais podem ser reconhecidos.

No caso dos algoritmos, pulsos convencionais levariam muito tempo para executá-lo. Seria necessário uma sequência de pulsos de pelo menos 5 milissegundos para executar o algoritmo, o que torna basicamente impraticável o uso de pulsos convencionais para realização de algoritmos nessa amostra.

5.2.4.5 Algoritmo de Grover

Foi também implementado o algoritmo de Grover. Como mostrado no capítulo 2 esse é um algoritmo de real funcionalidade e no qual se tem um ganho de ordem $\sqrt{N}$. São mostrados na figura (34) o resultado de duas implementações do algoritmo, uma para encontrar o estado $|011\rangle$ e outra para encontrar o estado $|100\rangle$.

Figura 34. Matrizes densidade experimentais obtidas após a aplicação do algoritmo de Grover para busca dos estados $|011\rangle$ e $|100\rangle$

O resultado desse algoritmo no caso de 3 q-bits não é exato. Teoricamente, espera-

Tabela 5. Fidelidade dos estados obtidos após a aplicação do algoritmo de Grover

Estado	Teórica (%)	Experimental (%)
Grover ₀₁₁	91,97	52
Grover ₁₀₀	92,10	52

se que o estado procurado seja encontrado com apenas 97% de probabilidade após uma medida na base computacional. Mesmo assim, é possível identificar que os estados obtidos são de fatos aqueles procurados, comprovando a correlata implementação do algoritmo pelos pulsos de SMP. As fidelidades teóricas e experimentais para esse experimento estão na tabela (5). Novamente, as altas fidelidades obtidas para as simulações comprovam a correta ação dos pulsos otimizados. Embora as fidelidades experimentais sejam menores, os valores obtidos são aceitáveis e comprovam a correta implementação do método, o que pode ser notado pela visualização correta do estado esperado.

Nesse caso também seria necessário uma sequência longa de pulsos que levaria a uma duração da mesma ordem do tempo de relaxação, tornando impossível a implementação do algoritmo nessa amostra sem o uso de SMP's.

5.3 Considerações finais

Neste capítulo apresentamos um conjunto de resultados experimentais que comprovam a viabilidade do uso de pulsos fortemente modulados no processamento da informação quântica em sistemas de 3 q-bits, implementados através de núcleos quadrupolares de spin 7/2. Os resultados apresentados mostraram que a utilização dos pulsos SMP permitem a realização de operações lógicas em sistemas de spin 7/2 em uma escala de tempo da ordem de centenas de microsegundos, que é pelo menos dez vezes menor que se fossem utilizados métodos de rotações sucessivas (26). De fato, a implementação de algoritmos quânticos completos nesses sistemas só foi possível com o uso dos pulsos fortemente modulados. Os resultados foram obtidos através do processo de tomografia do estado quântico, no qual é

possível a reconstrução completa da matriz densidade. Somente a partir desse processo é possível determinar de que forma estão sendo gerados os estados iniciais e qual o efeito que as operações lógicas têm sobre o estado. Utilizando os SMP's, a preparação dos estados da base computacional de 3 q-bits pôde ser feita com fidelidades superiores a 80%, o que demonstra a boa performance do método nessas implementações. Já no caso das portas lógicas, as fidelidades dos resultados experimentais foram relativamente menores, da ordem de 60%, o que advém da acumulação de erros desde a preparação do estado inicial até a execução da operação lógica. Mesmo com a presença de imperfeições experimentais foi possível implementar e testar com relativo sucesso os algoritmos quânticos de Deutsch-Jozsa e Grover com fidelidades da ordem de 60%. Mesmo com fidelidades menores foi possível identificar os estados finais como sendo condizentes com aqueles esperados devido à execução da operação lógica. Uma análise da origem dos erros experimentais mostrou que a principal fonte de erro pode ser atribuída a rápida variação entre níveis distintos de potência nos pulsos SMP, o que aponta para a necessidade de se utilizar métodos de otimização que evitem tais características.

6 *Conclusões e perspectivas*

O objetivo principal desse trabalho foi a construção de pulsos fortemente modulados para aplicação em computação quântica. Uma das vantagens evidenciadas por esse método é a criação de qualquer tipo de evolução com uma duração bem curta em relação aos tempos de relaxação do sistema. Também é bastante útil devido a implementação de várias portas em uma única operação, o que reduz drasticamente o tempo dos pulsos, já que nos casos tradicionais seria feita uma concatenação de várias seqüências de pulsos. Uma outra Como demonstrado no capítulo 4, a simulação desses pulsos foi feita com sucesso sendo que a dificuldade encontrada estava no momento da aplicação experimental desses pulsos. Vários fatores entram em jogo na aplicação experimental dos SMP's. Esses fatores experimentais foram mostrados no capítulo 5, sendo que os principais foram a inhomogeneidade do campo de RF, evolução quadrupolar durante os pulsos de tomografia, dificuldades de calibração e inhomogeneidade das amplitudes dos segmentos dos SMP's. Apesar dessas dificuldades experimentais, puderam ser obtidos resultados experimentais que comprovam a funcionalidade do método nesse tipo de experimento. Fica claro também a possibilidade de aplicação do método em outros tipos de experimentos em que se deseja criar um tipo bem definido de evolução, porém a construção analítica do pulso seja difícil. Os resultados também puderam mostrar a execução de portas lógicas e algoritmos quânticos em um sistema de RMN. Isso foi possível através do uso de médias temporais para gerar os estados pseudo-puros iniciais necessários para a computação quântica.

Uma possibilidade também na criação dos SMP's é o uso de diferentes parâmetros de otimização. Nesse caso, poderia ser otimizado um pulso com, ao invés de vários segmentos

com variações bruscas de amplitude, várias componentes de uma série de Fourier de forma que o pulso possua variações suaves de amplitude e evitando um dos problemas experimentais mencionados. Além disso, uma sequência de pulsos SMP pode ser usada em qualquer tipo de experimento de RMN em que os parâmetros do Hamiltoniano sejam bem definidos. Um exemplo de outros estudos em que SMP's podem ser bem utilizados é por exemplo a criação de estados coerentes de spins, preparação de estados para estudos de emaranhamento de 3 q-bits, simulação da evolução de outros sistemas físicos utilizando RMN.

Referências

- 1 BENIOFF, P. The computer as a physical system: a microscopical quantum mechanical Hamiltonian model of computers as represented by Turing machines. **Journal of Statistical Physics**, v. 22, n. 5, p. 563-591, 1980.
- 2 BENNETT, C.H. Logical reversibility of computation. **IBM Journal of Research and Development**, v. 17, n. 6, p. 525-532, 1973.
- 3 FEYNMAN, R.P. Simulating Physics with computers. **International Journal of Theoretical Physics** v. 21 n. 6-7, p. 467-488, 1982.
- 4 DEUTSCH, D. Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 400, n. 1818, p. 97-117, 1985.
- 5 SHOR, P.W. Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring. In: ANNUAL SYMPOSIUM ON FOUNDATIONS OF COMPUTER SCIENCE, 35., 1994, Santa Fe - MN, EUA. **Proceedings...** New York: IEEE. p. 124-134.
- 6 CIRAC, J.L.; ZOLLER, P. A scalable quantum computer with ions in an array of microtraps. **Nature**, v. 404, n. 6778, p. 579-581, 2000.
- 7 IOFFE, L.B.; GESHKENBEIN, V.B.; FEIGEL'MAN, M.V.; FAUCHERE, A.L.; BLATTER, G. Environmentally decoupled sds-wave Josephson junctions for quantum computing. **Nature**, v. 398, n. 6729, p. 679-681, 1999.
- 8 BANDYOPADHAY, S. Self-assembled nanoelectronic quantum computer based on the Rashba effect in quantum dots. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 13813-13820, 2000.
- 9 TORMA, P.; STENHOLM, S. Quantum logic using polarized photons. **Physical Review A**, v. 54, n. 6, p. 4701-4706, 1996

- 10 CORY, D.G.; PRICE, M.D.; HAVEL, T.F. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an experimentally accessible paradigm for quantum computing. **Physica D**, v. 120, n. 1-2, p. 82-101, 1998.
- 11 CHUANG, I.L.; GERSHENFELD, N.; KUBINEC, M. Experimental implementation of fast quantum searching. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 15, p. 3408-3411, 1998.
- 12 GERSHENFELD, N.; CHUANG, I.L. Bulk spin resonance quantum computation. **Science**, v. 275, n. 5298, p. 350-356, 1997.
- 13 CORY, D.G.; FAHMY, A.F.; HAVEL, T.F. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. **Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, n. 5, p. 1634-1639, 1997.
- 14 FAHMY, A.F.; MARX, R.; BERMEL, W.; GLASER, S.J. Thermal equilibrium as an initial state for quantum computation by NMR. **Physical Review A**, v. 78, n. 2, p. 022317-10, 2008.
- 15 JONES, J.A.; MOSCA, M. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 5, p. 1648-1653, 1998.
- 16 VANDERSYPEN, L.M.K.; STEFFAN, M.; BREYTA, G.; YANNONI, C.S.; SHERWOOD, M.H.; CHUANG, I.L. Experimental realization of Shor's quantum algorithm using nuclear magnetic resonance. **Nature** v. 414, n. 6866, p. 883-887, 2001.
- 17 NIELSEN, M.A.; KNILL, E.; LAFLAMME, R. Complete quantum teleportation using nuclear magnetic resonance. **Nature**, v. 396, n. 6706, p. 52-55, 1998.
- 18 BRAUNSTEIN, S.L.; CAVES, C.M.; JOZSA, R.; LINDEN, N.; POPESCU, S.; SCHACK, R. Separability of very noisy mixed states and implications for NMR quantum computing. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 5, p. 1054-1057, 1999.
- 19 LINDEN N.; POPESCU, S. Good dynamics versus bad kinematics: is entanglement needed for quantum computation? **Physical Review Letters**, v.87, n. 4, p. 047901-4, 2001.
- 20 ANWAR, M.S.; BLAZINA, D.; CARTERET, H.A.; DUCKETT, S.B.; HALSTEAD, T.K.; JONES, J.A.; KOZAK, C.M.; TAYLOR, R.J.K. Preparing high

- purity initial states for nuclear magnetic resonance quantum computing. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 4, p. 040501-4, 2004.
- 21 BERNAN, G.P.; DOOLEN, G.D.; HAMMEL, P.C.; TSIFRINOVICH, V.Y. Solid-state nuclear spin quantum computer based on magnetic resonance force microscopy. **Physical Review B** v. 61, n. 21, p. 14694-14699, 2000.
- 22 YUSA, G.; MURAKI, K.; TAKSHINA, K.; HASHIMOTO, K.; HIRAYAMA, Y. Controlled multiple quantum coherences of nuclear spins in a nanometre-scale device. **Nature**, v. 434, n. 7036, p. 1001-1005, 2005.
- 23 SAVUKOV, I.M.; LEE, S.-K.; ROMALIS, M.V. Optical detection of liquid-state NMR. **Nature**, v. 442, n. 7106, p. 1021-1024, 2006.
- 24 KHITRIN, A.K.; FUNG, B.M. Nuclear magnetic resonance quantum logic gates using quadrupolar nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 16, p. 6963-6965, 2000.
- 25 SINHA, N.; MAHESH, T.S.; RAMANATHAN, K.V.; KUMAR, A. Toward quantum information processing by nuclear magnetic resonance: pseudopure states and logical operations using selective pulses on an oriented spin 3/2 nucleus. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 10, p. 4415-4420, 2001.
- 26 BONK, F.A.; DE AZEVEDO, SARTHOUR, R.S.; BULNES, J.D.; FREITAS, J.C.C.; GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S.; BONAGAMBA, T.J. Quantum logical operations for spin 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 175, p. 226-234, 2005.
- 27 DAS, R.; MAHESH, T.S.; KUMAR, A. Experimental implementation of Grover's search algorithm using efficient quantum state tomography. **Chemical Physics Letters**, v. 369, n. 1-2, p. 8-15, 2003.
- 28 DORAI, K.; ARVIND; KUMAR, A. Implementation of a Deutsch-like quantum algorithm utilizing entanglement at the two-qubit level on an NMR quantum information processor. **Physical Review A**, v. 63, n. 3, p. 034101-4, 2001.
- 29 DAS, R.; KUMAR, A. Use of quadrupolar nuclei for quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: implementation of a quantum algorithm. **Physical Review A**, v. 68, n. 3, p. 032304-8, 2003.

- 30 SARTHOUR, R.S.; DE AZEVEDO, E.R.; BONK, F.A.; VIDOTO, E.L.G.; BONAGAMBA, T.J.; GUIMARÃES, A.P.; FREITAS, J.C.C.; OLIVEIRA, I.S.; Relaxation of coherent states in a two-qubit NMR quadrupole system. **Physical Review A**, v. 68, n. 2, p. 022311-7, 2003.
- 31 AUCCAISE, R.; TELES, J.; SARTHOUR, R. S.; BONAGAMBA, T. J.; OLIVEIRA, I. S.; DE AZEVEDO, E. R. A study of the relaxation dynamics in a quadrupolar NMR system using quantum state tomography. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 192, n. 1, p. 17-26, 2008.
- 32 KAMPERMANN, H.; VEEMAN, W.S. Quantum computing using quadrupolar spins in solid state NMR quantum information processing. **Quantum Information Processing**, v. 1, n. 5, p. 327-344, 2002.
- 33 TELES, J.; DE AZEVEDO, E.R.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R.S.; OLIVEIRA, I.S. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, p. 1545061-1545068, 2007.
- 34 BONK, F.A.; SARTHOUR, R.S.; DE AZEVEDO, E.R.; BULNES, J.D.; MANTOVANI, G.L.; FREITAS, J.C.C.; BONAGAMBA, T.J.; GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. Quantum state tomography for quadrupole nuclei and its applications on a two-qubit system. **Physical Review A**, v. 69, n. 4, p. 042322-9, 2004.
- 35 TELES, J. **Tomografia de estado quântico via ressonância magnética nuclear através de rotações globais do sistema de spins**. 2007. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 36 BRASIL, C.A. **Tomografia de estados quânticos em sistemas de 3 q-bits: uma ferramenta da ressonância magnética nuclear para aplicações em computação quântica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 37 BULNES, J.D.; BONK, F.A.; SARTHOUR, R.S.; DE AZEVEDO, E.R.; FREITAS, J.C.C.; BONAGAMBA, T.J.; OLIVEIRA, I.S. Quantum information processing through nuclear magnetic resonance. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3A, p. 617-625, 2005.
- 38 SOUZA, A.M.; MAGALHÃES, A.; TELES, J.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; OLIVEIRA, I.S.; SARTHOUR, R.S. NMR analog of Bell's inequalities violation test. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 033020-10,

- 2008.
- 39 MACHADO, S.R. **Implementação da transformada de Fourier quântica em núcleos quadrupolares**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.
 - 40 NIELSEN, M.A.; CHUANG, I.L. **Quantum computation and quantum information**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 665 p.
 - 41 SHANNON, C.E. A mathematical theory of communication. **Bell System Technical Journal**, v. 27, n. 3, p. 379-423, 1948.
 - 42 STALLINGS, W. **Computer organization and architecture**. New York: Prentice Hall, 2000. 768 p.
 - 43 COHEN-TANOUDJI, C. **Quantum mechanics**. New York : Wiley, 1977, 1524 p.
 - 44 SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. Menlo Park, CA : Benjamin/Cummings, 1985, 474 p.
 - 45 DIVINCENZO, D.P. The physical implementation of quantum computation. **Fortschritte der Physik - Progress of Physics**, v. 48, n. 9-11, p. 771-783, 2000.
 - 46 STEFFEN, M.; VANDERSYPEN, L.M.K.; CHUANG, I.L. Toward quantum computation: a five-qubit quantum processor. **IEEE Micro**, v. 21, n. 2, p. 24-34, 2001.
 - 47 GROVER, L.K. Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 2, p. 325-328. 1997.
 - 48 REICHERT, D.; HEMPEL, G. Receiver imperfections and CYCLOPS: an alternative description. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 14, n. 2, p. 130-139, 2002.
 - 49 FREITAS, J.C.C.; BONAGAMBA, T.J. **Os núcleos atômicos e a RMN: o modelo de camadas, o spin nuclear e os momentos eletromagnéticos nucleares**. Rio de Janeiro: Associação de Usuários de RMN, 1999. 70 p.
 - 50 SLICHTER, C.P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 655p.

- 51 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1961. 599p.
- 52 CHUANG, I.L.; GERSHENFELD, N.; KUBINEC, M.G.; Leung, D.W. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. **Proceedings of the Royal Society of London - Series A - Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 454, n. 1969, p. 447-467, 1998.
- 53 FORTUNATO, E.M.; PRAVIA, M.A.; BOULANT, N.; TEKLEMARIAN, G.; HAVEL, T.F.; CORY, D.G. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective Hamiltonians for quantum information processing. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 17, p. 7599-7606, 2002.
- 54 NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex-method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- 55 KHETRAPAL, C.L.; KUNWAR, A.C.; TRACEY, A.S.; DIEHL, P. **Nuclear magnetic resonance studies in lyotropic liquid crystals**. Berlin: Springer-Verlag, 1975. 100 p.
- 56 BODEN, N.; JOLLEY, K.W.; SMITH, M.H. Phase-diagram of the cesium pentadecafluorooctanoate (Cspfo)/H₂O system as determined by Cs-133 nmr - comparison with the Cspfo/D₂O system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 29, p. 7678-7690, 1993.
- 57 VIDOTO, E.L.G. **Projeto de transdutores e otimização do sistema de recepção do tomógrafo de RMN de campo magnético ultrabaixo**. 1995. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 58 VARSHALOVICH, D.A.; MOSKALEV, A.N.; KHERSONSKII, V.K. **Quantum theory of angular momentum - irreducible tensors, spherical harmonics, vector coupling coefficients, 3nj symbols**, Singapore: World Scientific, 1988. 514 p.
- 59 VARIAN ASSOCIATES INC. **VNMR User Programming: VNMR 6.1B software**. Palo Alto: Varian Associates Inc, 1998. (Pub. No. 01-999088-00 A1298.)
- 60 LONG, G.L.; YAN, H.Y.; SUN, Y. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. **Journal of Optics B - Quantum and Semiclassical Optics**, v. 3, n. 6, p. 376-381, 2001.