Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Christian Rivera Ascona

Informação quântica via ressonância
quadropolar nuclear

São Carlos

2015

Christian Rivera Ascona

Informação quântica via ressonância quadrupolar nuclear

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

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2015

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

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

Rivera Ascona, Christian

Informação quântica via ressonância quadrupolar nuclear / Christian Rivera Ascona; orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2015.

102 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. RQN. 2. Informação quântica. 3. Estados coerentes de spin comprimidos. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

Agradecimentos

Eu gostaria de expressar meus profundos agradecimentos a todos aqueles que contribuíram de formas variadas no desenvolvimento desta tese de doutorado.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador e amigo Prof. Tito José Bonagamba, por acreditar em mim, pela orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta tese.

O desenvolvimento desta tese não teria sido possível sem a valiosíssima contribuição do Prof. João Teles, meu sincero agradecimento.

Ao Prof. José Pedro Andreeta pela discussão e ajuda na preparação da amostra que foi necessária para a realização deste trabalho.

Aos amigos Rodrigo de Oliveira Silva, Roberson Saraiva Polli e Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, gostaria de manifestar minha gratidão pelas discussões e as valiosas sugestões

Ao Dr. Edson Luiz Géa Vidoto, pelas apoio na parte experimental.

Ao Prof. Ruben Aucaise Estrada, pela discussão, ajuda e sugestões.

Aos colegas do grupo, aos meus amigos e a todos que direta ou indiretamente colaboraram com o sucesso deste trabalho.

Resumo

RIVERA-ASCONA, Christian. *Informação quântica via ressonância quadrupolar nuclear*. 2015. 102p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2015.

Neste trabalho realizamos a implementação experimental de informação quântica (IQ) em um sistema de dois bits quânticos (q-bits) de spin $3/2$ via ressonância quadrupolar nuclear (RQN). Foram implementadas portas lógicas quânticas que são necessárias para a criação e manipulação dos estados pseudo-puros (PPSs). Ademais, foi proposto um método de tomografia de estado quântico (TEQ) baseado na seleção de coerências de múltiplo quantum por ciclagem de fases. A TEQ foi empregada para avaliar os estados quânticos implementados experimentalmente. A amostra utilizada foi um monocristal de KClO_3 , o núcleo medido foi ^{35}Cl , que possui spin $3/2$. Neste sistema foi possível obter os quatro PPSs da base computacional. Sobre os PPSs foram aplicados portas lógicas quânticas *CNOT* e Hadamard, que produziram estados de sobreposição e estados emaranhados. Sobre os estados emaranhados foram analisados os conceitos de correlações clássicas e quânticas. A TEQ dos estados implementados experimentalmente mostrou altas fidelidades (maior de 90%). Também foi possível criar estados coerentes de spin aplicando rotações sobre os PPSs. Com base nos estados coerentes de spin foram gerados estados coerentes comprimidos mediante a aplicação de evoluções não lineares, presentes naturalmente em sistemas de RQN. Estes resultados promissores mostram que a RQN pode ser satisfatoriamente aplicada como uma ferramenta experimental em estudos de IQ.

Palavras-chave: RQN. Informação quântica. Estados coerentes de spin comprimidos.

Abstract

RIVERA-ASCONA, Christian. *Quantum information by nuclear quadrupole resonance*. 2015. 102p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2015.

In this work we describe the experimental implementation of quantum information processing (QIP) in a two spin qubits system by nuclear quadrupole resonance (NQR). We implemented quantum gates and their applications in the creation and manipulation of pseudo-pure state (PPS). Furthermore, we propose one method of Quantum State Tomography (QST) based on coherence pathways selected by RF phase cycling. QST is one of the tools used to evaluate QIP implementations, it allows to completely evaluate the quantum state of the spin system. We experimentally implemented NQR-QIP in a KClO_3 single crystal and observing ^{35}Cl , a spin $3/2$ nucleus. It was possible to obtain all the four PPS associated with the computational basis and to apply the Controlled-not (CNOT) and Hadamard gates on them. The reading of the resulting states was performed by the proposed QST method, and resulted in experimental quantum state fidelities greater than 90%. It was also possible to create squeezed spin states. These states are generated by non linear interactions, which naturally arise in a NQR system. These are very promising results and they indicate that NQR can be successfully applied as an experimental tool for studying fundamental QIP theory.

Keywords: NQR. Quantum information processing. Squeezed spin states.

Lista de Figuras

Figura 2.1-	a) Efeito da interação quadrupolar nuclear nos níveis de energia de um sistema de núcleos quadrupolares de spin $3/2$, que apresenta interação Zeeman como interação principal. b) Espectro de RMN típico de um sistema de núcleos quadrupolares de spin $3/2$	25
Figura 2.2-	Sistema de eixo principais (SEP) xyz , no qual são mostradas a direção de simetria do gradiente de campo elétrico $\mathbf{G}$, a direção do campo magnético externo, $\mathbf{B}_0$, e a direção do campo de rf, $\mathbf{B}_1$	27
Figura 2.3-	a) Demonstração ilustrativa do efeito da aplicação de um campo magnético externo sobre um sistema de RQN de núcleos de spin $3/2$, no caso de $\theta = 71,3^\circ$. b) Variação da posição das linhas espectrais de RQN em função do ângulo θ para $\nu_0 = 1$ kHz.	31
Figura 3.1-	Representação geométrica de um bit quântico (q-bit). A superfície formada é chamada de esfera de Bloch.	43
Figura 3.2-	a) Circuito quântico que representa a porta lógica quântica $CNOT_a$ aplicada em um sistema de dois q-bits. Em que $ 0 \oplus 0\rangle = 0$, $ 0 \oplus 1\rangle = 1$, $ 1 \oplus 0\rangle = 1$ e $ 1 \oplus 1\rangle = 0$. b) Circuito quântico que representa como podem ser criados os estados da base de Bell.	46
Figura 3.3-	Representação no plano complexo XP de um a) estado coerente e b) um estado coerente comprimido.	55
Figura 3.4-	Estados coerentes de spin representados na esfera de distribuição de Bloch generalizada para um sistema de núcleos com spin $7/2$. O estado fundamental é o estado da base computacional $ 0, 0\rangle$. Os outros estados coerentes são obtidos aplicando rotações no estado fundamental.	59

Figura 3.5-	Estados coerente de spin comprimidos em um sistema de núcleos com spin $7/2$. O estado coerente inicial é $ \pi/2, 0\rangle$, Sobre este estado é aplicada a interação $U = \exp(-iHt/\hbar)$, em que $H_e = \hbar 2\pi k I_z^2$. Nestas figuras $t_e = 1/2k$. Também são mostrados os valores dos parâmetros de compressão ζ	60
Figura 4.1-	Representação de uma SMP formada por oito pulsos de rf. Durante a aplicação de cada pulso se mantém constante a amplitude, ω_1 (linha contínua preta), a fase, φ (linha tracejada azul), e o tempo da aplicação, t , do pulso.	63
Figura 4.2-	Fluxograma que ilustra o processo numérico utilizado para obter os parâmetros de controle dos pulsos de rf que formam uma SMP.	65
Figura 4.3-	Criação do PPS00 em RQN para um sistema de núcleos com spin $3/2$. Os círculos vermelhos representam as populações dos estados.	67
Figura 4.4-	Esquema da sequência utilizada no processo de tomografia de estado quântico em RQN.	71
Figura 5.1-	a) Curva que representa a dependência do valor do acoplamento quadrupolar no KClO_3 com a temperatura. b) Curva de solubilidade do KClO_3 em água destilada.	77
Figura 5.2-	a) Goniômetro utilizado para determinar o ângulo θ . b) Eixos de rotação do goniômetro.	77
Figura 5.3-	a) Dados experimentais da posição das linhas espectrais de RQN do ^{35}Cl (spin $3/2$), em função do ângulo θ . As linhas contínuas representam as simulações das equações (5.2). b) Espectro de RQN de equilíbrio térmico do núcleo de ^{35}Cl para $\theta \approx 71,3^\circ$, adquirido pela aplicação de um pulso de $10\mu\text{s}$, fase 0 e amplitude 64. As linhas espectrais estão centradas em $\tilde{\omega}_{31} \approx -5,2\text{ kHz}$, $\tilde{\omega}_{34} \approx -1,7\text{ kHz}$, $\tilde{\omega}_{21} \approx 1,7\text{ kHz}$, e $\tilde{\omega}_{24} \approx 5,2\text{ kHz}$	79
Figura 5.4-	Calibração da amplitude dos pulsos de rf utilizados na SMP. Os pontos vermelhos são os dados experimentais da intensidade da linha espectral centrada em $\hat{\nu}_{34} \approx 3,5\text{ kHz}$ em função da mudança da amplitude do pulso. A curva contínua preta é o ajuste teórico mediante a equação $ \hat{\rho}_{34}f_+ $	81
Figura 5.5-	Variação da fidelidade entre os operadores de evolução $U_{T_1} = \exp[-i\hat{H}_{rf}t_T/\hbar]$ e $U_{T_2} = \exp[-i(\hat{H}_0 + \hat{H}_{rf})t_T/\hbar]$ em função da duração de pulso t_T , para vários valores de amplitude.	83

Figura 5.6-	a) Espectros de TEQ do estado obtido pela aplicação da porta lógica Hadamard, HD , sobre o PPS00. Os pontos azuis são os dados experimentais. A linha preta é o ajuste numérico mediante curvas lorentzianas. b) Representação em barras da matrix densidade resultado da TEQ. A fidelidade obtida do processo de TEQ foi 0,983.	85
Figura 5.7-	Espectros e TEQ experimentais dos estados pseudo-puros a) PPS00, b) PPS01, c) PPS10 e d) PPS11. Os espectros são obtidos aplicando um pulso de leitura de amplitude 64, fase 0 e duração $10\mu s$, depois das SMP. O diagrama de barras representa as intensidades das componentes da matriz densidade de desvio dos estados PPSs.	86
Figura 5.8-	Representação em diagrama de barras das TEQ dos estados obtidos da aplicação da porta $CNOT$ nos PPSs. As partes imaginárias das matrizes densidade não são mostradas por ter intensidade muito pequena comparadas com as intensidades da parte real.	87
Figura 5.9-	Tomografias de estados quânticos dos estados obtidos da aplicação da porta HD nos PPSs. As partes imaginárias são desprezíveis.	88
Figura 5.10-	Etapas da criação do estado de Bell $ \psi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(00\rangle + 11\rangle)$ iniciando na matriz densidade de desvio do estado PPS00. A fidelidade da TEQ do estado experimental obtido da aplicação da porta hadamard, HD_a PPS00, foi 0,951. A Fidelidade do estado experimental do operador densidade do estado $CNOT_aHD_a$ PPS00 foi 0,921. As componentes da parte imaginária das matrizes densidade experimentais são desprezíveis.	89
Figura 5.11-	TEQ dos estados de Bell $ \psi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(00\rangle + 11\rangle)$, $ \phi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(00\rangle + 11\rangle)$, $ \psi^-\rangle = (1/\sqrt{2})(00\rangle - 11\rangle)$ e $ \phi^-\rangle = (1/\sqrt{2})(01\rangle - 10\rangle)$.	90
Figura 5.12-	Experimentos de relaxação das populações dos a) PPS00, b) PPS01, c) PPS10 e d) PPS11. Para todos os dados experimentais as curvas de ajuste foram mono-exponenciais.	91
Figura 5.13-	Experimentos de dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade do estado HD PPS00. As curvas de ajuste teóricas foram mono-exponenciais	91
Figura 5.14-	Experimentos de dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade do estado de Bell $ \psi^+\rangle$. As curvas de ajuste teóricas foram mono-exponenciais	92

Figura 5.15-	Dinâmica das correlações obtidas utilizando como estado inicial o estado de Bell $ \psi^+\rangle$. As linhas contínuas foram obtidas das curvas de ajuste monoexponenciais utilizadas para determinar os tempos de relaxação. Observa-se que para tempos maiores de aproximadamente 2 ms a correlação presente no sistema será puramente clássica.	93
Figura 5.16-	TEQ e representação na esfera de Bloch generalizada da implementação experimental de estados coerentes de spin para ângulo a) polar ($\phi = \pi$), e b) azimutal ($\theta = \pi/2$) fixo.	94
Figura 5.17-	Evolução do estado coerente de spin $(\pi/2, 0)$ na presença do termo linear $\hat{I}_\theta$, do hamiltoniano de RQN.	96
Figura 5.18-	Resultados da criação de estados coerentes de spin comprimidos, obtidos pela variação de $\Delta\omega$ para um tempo de evolução do sistema de $5t_e \approx 570.51\mu\text{s}$. a) Esfera de Bloch generalizada teórica e experimental dos estados coerentes de spin comprimidos. b) Dados experimentais (pontos vermelhos) e curva teórica (linha azul) do parâmetro de compressão. Os pontos vermelhos encerrados por círculos pretos são os valores dos parâmetros de compressão dos estados mostrados em a).	96

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 -	Ciclagem das fases do pulso de tomografia φ , a fase do receptor β e fase da evolução livre $\omega_0\tau$, aplicado no processo de TEQ em IQ via RQN.	73
Tabela 5.1 -	Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP usada para obter a porta lógica $CNOT_a$. A fidelidade desta implementação numérica é 0,999.	81
Tabela 5.2 -	Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP utilizada para obter a porta lógica $CNOT_b$. A fidelidade desta implementação numérica é 0,998.	82
Tabela 5.3 -	Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP usada para obter a porta lógica HD . A fidelidade desta implementação numérica é 1.	82
Tabela 5.4 -	Fidelidades entre o resultado experimental da TEQ e o resultado teórico esperado dos estados PPSs.	86
Tabela 5.5 -	Fidelidades experimentais obtida das TEQ dos estados resultantes da aplicação das portas $CNOT$ nos PPSs.	87
Tabela 5.6 -	Fidelidades experimentais obtida das tomografias de estado quântico da obtenção experimental da aplicação da porta Hadamard HD nos PPSs.	88
Tabela 5.7 -	Fidelidades experimentais obtidas das tomografias de estado quântico da obtenção experimental dos estados de Bell.	89
Tabela 5.8 -	Fidelidades das TEQ dos experimentos de formação dos estados coerentes de spin.	93
Tabela 5.9 -	Fidelidades das TEQ dos estados coerentes de spin comprimidos e valores dos parâmetros de compressão.	95

Sumário

1	Introdução	17
2	Fundamentos de RQN	19
2.1	Interação quadrupolar nuclear	20
2.1.1	RMN de núcleos quadrupolares	23
2.1.2	RQN	26
2.2	Operador densidade	31
2.2.1	Operador densidade de equilíbrio térmico	32
2.3	Sinal de RQN	33
2.4	Teoria semi-clássica de relaxação	35
2.4.1	Relaxação dos elementos da matriz densidade em RQN	37
3	Princípios de informação quântica	41
3.1	Bit quântico	41
3.2	Portas lógicas quânticas	44
3.3	Estados emaranhados	46
3.4	Correlações clássicas e quânticas	48
3.4.1	Discórdia quântica	49
3.4.2	Correlações em sistemas de dois q-bits	49
3.5	Estados coerentes	53
3.5.1	Estados coerentes comprimidos	55
3.5.2	Estados coerentes de spin	56
4	Informação quântica via RQN	61
4.1	Criação de estados quânticos específicos	61
4.1.1	Pulsos fortemente modulados	62
4.1.2	Formação de estados pseudo-puros	65
4.2	Tomografia de estado quântico em RQN	67
4.2.1	Seleção dos elementos ρ_{21} , ρ_{24} , ρ_{31} , ρ_{34}	69

4.2.2	Seleção dos elementos ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33} , ρ_{44} , ρ_{14} , p_{23}	70
5	Resultados experimentais	75
5.1	Monocristal de KClO_3	75
5.1.1	Preparação do monocristal	76
5.1.2	Manipulação da orientação do monocristal de KClO_3	77
5.2	Calibração e implementação das SMPs	80
5.3	Resultados das TEQ	82
5.3.1	TEQ dos PPSs	85
5.3.2	TEQ da aplicação da porta $CNOT$	87
5.3.3	TEQ da aplicação da porta HD	88
5.3.4	TEQ estados de Bell	89
5.4	Experimentos de relaxação	90
5.5	Experimentos de correlações	92
5.6	Estados coerentes de spin	93
5.6.1	Estados coerentes de spin comprimidos	94
6	Conclusões e perspectivas	97
	Referências	99

Capítulo 1

Introdução

Núcleos atômicos com spin maior que $1/2$ possuem momento quadrupolar elétrico. Consequentemente, o núcleo pode interagir com campos elétricos gerados por cargas externas ao núcleo. Em alguns sistemas de núcleos quadrupolares esta interação é forte o suficiente para produzir separação entre os subníveis de energia do estado fundamental do núcleo. Esta separação é da ordem dos MHz, por conseguinte, ondas eletromagnéticas na faixa das radiofrequências (rf) podem ser utilizadas para excitar transições entre os subníveis de energia.¹⁻³ A técnica de espectroscopia por ressonância quadrupolar nuclear (RQN) estuda sistemas de núcleos quadrupolares que apresentam estas características.

Outra técnica espectroscópica que pode ser utilizada em estudos de núcleos quadrupolares é a ressonância magnética nuclear (RMN). Porém, neste caso o desdobramento dos subníveis de energia do estado fundamental do núcleo ocorre devido à interação entre o momento dipolar nuclear e um campo magnético externo constante (interação Zeeman).⁴⁻⁷

Em RMN a interação quadrupolar é tratada como perturbação da interação Zeeman.

No contexto da informação quântica (IQ)⁸⁻¹² a RMN apresenta-se como uma ferramenta importante utilizada na implementação teórico-experimental de estudos em IQ.¹⁷⁻²⁸ Uma aplicação recente da RMN foi a obtenção de estados coerentes e comprimidos de spin em sistemas de núcleos quadrupolares.²⁹⁻³⁷

Existem poucas propostas sobre a aplicação de RQN em IQ, embora sejam muito similaridades as técnicas teórico-experimentais utilizadas em RMN e RQN. Estudos teóricos mostraram a obtenção de um sistema de dois bits quânticos (q-bits) em um sistema de RQN formado por núcleos com spin $3/2$. Este sistema de núcleos quadrupolares apresenta dois pares de níveis de energia degenerados.³⁸⁻⁴⁰ A diferença entre os níveis de energia degenerados pode ser realizada aplicando campos de rf com diferentes fases e amplitudes. Estes campos podem ser gerados por bobinas cruzadas,³⁸ ou por pulsos de rf circularmente polarizados.³⁹

Nossa proposta para lidar com o problema dos níveis de energia degenerados é utilizar campos magnéticos externos, constantes e fracos quando comparados com a interação quadrupolar. Este campo magnético irá interagir com o momento dipolar magnético nuclear. O resultado de esta interação será o desdobramento dos níveis de energia degenerados.⁴⁰ A excitação entre as transições de níveis de energia será realizada aplicando pulsos de rf linearmente polarizados.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar que a RQN pode ser utilizada como ferramenta experimental em estudos de IQ. Para esse fim, propusemos utilizar um sistema quântico de dois q-bits, formado por núcleos ^{35}Cl , que possui spin $3/2$, que está presente no cristal de clorato de potássio, KClO_3 . Sobre este sistema serão formados estados quânticos específicos e portas lógicas quânticas que serão obtidas da aplicação sequências de pulsos fortemente modulados (SMP),⁴¹ que recebem este nome devido à variação dos valores das fases, amplitude e duração dos pulsos de rf que formam a SMP. Outra ferramenta desenvolvida em nosso estudo foi a tomografia de estado quântico (TEQ) através de ciclagem de fases. Método que permite a reconstrução da matriz densidade de um estado quântico específico.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. O primeiro e o último correspondem à introdução e à conclusão do trabalho. No capítulo 2 apresentamos os conceitos fundamentais da técnica de espectroscopia por RQN, que incluirá nossa proposta do estudo do hamiltoniano quadrupolar na representação de interação quadrupolar. No capítulo 3 mostramos os conceitos teóricos básicos utilizados em IQ, e o conceito de estado coerente de spin. No capítulo 3 apresentaremos o escopo teórico que propomos para desenvolver as ferramentas teóricas de IQ via RQN, que incluem a formação de estados pseudo-puros (PPS), de portas lógicas quânticas e a TEQ. Por fim, o capítulo 5 contém as aplicações experimentais realizadas sobre o cristal de KClO_3 . Neste capítulo mostraremos os resultados da formação de portas lógicas e estados quânticos específicos, e a TEQ destes estados. Também serão mostrados, como aplicação, a criação de estados coerentes de spin em nosso sistema de RQN.

Capítulo 2

Fundamentos de RQN

A ressonância quadrupolar nuclear (RQN) é uma técnica espectroscópica que pode ser utilizada no estudo de propriedades mecânico-quânticas de núcleos atômicos quadrupolares (núcleos com spin maior que $1/2$). As ferramentas teórico-experimentais utilizadas em RQN são similares às empregadas em ressonância magnética nuclear (RMN).^{1,2} Por exemplo, em ambas as técnicas ondas eletromagnéticas de radiofrequência (rf) podem ser utilizadas para excitar transições entre os subníveis de energia do estado fundamental do núcleo.¹⁻³ A principal diferença entre RQN e RMN é o tipo de interação principal presente, que atua sobre o sistema de núcleos quadrupolares. Na RMN a interação predominante é a Zeeman, que é produzida pela interação entre o momento dipolar magnético nuclear com um campo magnético externo. RMN de sistema de núcleos quadrupolares também apresenta interação quadrupolar, porém é considerada como perturbação da interação Zeeman. No caso da RQN a interação principal é a quadrupolar, que é resultado da interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear com gradientes de campo elétrico gerados por cargas externas ao núcleo. Em RQN podemos aproveitar a interação entre o momento dipolar nuclear com campos magnéticos fracos para desdobrar estados que apresentam degenerescência.

Destaquemos o fato que, geralmente, para obter a interação Zeeman em RMN é necessário aplicar um campo magnético externo. Em contrapartida, em RQN a interação quadrupolar pode se apresentar como intrínseca ao sistema de núcleos.

Apesar do tipo de interação principal presente no sistema de núcleos ser de natureza diferente em RMN e RQN, podemos estudar estas técnicas espectroscópicas utilizando métodos teórico-experimentais similares. Neste capítulo apresentamos os conceitos teóricos fundamentais que são utilizados em espectroscopia por RMN, e mostraremos como estes conceitos teóricos são adequados ao estudo da RQN.

2.1 Interação quadrupolar nuclear

A interação eletrostática do núcleo atômico pode ser descrita utilizando os momentos multipolares elétricos nucleares. Para utilizar este modelo consideremos que o núcleo possui simetria de distribuição de cargas (e também de massa) em relação ao centro de carga (coincidente ao centro de massa do núcleo).^{5,6} Devido a esta característica escolhemos como origem do sistema referencial o centro de carga nuclear. A distribuição de carga ocupa um volume v , e é descrito pela função densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$. Se na região que ocupa a densidade de carga nuclear existe um potencial elétrico externo $\Phi(\mathbf{r})$. A energia de interação W , entre a distribuição de cargas e o potencial elétrico é descrita pela equação

$$W = \int_v \rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.1)$$

Podemos analisar de maneira separada os efeitos dos momentos multipolares nucleares. Consideremos que o potencial elétrico externo varia muito pouco dentro da região onde se encontra a distribuição de carga nuclear. Portanto, podemos realizar uma expansão de Taylor do potencial elétrico em torno da origem de coordenadas, da forma

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(0) + \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} \Big|_{x_i=0} + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x_i=0} + \dots \quad (2.2)$$

em que $i, j = 1, 2, 3$ ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$). Substituindo a equação (2.2) na expressão da energia eletrostática (2.1),

$$W = \Phi(0) \int \rho(\mathbf{r})d^3r + \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} \Big|_{x_i=0} \int x_i \rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x_i=0} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r})d^3r + \dots \quad (2.3)$$

Analisemos as expressões que se encontram do lado direito da igualdade na equação (2.3). A primeira expressão é o chamado termo de monopolo elétrico, que representa a energia de interação elétrica do núcleo como se fosse uma carga pontual. Este termo é constante e independente da forma, orientação e tamanho do núcleo. Podemos ignorar o termo de monopolo porque estamos interessados em termos que são afetados por rotações do núcleo.⁵

O segundo termo representa a energia de interação do momento de dipolo elétrico nuclear $\mathbf{p} = \int \mathbf{r}\rho(\mathbf{r})d^3r$, com o campo elétrico externo $\mathbf{E}$ (que tem componentes $E_i = (\partial\Phi/\partial x_i)|_{x_i=0}$). A energia do momento dipolar elétrico se define como $W_2 = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$.

Estamos considerando que a distribuição de carga nuclear é simétrica em relação à origem, dessa forma temos que $\rho(-\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. E, como a integral do momento dipolar é de uma função ímpar em um intervalo simétrico, obtemos $\mathbf{p} = 0$, portanto, a energia de interação elétrica dipolar será $W_2 = 0$. De forma que, o momento dipolar elétrico será zero.

O terceiro termo é a energia do momento quadrupolar elétrico. Para simplificar esta expressão definimos as componentes do tensor momento de quadrupolo elétrico, $\mathbf{Q}$, e as componentes do tensor gradiente de campo elétrico, $\mathbf{V}$, como

$$Q_{jk} = \int (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (2.4)$$

$$V_{jk} = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \right|_{x_j=0}. \quad (2.5)$$

Da definição do tensor momento de quadrupolo elétrico $\mathbf{Q}$, observamos que este tensor é simétrico e tem traço nulo. Também pode-se observar que as componentes do tensor $\mathbf{Q}$ se anulam quando a distribuição de cargas é esférica. Para distribuições não esféricas as componentes Q_{jk} medirão o quanto a distribuição de cargas se desvia da distribuição esférica. Na equação (2.5) observamos que o tensor gradiente de campo elétrico $\mathbf{V}$ também é simétrico. Além disso, podemos mostrar que o traço de $\mathbf{V}$ também é nulo. Partindo da expressão $\sum_j V_{jj} = \sum_j (\partial^2 \Phi / \partial x_j \partial x_j) |_{x_j=0} = \nabla^2 \Phi|_0$, obtemos o Laplaciano do potencial elétrico. Da equação de Poisson $\nabla^2 \Phi|_0 = \rho_{ext}(0)$, sendo $\rho_{ext}(0)$ a densidade de cargas externas que produz o potencial $\Phi(\mathbf{r})$. Em geral esta densidade de cargas externas dentro do núcleo é nula, portanto, $\sum_j V_{jj} = 0$. Ou seja, o traço de $\mathbf{V}$ será zero.

Substituímos as equações (2.4) e (2.5) na expressão da energia de interação quadrupolar,

$$W_3 = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk} + \frac{1}{6} \sum_{jk} V_{jk} \delta_{jk} \int r^2 \rho(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (2.6)$$

Devido ao traço nulo do tensor $\mathbf{V}$, a segunda somatória do lado direito na equação (2.6) é zero. Portanto, a equação (2.6) se reduz a

$$W_3 = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk}. \quad (2.7)$$

Para determinar o hamiltoniano de interação quadrupolar nuclear baseados na equação clássica da energia de interação quadrupolar (2.7), devemos representar os tensores $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{V}$ em função de operadores quânticos. Os elementos do tensor gradiente de campo elétrico, V_{ij} , podem ser tratados como valores esperados para um dado estado das partículas que criam os gradientes de campo elétrico.⁶

Para obter a expressão quântica dos elementos do tensor $\mathbf{Q}$, discretizaremos a distribuição de carga como a soma das contribuições dos prótons, e , em que cada próton é especificado por um operador de posição $\mathbf{r}_p$. obtendo dessa maneira para a distribuição de cargas a expressão $\rho(\mathbf{r}) = e \sum_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$. Assim sendo, reescrevemos a equação dos elementos do tensor momento de quadrupolo elétrico (2.4), como

$$Q_{jk} = e \sum_p (3x_{j_p}x_{k_p} - \delta_{jk}r_p^2). \quad (2.8)$$

O passo seguinte é expressar os elementos Q_{jk} na base dos operadores de momento angular. Utilizando o teorema de Wigner-Eckart para tensores cartesianos de segunda ordem,⁵ obtemos que

$$\langle I, m | Q_{jk} | I, m' \rangle = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left\langle I, m \left| \frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I^2 \right| I, m' \right\rangle. \quad (2.9)$$

em que

$$Q = \left\langle I, I \left| \sum_p (3x_{3_p}^2 - r_p^2) \right| I, I \right\rangle. \quad (2.10)$$

Por conseguinte, os elementos do tensor gradiente de campo elétrico $\mathbf{Q}$, na base de momento angular serão escritos como

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I^2 \right]. \quad (2.11)$$

O hamiltoniano de interação quadrupolar é dado pela equação

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{jk} V_{jk} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I^2 \right]. \quad (2.12)$$

A expressão para o hamiltoniano quadrupolar (2.12) foi obtida em um sistema cartesiano xyz arbitrário. Se o sistema referencial fosse o sistema de eixos principais (SEP), em que $V_{kl} = 0$ para $k \neq l$, e utilizando a equação de Poisson, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, podemos reescrever o hamiltoniano quadrupolar da forma

$$H_Q = \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.13)$$

em que

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (2.14)$$

é o chamado parâmetro de assimetria, e

$$\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar}, \quad (2.15)$$

é a frequência de acoplamento quadrupolar.

Existem sistemas de núcleos quadrupolares que apresentam como interação principal a interação quadrupolar nuclear. Estes sistemas podem ser estudados utilizando RQN. Sistemas que apresentam a interação quadrupolar nuclear com perturbação da interação principal podem ser estudados através da RMN.

2.1.1 RMN de núcleos quadrupolares

Nesta subseção apresentaremos resumidamente os conceitos teóricos fundamentais utilizados no estudo de espectroscopia por RMN de núcleos quadrupolares. Na RMN a interação predominante é a Zeeman, que é o resultado da interação entre o momento dipolar magnético nuclear $\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{I}$, com um campo magnético externo constante $\mathbf{B}_0$. Com γ e $\mathbf{I}$ sendo o fator giromagnético e o momento angular nuclear, respectivamente. O hamiltoniano Zeeman para um campo magnético aplicado na direção z , $\mathbf{B}_0 = B_0\mathbf{k}$, tem a forma

$$H_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\hbar\gamma I_z B_0 = -\hbar\omega_0 I_z, \quad (2.16)$$

em que $\omega_0 = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor. O estado quântico de um núcleo atômico pode ser caracterizado pelo *ket* $|I, m\rangle$, em que I é o número quântico de spin nuclear, e m são os autovalores do operador I_z ($m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$).^{4,5} Sempre consideraremos o spin nuclear I como bem definido, ou seja, sempre com valor constante. Isto devido às energias envolvidas nos experimentos de RMN, que são muito pequenas comparadas com a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do núcleo.^{6,7} Aplicando o hamiltoniano Zeeman (2.16) no estado quântico nuclear $|I, m\rangle$, obtemos os autovalores $E = -\hbar\omega_0 m$. Se, por exemplo, o spin nuclear for $I = 1/2$ ($m = -1/2, 1/2$), os estados nucleares de spin serão $\pm(\hbar/2)\omega_0$.

Sistemas de núcleos quadrupolares apresentam interação quadrupolar elétrica nuclear como perturbação da interação Zeeman ($\omega_Q \ll \omega_0$). Para obter o hamiltoniano do sistema de RMN de núcleos quadrupolares consideremos que os gradientes de campo elétrico possui simetria axial ($\eta = 0$). Nestas condições o hamiltoniano escreve-se como

$$H_0 = H_Z + H_Q = -\hbar\omega_0 I_z + \hbar\frac{\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2). \quad (2.17)$$

Em RMN, o efeito da interação quadrupolar nuclear é deslocar os subníveis de energia do estado fundamental nuclear que foram desdobrados devido a interação Zeeman. Na figura (2.1) mostramos este efeito em um sistema de núcleos quadrupolares de spin $3/2$, também é mostrado o espectro de RMN.

As transições entre os níveis de energia podem ser induzidas mediante a aplicação de um campo magnético perturbativo que varia no tempo, e que tem frequência de oscilação na região das radiofrequências (rf). Em RMN o campo de rf é aplicado perpendicular à direção do campo magnético. Estamos considerando que o campo magnético externo é aplicado na direção z , portanto, a direção da perturbação de excitação estará contida no plano xy . Suponhamos que o campo de rf é linearmente polarizado e aplicado na direção x , da forma $\mathbf{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t + \varphi)\mathbf{i}$, em que B_1 , ω e φ são a amplitude, frequência e a fase do campo de rf, respectivamente. Em RMN usualmente o campo de rf é dividido em duas componentes $\mathbf{B}_1^+(t) = B_1[\cos(\omega t + \varphi)\mathbf{i} + \sin(\omega t + \varphi)\mathbf{j}]$ e $\mathbf{B}_1^-(t) = B_1[\cos(\omega t + \varphi)\mathbf{i} - \sin(\omega t + \varphi)\mathbf{j}]$. Destas componentes, a responsável para obter a condição necessária para excitar transições entre os níveis de energia do spin nuclear, ou condição de ressonância ($\omega \approx \omega_0$), é a componente $\mathbf{B}_1^-(t)$. Considerando somente a componente $\mathbf{B}_1^-(t)$, escrevemos o hamiltoniano de rf como

$$H_{rf} = -\hbar\omega_1 [\cos(\omega t + \varphi)I_x - \sin(\omega t + \varphi)I_y], \quad (2.18)$$

em que $\omega_1 = \gamma B_1$. Em muitos experimentos de RMN (e também de RQN) o campo de rf é aplicado na forma de pulsos. O formato do pulso de rf dependerá da modulação da amplitude e a fase durante o tempo que o pulso é aplicado. Por exemplo, um pulso quadrado possui fase e a amplitude constante durante a aplicação do pulso de rf.

O hamiltoniano de RMN de núcleos quadrupolares durante a aplicação do pulso de rf será

$$H = -\hbar\omega_0 I_z + \hbar\frac{\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2) - \hbar\omega_1 [\cos(\omega t + \varphi)I_x - \sin(\omega t + \varphi)I_y]. \quad (2.19)$$

A dependência temporal deste hamiltoniano pode levar a complicações quando a evolução do sistema de núcleos for calculada sob este hamiltoniano. Portanto é conveniente expressar o hamiltoniano de RMN (2.19) em um novo sistema referencial no qual este seja independente do tempo.

Representação de interação Zeeman

O hamiltonianos de RMN (2.19) pode ser convenientemente descrito utilizando a representação de interação principal, que neste caso é a interação Zeeman. Este processo algébrico é mais conhecido em RMN como transformação para o sistema girante.

Figura 2.1 – a) Efeito da interação quadrupolar nuclear nos níveis de energia de um sistema de núcleos quadrupolares de spin 3/2, que apresenta interação Zeeman como interação principal. b) Espectro de RMN típico de um sistema de núcleos quadrupolares de spin 3/2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de transformação para a representação de interação no sistema de RMN será realizado aplicando a transformação unitária

$$T = e^{-i\omega t}. \quad (2.20)$$

O hamiltoniano na representação de interação pode ser obtido da expressão

$$\tilde{H} = THT^{-1} - i\hbar T \frac{d}{dt} T^{-1}, \quad (2.21)$$

em que H é o hamiltoniano no sistema referencial original (sistema de laboratório). Representaremos com til os operadores expressos na representação de interação.

Utilizando a transformação (2.20) e a expressão (2.21) pode-se mostrar que o hamiltoniano de RMN (2.19) na representação de interação Zeeman é escrito como

$$\tilde{H} = \hbar(\omega - \omega_0) I_z + \hbar \frac{\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2) - \hbar\omega_1 (\cos \varphi I_x + \sin \varphi I_y). \quad (2.22)$$

para um sistema de núcleos com spin 3/2 a representação matricial deste hamiltoniano é

$$\tilde{H} = \hbar(\omega - \omega_0) \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} + \hbar \frac{\omega_Q}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \hbar\omega_1 \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\varphi} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}e^{i\varphi} & 0 & e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}e^{-i\varphi} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Na equação (2.22) observamos que o hamiltoniano de RMN na representação de interação é independente do tempo. Geometricamente o sistema referencial que representa a representação e interação pode ser visualizado como girando com velocidade angular ω na direção z em relação ao sistema referencial de laboratório. À vista disto que em RMN se refere ao sistema referencial de interação como referencial girante.

2.1.2 RQN

Para o desenvolvimento teórico da técnica de espectroscopia por RQN consideremos que o gradiente de campo elétrico possui simetria axial, $\eta = 0$. Escolhemos a direção de simetria sobre o eixo z , no SEP xyz . Sob esta condição, o hamiltoniano quadrupolar (2.13), escreve-se

$$H_Q = \hbar \frac{\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2). \quad (2.24)$$

O estado nuclear $|I, m\rangle$ é autoestado do hamiltoniano quadrupolar, com autovalores

$$E_Q = \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.25)$$

Observa-se que dois estados quadrupolares nucleares $|I, \pm m\rangle$ ($m \neq 0$) apresentam a mesma energia, ou seja, são estados duplamente degenerados.

Para desdobrar os estados degenerados utilizemos um campo magnético externo, estático e fraco, $\mathbf{B}_0$, que interagirá ao momento dipolar magnético nuclear ($\omega_0 \ll \omega_Q$). Como o gradiente de campo elétrico apresenta simetria axial, podemos considerar, sem perder generalidade, que este campo magnético está no plano xz (figura 2.2). O hamiltoniano de interação Zeeman é

$$H_Z = -\hbar\omega_0 I_\theta, \quad (2.26)$$

em que

$$I_\theta = I_x \sin\theta + I_z \cos\theta. \quad (2.27)$$

O ângulo θ é formado pela direção do campo externo $\mathbf{B}_0$, e a direção de simetria do gradiente de campo elétrico, $\mathbf{G}$. Portanto, o hamiltoniano de RQN considerando a interação quadrupolar elétrica e a dipolar magnética será escrito como

$$H_0 = H_Q + H_Z = \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2) - \hbar\omega_0 I_\theta. \quad (2.28)$$

A excitação entre os níveis de energia ($\Delta m = \pm 1$) de spin pode ser produzida de maneira similar como na RMN, ou seja, aplicando um campo de rf perturbativo que varia no tempo.³ De maneira geral, a direção do campo de excitação é arbitrária. Porém, somente a componente perpendicular à direção do gradiente de campo elétrico produzirá a perturbação necessária para excitar as transições. Consideremos um campo de rf linearmente polarizado e que escrito no plano xy tem a forma $\mathbf{B}_1 = 2B_1 \cos(\omega t + \varphi)(\cos\phi \mathbf{i} + \sin\phi \mathbf{j})$, em que ϕ é o ângulo que a direção do campo $\mathbf{B}_1$ forma com o eixo x do SEP, como é mostrado na figura 2.2. O hamiltoniano de rf é dado por

$$H_{rf} = -\hbar\omega_1 I_\varphi, \quad (2.29)$$

Figura 2.2 – Sistema de eixo principais (SEP) xyz , no qual são mostradas a direção de simetria do gradiente de campo elétrico $\mathbf{G}$, a direção do campo magnético externo, $\mathbf{B}_0$, e a direção do campo de rf, $\mathbf{B}_1$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

em que

$$I_\varphi = 2 \cos(\omega t + \varphi) (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi). \quad (2.30)$$

Assim, o hamiltoniano de RQN durante a aplicação do pulso de rf será

$$H = \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3I_z^2 - I^2) - \hbar\omega_0 I_\theta - \hbar\omega_1 I_\varphi. \quad (2.31)$$

Como mostramos na breve descrição das ferramentas teóricas utilizadas em RMN mostrada na seção anterior, é conveniente expressar o hamiltoniano na presença do campo de rf (2.31) em um sistema referencial no qual este hamiltoniano seja independente do tempo. Portanto, procedemos a expressar o hamiltoniano de RQN (2.31) na representação de interação.

Representação de interação quadrupolar

Para representar o hamiltoniano de RQN (2.31) na representação de interação quadrupolar empregaremos a transformação unitária

$$T = e^{\frac{i\omega}{6}(3I_z^2 - I^2)t}. \quad (2.32)$$

Utilizando esta transformação e a equação (2.21) obtemos a expressão do hamiltoniano de RQN na representação de interação quadrupolar,

$$\tilde{H} = \frac{\hbar\Delta\omega}{2} I_z^2 - \hbar\omega_0 \tilde{I}_\theta - \hbar\omega_1 \tilde{I}_\varphi, \quad (2.33)$$

em que $\Delta\omega = \omega_Q - \omega$, $\tilde{I}_\theta$ e $\tilde{I}_\varphi$ são, respectivamente, os operadores da interação magnética e do campo de rf na representação de interação. Continuando com o desenvolvimento teórico consideremos um sistema de núcleos quadrupolares com spin $3/2$.

Neste sistema as formas matriciais dos operadores $\tilde{I}_\theta$ e $\tilde{I}_\phi$ serão

$$\tilde{I}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \cos \theta & \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\omega t} \sin \theta & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-i\omega t} \sin \theta & \frac{1}{2} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ 0 & \sin \theta & -\frac{1}{2} \cos \theta & \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-i\omega t} \sin \theta \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\omega t} \sin \theta & -\frac{3}{2} \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

$$\tilde{I}_\phi = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} [e^{i(2\omega t + \phi_-)} + e^{-i\phi_+}] & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} [e^{-i(2\omega t + \phi_-)} + e^{i\phi_+}] & 0 & e^{i(\omega t + \phi_-)} + e^{-i(\omega t + \phi_+)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\omega t + \phi_-)} + e^{i(\omega t + \phi_+)} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} [e^{-i(2\omega t + \phi_+)} + e^{-i\phi_-}] \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} [e^{i(2\omega t + \phi_+)} + e^{i\phi_-}] & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

e que $\phi_\pm = \phi \pm \varphi$.

As transições entre os níveis de energia serão produzidas somente para valores de ω da ordem de ω_Q . Dessa forma, podemos utilizar a aproximação secular, em que desprezaremos os termos que oscilam com frequência da ordem de ω , por serem muito maiores que os termos que oscilam com $\Delta\omega$ e ω_0 . Assim, (2.34) e (2.35) se reduzem a

$$\tilde{I}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \cos \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ 0 & \sin \theta & -\frac{1}{2} \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

$$\tilde{I}_\phi = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_+} & 0 & 0 \\ e^{i\phi_+} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\phi_-} \\ 0 & 0 & e^{i\phi_-} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

O hamiltoniano de evolução livre na representação de interação, $\tilde{H}_0 = (\hbar\Delta\omega/2)I_z^2 - \hbar\omega_0\tilde{I}_\theta$, é não diagonal devido à forma do operador $\tilde{I}_\theta$. Isto pode trazer complicações no desenvolvimento teórico, por exemplo, quando calculamos evoluções do sistema sob a interação livre. Outro inconveniente, talvez o mais relevante, é observado na forma matricial do operador de rf (2.37), $\tilde{I}_\phi$. Como mostraremos no capítulo 4, os pulsos de rf são utilizados para criar portas lógicas quânticas, que são fundamentais na manipulação dos bits quânticos (q-bits). O operador de rf (2.37) possui somente elementos não nulos nos subespaços dos q-bits individuais, o que impossibilitaria a criação de portas lógicas que ajam sobre os dois q-bits. Para solucionar estes problemas utilizaremos uma nova representação na qual o hamiltoniano $\tilde{H}_0$ seja diagonal.

Utilizemos a matriz de diagonalização

$$P = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_+ & f_- & 0 \\ 0 & f_- & -f_+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

em que

$$f_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2\sqrt{1+4\tan^2\theta}}}. \quad (2.39)$$

Aplicando a matriz de diagonalização P no hamiltoniano (2.33), da forma $P^{-1}\tilde{H}P$, obtemos

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2}\Delta\omega I_z^2 - \hbar\omega_0\hat{I}_\theta - \hbar\omega_1\hat{I}_\varphi, \quad (2.40)$$

em que

$$\hat{I}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\cos\theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}f\cos\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}f\cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\cos\theta \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

$$\hat{I}_\varphi = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_+}f_+ & e^{-i\phi_+}f_- & 0 \\ e^{i\phi_+}f_+ & 0 & 0 & e^{-i\phi_-}f_- \\ e^{i\phi_+}f_- & 0 & 0 & -e^{-i\phi_-}f_+ \\ 0 & e^{i\phi_-}f_- & -e^{i\phi_-}f_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Representaremos pelo circunflexo os operadores na base diagonal. Observamos nestas equações que a forma do operador de campo magnético I_θ é diagonal, e o operador da campo de rf I_φ apresenta elementos não nulos no subespaços que representa a interação entre os dois q-bits.

Os autoestados obtidos do processo de diagonalização do hamiltoniano livre $\tilde{H}_0$ são

$$\begin{aligned} & \left| +\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2f}} \left(\sqrt{f+1} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{f-1} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2f}} \left(\sqrt{f-1} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{f+1} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\ & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

e os autovalores

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_{+3/2} &= \frac{\hbar}{8}(9\Delta\omega - 12\omega_0 \cos \theta), \\
\tilde{E}_+ &= \frac{\hbar}{8}(\Delta\omega - 4\omega_0 f \cos \theta), \\
\tilde{E}_- &= \frac{\hbar}{8}(\Delta\omega + 4\omega_0 f \cos \theta), \\
\tilde{E}_{-3/2} &= \frac{\hbar}{8}(9\Delta\omega + 12\omega_0 \cos \theta),
\end{aligned} \tag{2.44}$$

em que $f = (2f_+^2 - 1)^{-1} = \sqrt{1 + 4 \tan^2 \theta}$. Aqui destaquemos o fato que a separação entre estes níveis de energia dependerá do ângulo θ , ou seja, da orientação do campo magnético externo no SEP. Tomando-se as equações (2.44) podemos calcular as separações entre os níveis de energia degenerados ao aplicar o campo magnético externo. Obtendo-se

$$\begin{aligned}
E_{+3/2} &= \hbar \left(\frac{\omega_Q}{2} - \frac{3}{2} \omega_0 \cos \theta \right), \\
E_+ &= \hbar \left(-\frac{\omega_Q}{2} - \frac{1}{2} f \omega_0 \cos \theta \right), \\
E_- &= \hbar \left(-\frac{\omega_Q}{2} + \frac{1}{2} f \omega_0 \cos \theta \right), \\
E_{-3/2} &= \hbar \left(\frac{\omega_Q}{2} + \frac{3}{2} \omega_0 \cos \theta \right),
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Utilizando as equações (2.45) calculamos as frequências das transições entre os níveis de energia ($\Delta m \pm 1$). Resultando

$$\begin{aligned}
\omega_{31} &= \frac{E_{+3/2} - E_-}{\hbar} = \omega_Q - \left(\frac{3+f}{2} \right) \omega_0 \cos \theta, \\
\omega_{34} &= \frac{E_{-3/2} - E_-}{\hbar} = \omega_Q + \left(\frac{3-f}{2} \right) \omega_0 \cos \theta, \\
\omega_{21} &= \frac{E_{+3/2} - E_+}{\hbar} = \omega_Q - \left(\frac{3-f}{2} \right) \omega_0 \cos \theta, \\
\omega_{24} &= \frac{E_{-3/2} - E_+}{\hbar} = \omega_Q + \left(\frac{3+f}{2} \right) \omega_0 \cos \theta.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Os índices (1, 2, 3, 4) correspondem aos estados (3/2, +, -, -3/2), respectivamente. Existe uma transição entre os níveis $|+\rangle$ e $|-\rangle$ dada pela frequência de transição $\omega_{23} = f\omega_0 \cos \theta$, e que não consideraremos porque devido ao ser da ordem de ω_0 não será detectada nos experimentos de RQN. Na figura 2.3a ilustramos o efeito de aplicar um campo magnético externo sobre um sistema de núcleos de spin 3/2 que apresenta a interação quadrupolar elétrica nuclear como principal. Na figura 2.3b é mostrado o comportamento da posição das linhas espectrais em função do ângulo θ .

Figura 2.3 – a) Demonstração ilustrativa do efeito da aplicação de um campo magnético externo sobre um sistema de RQN de núcleos de spin $3/2$, no caso de $\theta = 71,3^\circ$. b) Variação da posição das linhas espectrais de RQN em função do ângulo θ para $\nu_0 = 1$ kHz.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2 Operador densidade

Nos experimentos de RQN (e RMN) tratamos sistemas físicos que possuem quantidades enormes de núcleos (ensemble). Portanto, é mais conveniente utilizar médias macroscópicas para descrever o sistema. Um método apropriado e muito utilizado para descrever o fenômeno físico de RMN (e RQN) é o formalismo do operador densidade.⁵

O operador densidade para um ensemble puro, isto é, um sistema descrito por uma função de onda $|\psi\rangle$, é definido como $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$. Se o ensemble for misto, ou seja, o sistema é descrito por um conjunto de estados $\{|\psi_i\rangle\}$ que ocorrem com probabilidade $\{p_i\}$ ($\sum_i p_i = 1$), o operador densidade é definido como a média sobre o ensemble^{5,7}

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \quad (2.47)$$

Da definição (2.47), observamos diretamente a hermiticidade do operador densidade, $\rho = \rho^\dagger$. Também pode-se mostrar facilmente que $\text{Tr}\{\rho\} = 1$. Se o estado for puro temos a condição $\text{Tr}\{\rho^2\} = 1$. Se o estado for misto $\text{Tr}\{\rho^2\} < 1$.⁷ Utilizando uma base $\{|i\rangle\}$ do ensemble, podemos expressar os estados que descrevem o sistema como $|\psi_i\rangle = \sum_j c_j^i |j\rangle$ ($\sum_j |c_j^i|^2 = 1$). Com isto, podemos obter os elementos da representação matricial do operador densidade como $\rho_{rs} = \sum_i p_i c_r^i c_s^{i*}$. Observa-se que os elementos diagonais da matriz densidade, ρ_{rr} ($\sum_r \rho_{rr} = 1$), estão relacionados com a probabilidade de encontrar o ensemble em um estado específico $|r\rangle$. Estes elementos são chamados de populações. Os elementos não diagonais, ρ_{rs} , estão relacionados com a probabilidade de transição entre os estados $|r\rangle$ e $|s\rangle$. Estes elementos são chamados de coerências.

A expressão de evolução temporal do operador densidade pode ser obtida da equação de Liouville-von Neumann

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(t)]. \quad (2.48)$$

Na equação (2.48) o termo H representa o hamiltoniano do sistema durante a evolução do operador densidade.⁵ Se H for independente do tempo uma solução formal da equação (2.48) é

$$\rho(t) = U(t) \cdot \rho(0) \cdot U^\dagger(t), \quad (2.49)$$

onde $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$, é o operador de evolução temporal.

Utilizando o formalismo do operador densidade também é possível calcular o valor esperado de um operador A no ensemble de núcleos, como

$$\langle A \rangle = Tr\{\rho A\}. \quad (2.50)$$

Os observáveis medidos nos experimentos de RQN (e RMN) estão relacionado com a indução eletromagnética induzida nas bobinas receptoras e que é produzida como resposta da excitação das transições entre os subníveis de energia do estado fundamental do núcleo. Uma destes observáveis medidos pode ser a magnetização induzida. Esta magnetização é proporcional ao valor esperado do momento angular nuclear $\langle \mathbf{I}(t) \rangle = Tr\{\rho(t)\mathbf{I}\}$.⁵ Em RQN a detecção é realizada no plano perpendicular à direção de simetria do gradiente de campo elétrico, eixo z no SEP. Desta maneira, a detecção será realizada no plano xy . Como sinal medido, $S(t)$, é proporcional à magnetização induzida, podemos obter o sinal através da expressão

$$S(t) \propto Tr\{\rho(t)I_\beta\}, \quad (2.51)$$

em que β representa a direção onde é realizada a detecção do sinal de RQN.

2.2.1 Operador densidade de equilíbrio térmico

O operador densidade que representa o sistema de núcleos quadrupolares no equilíbrio térmico à temperatura absoluta T pode ser obtido da distribuição para um ensemble canônico,^{5,7} da forma

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-H_{eq}/KT}}{Z} \quad (2.52)$$

nesta equação H_{eq} é o hamiltoniano de equilíbrio térmico, $Z = Tr\{e^{-H_{eq}/KT}\}$ a função de partição, K é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Em RQN o hamiltoniano de equilíbrio térmico é $H_{eq} = H_Q = (\hbar\omega_Q/6)(3I_z^2 - I^2)$. Podemos utilizar a aproximação de altas temperaturas para simplificar a equação (2.52).

À temperatura ambiente a energia térmica do ensemble, KT , é muito maior que a energia quadrupolar, $\hbar(\omega_Q/6)[3m^2 - I(I+1)]$. Para mostrar a validade desta aproximação consideremos um sistema de núcleos com spin $I = 3/2$, para $m = 3/1$ e com $\omega_Q = 28,1\text{MHz}$, nestas condições a energia quadrupolar nuclear é aproximadamente $9 \times 10^{-15}\text{eV}$. A energia térmica a 295K será aproximadamente $3 \times 10^{-2}\text{eV}$. Portanto a energia quadrupolar será muito menor que a energia térmica. Assim, da expansão em primeira ordem do termo exponencial na equação (2.52), obtemos

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2I+1} \left[\mathbb{1} - \frac{\hbar\omega_Q}{6KT} (3I_z^2 - I^2) \right]. \quad (2.53)$$

A equação (2.53) é formada pela soma de dois termos, dos quais somente o termo proporcional a $\Delta\rho_{eq} \propto -3I_z^2 + I^2$ será afetado durante a evolução do sistema. Este termo $\Delta\rho_{eq}$ é chamado operador densidade de desvio. No caso de um sistema de núcleos quadrupolares com spin $3/2$, a matriz densidade de desvio terá a forma matricial

$$\Delta\rho_{eq} \propto \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

Desta maneira, o sistema de núcleos em equilíbrio térmico pode ser representado somente pelo operador densidade de desvio. Ou seja, todas as mudanças do sistema em equilíbrio térmico, representadas por operadores unitários, são refletidas na matriz densidade de desvio. Ou seja

$$U\rho_{eq}U^\dagger \approx \frac{1}{2I+1} \left(\mathbb{1} + \frac{\hbar\omega_Q}{6KT} U\Delta\rho_{eq}U^\dagger \right). \quad (2.55)$$

em que U representa uma transformação unitária

2.3 Sinal de RQN

A magnetização que induz o sinal de RQN na bobina receptora pode ser calculado mediante a expressão $SS(t) \propto \text{Tr}\{U(t)\rho(0)U^\dagger(t)I_\beta\}$, em que $\rho(0)$ é a matriz densidade no momento que inicia a medida, β é a direção onde é realizada a medida (fase do receptor), e $U(t)$ é o operador de evolução do sistema durante a medida do sinal. Geralmente durante o período de medida não são aplicados pulso de rf, desse modo a evolução do sistema na medida do sinal pode ser escrita como $U(t) = \exp(-iH_0t/\hbar)$. Este processo é chamado evolução livre.

Como o traço é independente da base na qual é calculado, podemos utilizar o sistema diagonalizado. Obtendo para o sinal de RQN a equação

$$S(t) \propto \text{Tr}\{\hat{U}_0(t)\hat{\rho}\hat{U}_0^\dagger(t)\hat{I}_\beta\}, \quad (2.56)$$

A representação matricial dos termos $\hat{U}_0(t)$ e $\hat{I}_\beta$, são

$$\hat{U}_0(t) = \begin{bmatrix} e^{-\left(\frac{9\Delta\omega}{8} - \frac{3\omega_0 \cos \theta}{2}\right)t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\left(\frac{9\Delta\omega}{8} - \frac{\omega_0 \cos \theta}{2}\right)t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\left(\frac{9\Delta\omega}{8} + \frac{\omega_0 \cos \theta}{2}\right)t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\left(\frac{9\Delta\omega}{8} + \frac{3\omega_0 \cos \theta}{2}\right)t} \end{bmatrix}, \quad (2.57)$$

$$\hat{I}_\beta = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta_+} f_+ & e^{-i\beta_+} f_- & 0 \\ e^{i\beta_+} f_+ & 0 & 0 & e^{-i\beta_-} f_- \\ e^{i\beta_+} f_- & 0 & 0 & -e^{-i\beta_-} f_+ \\ 0 & e^{i\beta_-} f_- & -e^{i\beta_-} f_+ & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

em que $\beta_\pm = \phi \pm \beta$. Multiplicando as formas matriciais destes operadores obtemos a expressão

$$S(t) \propto \hat{\rho}_{21} f_+ e^{-i\beta_+} e^{i\tilde{\omega}_{21}t} + \hat{\rho}_{31} f_- e^{-i\beta_+} e^{i\tilde{\omega}_{31}t} + \hat{\rho}_{24} f_- e^{i\beta_-} e^{i\tilde{\omega}_{24}t} - \hat{\rho}_{34} f_+ e^{i\beta_-} e^{i\tilde{\omega}_{34}t}, \quad (2.59)$$

em que $\tilde{\omega}_{ab}$ ($a = 2, 3$ e $b = 1, 4$) são as frequências de transição entre os níveis de energia na representação de interação que podem ser obtidas das expressões (2.44). Uma característica importante que podemos observar na equação do sinal de RQN (2.59) é que os elementos da matriz densidade, $\hat{\rho}$, que serão observadas durante a medida são $\hat{\rho}_{21}$, $\hat{\rho}_{31}$, $\hat{\rho}_{24}$ e $\hat{\rho}_{34}$. Cada um destes elementos relacionado com a amplitude de uma das quatro linhas espectrais. Além das dependências das amplitudes das linhas espectrais com estas componentes da matriz densidade, observa-se que existe também uma dependência com os termos $f_\pm$, que tem dependência com o ângulo θ , como pode ser observado na equação (2.39). Ou seja, além da dependência da posição das linhas espectrais de RQN com o ângulo θ que formam a direção do campo magnético externo com a direção de simetria do gradiente de campo elétrico, também existirá uma dependência da intensidade do espectro com este ângulo θ .

Experimentalmente o sinal sofre um processo de decaimento exponencial (relaxação) que não foi obtida com as considerações teóricas utilizadas até agora. Para descrever o processo de relaxação é necessário considerar a interação do sistema de núcleos com o ambiente. Pelo qual, adicionaremos ao hamiltoniano de evolução livre um termo estocástico, que pode ser considerado como perturbativo.

2.4 Teoria semi-clássica de relaxação

Pode se definir a dinâmica de relaxação em RMN (ou RQN) como o processo de decaimento exponencial do sinal que ocorre durante o período de medida. Este processo acaba quando o sistema retorna ao equilíbrio térmico. Como foi mostrado na secção 2.2.1, a matriz densidade de equilíbrio térmico é proporcional a I_z e portanto é diagonal. Dessa maneira, no processo de relaxação as componentes diagonais da matriz densidade (populações) evoluirão até atingir os valores que apresentam no equilíbrio térmico, e as componentes não diagonais (coerências) evoluirão até que os seus valores sejam nulos. Para obter a dinâmica de relaxação das componentes da matriz densidade utilizaremos a teoria semi-clássica de relaxação.^{5,7} Neste modelo, durante a evolução livre é considerado a interação dos núcleos com o ambiente. O hamiltoniano sistema-ambiente será escrito como

$$H_{SE} = H_0 \otimes \mathbb{1}_E + \mathbb{1} \otimes H_E + V(t), \quad (2.60)$$

em que H_0 é o hamiltoniano de evolução livre do sistema de núcleos, H_E é o hamiltoniano do ambiente, $V(t)$ o hamiltoniano de interação estocástica sistema-ambiente, e $\mathbb{1}$, $\mathbb{1}_E$ são os operadores identidades no sistema de spins e no ambiente, respectivamente. De maneira geral o hamiltoniano $V(t)$ pode ser escrito como

$$V(t) = \sum_q A_q \otimes F_q(t), \quad (2.61)$$

em que A_q e $F_q(t)$ são os operadores que atuam no sistema de núcleos e no ambiente térmico, respectivamente.⁷ A evolução do operador densidade sistema-ambiente, ρ_{SE} , obedece a equação de Liouville-von Neumann

$$\frac{d\rho_{SE}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_{SE}, \rho_{SE}(t)]. \quad (2.62)$$

É conveniente descrever a equação (2.62) na representação de interação. Utilizamos a transformação unitária $T = \exp[i(H \otimes \mathbb{1}_E + \mathbb{1} \otimes H_E)t/\hbar]$.^{5,7} Obtendo

$$\frac{d\tilde{\rho}_{SE}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{V}(t), \tilde{\rho}_{SE}(t)]. \quad (2.63)$$

Utilizando o método de recorrência obtemos uma solução para esta equação,⁵ da forma

$$\tilde{\rho}_{SE}(t) = \tilde{\rho}_{SE}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}_{SE}(0)] dt' - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} [\tilde{V}(t'), [\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}_{SE}(t'')]] dt' dt''. \quad (2.64)$$

Consideremos que o ambiente retorna rapidamente ao equilíbrio térmico depois de interagir com os sistema de núcleos, e além disso, supomos que esta interação é fraca. Assim, podemos escrever o operador densidade sistema-ambiente na representação de interação como $\tilde{\rho}_{SE}(t) \approx \tilde{\rho}(t) \otimes \tilde{\rho}_{Eq}$, em que $\tilde{\rho}(t)$ é o operador densidade do sistema de núcleos e $\tilde{\rho}_{Eq}$ é o operador densidade de equilíbrio do ambiente térmico. Para determinar o operador densidade do sistema de núcleos utilizamos o traço parcial

$$\tilde{\rho} = Tr_E \{ \tilde{\rho}_{SE} \} = \sum_i (\mathbb{1} \otimes |r_i\rangle) \rho_{SE} (\mathbb{1} \otimes |r_i\rangle), \quad (2.65)$$

em que $\{|r_i\rangle\}$ representa uma base no ambiente. Dessa maneira, o operador densidade do sistema de núcleos é escrita como

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t Tr_R \left[\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(0) \otimes \tilde{\rho}_{Eq} \right] dt' \\ - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} Tr_R \left[\tilde{V}(t'), \left[\tilde{V}(t''), \tilde{\rho}(t'') \otimes \tilde{\rho}_{Eq} \right] \right] dt' dt''. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Substituímos nesta equação o hamiltoniano de relaxação (2.61), e utilizando a expressão $(B_1 \otimes B_2)(C_1 \otimes C_2) = B_1 C_1 \otimes B_2 C_2$. Obtemos a equação

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_q \int_0^t \left[\tilde{A}_q, \tilde{\rho}(0) \right] \langle \tilde{F}_q(t') \rangle dt' \\ - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{qq'} \int_0^t \int_0^{t'} \left[\tilde{A}_{q'}, \left[\tilde{A}_q^\dagger, \tilde{\rho}(t'') \right] \right] \langle \tilde{F}_q(t') \tilde{F}_{q'}^\dagger(t'') \rangle dt' dt''. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Como estamos interessados em obter a dinâmica do operador densidade, aplicamos a derivada temporal na equação (2.67). E utilizando a condição $\langle \tilde{F}_q(t') \rangle = 0$, devido à estocasticidade de $F_q(t)$,^{5,7} obtemos que

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{qq'} \int_0^t \left[\tilde{A}_{q'}, \left[\tilde{A}_q^\dagger, \tilde{\rho}(t') \right] \right] \langle \tilde{F}_q(t) \tilde{F}_{q'}^\dagger(t') \rangle dt'. \quad (2.68)$$

Para continuar com os cálculos, define-se $\tau_c = t - t'$, chamado tempo de correlação. O tempo τ_c é muito menor que o tempo de evolução do sistema, portanto podemos utilizar a aproximação $\tilde{\rho}(t') = \tilde{\rho}(t - \tau_c) \approx \tilde{\rho}(t)$. Como o tempo de correlação é muito curto, então a função $\langle \tilde{F}_q(t) \tilde{F}_{q'}^\dagger(t') \rangle$ difere significativamente de zero somente quando $t \approx t'$. Portanto, podemos fazer que o limite de integração superior na equação (2.68) tenda ao infinito.

Com todas estas considerações obtemos

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{qq'} \int_0^\infty [\tilde{A}_q, [\tilde{A}_{q'}^\dagger, \tilde{\rho}(t)]] \langle F_q(t) F_{q'}^\dagger(t - \tau_c) \rangle d\tau_c. \quad (2.69)$$

Valendo-se desta equação podemos determinar a variação temporal dos elementos da matriz densidade, $\rho_{kk'}(t) = \langle k | \rho(t) | k' \rangle$, como

$$\frac{d\tilde{\rho}_{kk'}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{qq'} \int_0^\infty \langle k | [\tilde{A}_q, [\tilde{A}_{q'}^\dagger, \tilde{\rho}(t)]] | k' \rangle \langle F_q(t) F_{q'}^\dagger(t - \tau_c) \rangle d\tau_c. \quad (2.70)$$

Desdobramos os comutadores dentro da integral na equação (2.70), e utilizamos a expressão $\langle k | \tilde{A}_q(t) | k' \rangle = e^{i\omega_{kk'}t} \langle k | A_q(t) | k' \rangle$, em que $\omega_{kk'} = (1/\hbar)(\langle k | H_0 | k \rangle - \langle k' | H_0 | k' \rangle)$. Obtemos

$$\frac{d\tilde{\rho}_{kk'}(t)}{dt} = \sum_{rr'} R_{krr'k'} e^{i(\omega_{rk} + \omega_{k'r'})t} \tilde{\rho}_{rr'}(t), \quad (2.71)$$

em que

$$R_{krr'k'} = -\frac{1}{\hbar^2} \left[\delta_{kr} \sum_s J_{sk'r's} - J_{r'k'kr} - J_{krr'k'} + \delta_{r'k'} \sum_s J_{kssr} \right], \quad (2.72)$$

e

$$J_{aa'bb'} = \sum_{qq'} \langle a | A_q | a' \rangle \langle b | A_{q'}^\dagger | b' \rangle \int_0^\infty \langle F_q(t) F_{q'}^\dagger(t - \tau) \rangle e^{-i\omega_{b'b}\tau} d\tau. \quad (2.73)$$

O termo $R_{krr'k'}$ é conhecido como matriz de relaxação de Redfield.⁷ A integral na equação (2.73) é a densidade espectral

$$j_{qq'}(\omega_{bb'}) = \int_0^\infty \langle F_q(t) F_{q'}^\dagger(t - \tau) \rangle e^{-i\omega_{b'b}\tau} d\tau. \quad (2.74)$$

A expressão $\langle F_q(t) F_{q'}^\dagger(t - \tau) \rangle$ é chamada de função de correlação de $F(t)$.

2.4.1 Relaxação dos elementos da matriz densidade em RQN

Para analisar a dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade em RQN, continuemos considerando um sistema de núcleos quadrupolares com spin 3/2. O hamiltoniano de evolução livre é dado por $H_0 = (\hbar\omega_Q/6)(3I_z^2 - I^2) - \hbar\omega_0 I_\theta$. Os autoestados deste hamiltoniano serão representados por $k, r, r', k' = 1, 2, 3, 4$, e que representam os estados $|3/2\rangle$, $|+\rangle$, $|-\rangle$ e $|-3/2\rangle$, respectivamente. Desta maneira, utilizando a equação (2.71), podemos escrever as equações de dinâmica de relaxação das componenetes matriz densidade

do sistema de núcleos. Por exemplo, a dinâmica de relaxação do elemento $\tilde{\rho}_{12}(t)$ é

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}_{12}(t)}{dt} = & R_{1112}e^{-i\omega_{21}t}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{1212}e^{-2i\omega_{21}t}\tilde{\rho}_{21}(t) + R_{1122}e^{i(\omega_{31}+\omega_{21})t}\tilde{\rho}_{31}(t) \\ & + R_{1122}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{1222}e^{-2i\omega_{21}t}\tilde{\rho}_{22}(t) + R_{1322}e^{-2i\omega_{31}t}\tilde{\rho}_{32}(t) \\ & + R_{1122}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{1242}e^{i(\omega_{21}+\omega_{34})t}\tilde{\rho}_{24}(t) + R_{1342}e^{i(\omega_{31}+\omega_{24})t}\tilde{\rho}_{34}(t) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Podemos reduzir a equação acima aplicando a aproximação secular, na qual podemos desprezar os termos exponenciais $e^{-i\omega_0 t}$, por oscilarem muito mais rapidamente que os elementos são exponenciais. Desta maneira a equação (2.75) se reduz para

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}(t)}{dt} = R_{1122}\tilde{\rho}_{12}(t), \quad (2.76)$$

Utilizando procedimentos similares podemos calcular a dinâmica das outras componenetes da matriz densidade, obtendo-se

$$\frac{d\tilde{\rho}_{11}(t)}{dt} = R_{1111}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{1221}\tilde{\rho}_{22}(t) + R_{1331}\tilde{\rho}_{33}(t), \quad (2.77)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{22}(t)}{dt} = R_{1221}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{2222}\tilde{\rho}_{22}(t) + R_{2442}\tilde{\rho}_{44}(t), \quad (2.78)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{33}(t)}{dt} = R_{1331}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{3333}\tilde{\rho}_{33}(t) + R_{3443}\tilde{\rho}_{44}(t), \quad (2.79)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{44}(t)}{dt} = R_{2442}\tilde{\rho}_{22}(t) + R_{3443}\tilde{\rho}_{33}(t) + R_{4444}\tilde{\rho}_{44}(t), \quad (2.80)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}(t)}{dt} = R_{1122}\tilde{\rho}_{12}(t), \quad (2.81)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{34}(t)}{dt} = R_{3344}\tilde{\rho}_{34}(t), \quad (2.82)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{13}(t)}{dt} = R_{1133}\tilde{\rho}_{13}(t), \quad (2.83)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{24}(t)}{dt} = R_{2244}\tilde{\rho}_{24}(t), \quad (2.84)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{14}(t)}{dt} = R_{1144}\tilde{\rho}_{14}(t), \quad (2.85)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{23}(t)}{dt} = R_{2233}\tilde{\rho}_{23}(t). \quad (2.86)$$

Nestas expressões observamos diretamente que as coerências tem decaimento mono-exponencial. A solução geral destas equações é

$$\tilde{\rho}_{ij}(t) = \tilde{\rho}_{ij}(0)e^{-t/T_2^{ij}}, \quad (2.87)$$

em que T_2^{ij} é o tempo de relaxação transversal. A dinâmica das populações formam o sistema de equações

$$\begin{bmatrix} \frac{d\tilde{\rho}_{11}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{\rho}_{22}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{\rho}_{33}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{\rho}_{44}(t)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{1111} & R_{1221} & R_{1331} & 0 \\ R_{1221} & R_{2222} & 0 & R_{2442} \\ R_{1331} & 0 & R_{3333} & R_{3443} \\ 0 & R_{2442} & R_{3443} & R_{4444} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{11}(t) \\ \rho_{22}(t) \\ \rho_{33}(t) \\ \rho_{44}(t) \end{bmatrix}. \quad (2.88)$$

As soluções para este sistema de equações são expressões com decaimento multi-exponencial, da forma $\tilde{\rho}_{ii} = \tilde{\rho}_{ii}^{eq} + \sum_{ij} C_j S_{ij} e^{t/T_1^j}$, em que C_j são constantes que dependem dos valores iniciais das populações $\rho_{ii}(0)$, S_{ij} são os elementos da matriz que diagonaliza a matriz que contém os operadores de Redfield, e λ_j são os autovalores obtidos do processo de diagonalização. Não entanto, observa-se uma inconsistência nestas soluções. Espera-se que para tempos suficientemente grandes o sistema volte ao equilíbrio térmico, porém pode se observar que os valores das populações vão a zero. Este problema é solucionado adicionando os valores que as populações têm no equilíbrio térmico. Assim, a dinâmica de relaxação das populações terá a forma

$$\tilde{\rho}_{ii} = \tilde{\rho}_{ii}^{eq} + \sum_{ij} C_j S_{ij} e^{t/T_1^j}. \quad (2.89)$$

Os termos T_1^j representam os tempos de relaxação longitudinal.

Considerando os termos de relaxação na expressão do sinal de RQN (2.59), reescrevemos esta equação como

$$S(t) \propto \hat{\rho}_{21} f_+ e^{-i\beta_+} e^{i\tilde{\omega}_{21}t} e^{-t/T_2^{21}} + \hat{\rho}_{31} f_- e^{-i\beta_+} e^{i\tilde{\omega}_{31}t} e^{-t/T_2^{31}} + \hat{\rho}_{24} f_- e^{i\beta_-} e^{i\tilde{\omega}_{24}t} e^{-t/T_2^{24}} - \hat{\rho}_{34} f_+ e^{i\beta_-} e^{i\tilde{\omega}_{34}t} e^{-t/T_2^{34}}. \quad (2.90)$$

O espectro de RQN é obtido da transformada de Fourier do sinal (2.90). Assim

$$S(\omega) \propto f_+ e^{-i\beta_+} \int_0^\infty \hat{\rho}_{21} e^{i\omega_{21}t} e^{-t/T_2^{21}} dt + f_- e^{-i\beta_+} \int_0^\infty \hat{\rho}_{31} e^{i\omega_{31}t} e^{-t/T_2^{31}} dt + f_- e^{i\beta_-} \int_0^\infty \hat{\rho}_{24} e^{i\omega_{24}t} e^{-t/T_2^{24}} dt - f_+ e^{i\beta_-} \int_0^\infty \hat{\rho}_{34} e^{i\omega_{34}t} e^{-t/T_2^{34}} dt. \quad (2.91)$$

Em geral, a coerência $\tilde{\rho}_{ab}$ tem parte real e imaginária, ou seja, podemos separar este termo em uma parte real e outra imaginária, como

$$\tilde{\rho}_{ab} = \tilde{\rho}_{ab}^r + i\tilde{\rho}_{ab}^i. \quad (2.92)$$

Assim, se resolvemos uma das integrais na equação (2.91), obtemos dois termos

$$A(\omega) = \frac{\frac{\tilde{\rho}_{ab}^r}{T_2^{ab}} - \tilde{\rho}_{ab}^i \omega_{ab}}{\omega_{ab}^2 + \frac{1}{(T_2^{ab})^2}}, \quad (2.93)$$

$$D(\omega) = \frac{\frac{\tilde{\rho}_{ab}^i}{T_2^{ab}} + \tilde{\rho}_{ab}^r \omega_{ab}}{\omega_{ab}^2 + \frac{1}{(T_2^{ab})^2}}. \quad (2.94)$$

A função $A(\omega)$ é chamada de componente real e $D(\omega)$ de componente imaginária da linha espectral. O módulo da linha espectral será simétrico com relação à frequência ω_{ab} . É interessante observar que $A(\omega)$ e $D(\omega)$ são curvas Lorentzianas. Para obter experimentalmente os valores das componentes real e imaginária de $\tilde{\rho}_{21}(0)$ podemos ajustar curvas lorentzianas, das formas mostradas em (2.93) e (2.94), sobre os dados experimentais do espectro (figura ??b). Portanto, ao ajuste numérico dos dados experimentais do espectro de RQN podem ser realizados por meio de curvas Lorentzianas.

Capítulo 3

Princípios de informação quântica

Uma forma simples de definir a informação quântica (IQ) é como a parte da mecânica quântica que estuda os métodos de preparação e manipulação da informação que contém um estado quântico. Neste capítulo apresentaremos os métodos teóricos básicos utilizados em informação quântica, como o conceito de bit quântico e porta lógica quântica. Na última seção deste capítulo apresentaremos a definição de estado coerente de spin.

3.1 Bit quântico

O conceito fundamental em computação clássica é a definição do bit (do inglês *binary digit*). Um bit pode assumir somente dois valores: 0 ou 1, verdadeiro ou falso, ligado desligado, etc. Estendendo esta definição para a IQ, define-se um bit quântico, ou q-bit, como o estado que pode ter os valores $|0\rangle$, $|1\rangle$, ou a sobreposição destes estados $\alpha|0\rangle \pm \beta|1\rangle$, em que α e β são números complexos que satisfazem a condição $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Um exemplo de um sistema quântico de um q-bit é um sistema de RMN formado por núcleos com spin $1/2$.

Os estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, podem ser representados em forma vetorial como

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Os estados $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ formam uma base chamada de base computacional. Os estados que representam a base computacional são representados pelas matrizes densidades

$$\rho_0 = |0\rangle\langle 0| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_1 = |1\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Estes estados são chamados puros. Em informação quântica um pré-requisito necessário é que o estado inicial seja bem definido, ou seja, deve ser um estado puro.

Uma forma conveniente de escrever a equação de superposição dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$ é utilizando coordenadas esféricas.^{8,9} Assim

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle, \quad (0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi < 2\pi). \quad (3.3)$$

Os ângulos θ e φ definem uma superfície em três dimensões de radio unitário chamada de esfera de Bloch, como ilustrado na figura 3.1. Esta esfera permite a fácil visualização geométrica de um simples q-bit. A matriz densidade que representa o estado $|\psi\rangle$, é calculada como

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & e^{-i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

A expressão acima também pode ser escrita como

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\mathbb{1} + \sum_{k=1}^3 r_k \sigma_k \right), \quad (3.5)$$

em que $r_k = \text{Tr}\{\rho \sigma_k\}$ ($k = 1, 2, 3$), e σ_k são as matrizes de Pauli,

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Se o sistema for formado por dois q-bits, $\mathcal{H}_{ab} = \mathcal{H}_a \otimes \mathcal{H}_b$, o estado deste sistema é representado por $|a\rangle \otimes |b\rangle = |ab\rangle$ ($a, b = 0, 1$), em que $|a\rangle \in \mathcal{H}_a$ e $|b\rangle \in \mathcal{H}_b$. A base computacional de um sistema de dois q-bits está formada pelos estados

$$|00\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |01\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |11\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Os estados puros de um sistema de dois q-bits são representados pelas matrizes densidade

$$\rho_{00} = |00\rangle\langle 00| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_{01} = |01\rangle\langle 01| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

Figura 3.1 – Representação geométrica de um bit quântico (q-bit). A superfície formada é chamada de esfera de Bloch.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\rho_{10} = |10\rangle\langle 10| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_{11} = |11\rangle\langle 11| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

Podemos obter a representação geral do sistema de dois q-bits como $|\psi_{ab}\rangle = |\psi_a\rangle \otimes |\psi_b\rangle$, em que $|\psi_k\rangle = \cos(\theta_k/2)|0_k\rangle + e^{i\varphi_k} \sin(\theta_k/2)|1_k\rangle$, ($k = a, b$). Assim

$$|\psi_{ab}\rangle = \cos \frac{\theta_a}{2} \cos \frac{\theta_b}{2} |00\rangle + e^{i\varphi_b} \cos \frac{\theta_a}{2} \sin \frac{\theta_b}{2} |01\rangle + e^{i\varphi_a} \sin \frac{\theta_a}{2} \cos \frac{\theta_b}{2} |10\rangle + e^{i(\varphi_a + \varphi_b)} \sin \frac{\theta_a}{2} \sin \frac{\theta_b}{2} |11\rangle. \quad (3.10)$$

O estado do sistema é representado pela matriz densidade $\rho_{ab} = |\psi_{ab}\rangle\langle \psi_{ab}|$, e pode ser escrito como

$$\rho_{ab} = \frac{1}{4} \left(\mathbb{1}_a \otimes \mathbb{1}_b + \sum_{k=1}^3 r_k^a \sigma_k^a \otimes \mathbb{1}_b + \sum_{k=1}^3 r_k^b \mathbb{1}_a \otimes \sigma_k^b + \sum_{k,l=1}^3 w_{kl} \sigma_k^a \otimes \sigma_l^b \right). \quad (3.11)$$

em que

$$r_k^a = \text{Tr}\{\rho_{ab}(\sigma_k^a \otimes \mathbb{1}_b)\}, \quad (3.12)$$

$$r_k^b = \text{Tr}\{\rho_{ab}(\mathbb{1}_a \otimes \sigma_k^b)\}, \quad (3.13)$$

$$w_{kl} = \text{Tr}\{\rho_{ab}(\sigma_k^a \otimes \sigma_l^b)\}. \quad (3.14)$$

Em geral, um sistema de n q-bits tem uma base computacional formada por 2^n estados, da forma $|x_1 x_2 \cdots x_n\rangle$ ($x_i = 0$ ou 1 , em que $i = 1, 2, \cdots n$).

3.2 Portas lógicas quânticas

Em computação clássica a manipulação do bit ocorre por meio da aplicação de portas lógicas clássicas. De maneira análoga, em informação quântica a manipulação do q-bit pode ser realizada por meio da aplicação de portas lógicas quânticas. Uma porta lógica quântica é descrita por um operador unitário.

Exemplos de portas lógicas quânticas em um sistema de um q-bit são as matrizes de Pauli, que podem ser utilizadas para medir as coordenadas do q-bit em uma esfera de Bloch. Aplicando as matrizes de Pauli no estado de sobreposição (3.3), obtém-se os estados

$$\sigma_1|\psi\rangle = e^{i\varphi} \sin\frac{\theta}{2}|0\rangle + \cos\frac{\theta}{2}|1\rangle \quad (3.15)$$

$$\sigma_2|\psi\rangle = -ie^{i\varphi} \sin\frac{\theta}{2}|0\rangle + i\cos\frac{\theta}{2}|1\rangle \quad (3.16)$$

$$\sigma_3|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|0\rangle - e^{i\varphi} \cos\frac{\theta}{2}|1\rangle \quad (3.17)$$

Os valores esperados das matrizes de Pauli no estado de sobreposição são

$$\langle\psi|\sigma_1|\psi\rangle = \sin\theta \cos\varphi = x, \quad (3.18)$$

$$\langle\psi|\sigma_2|\psi\rangle = \sin\theta \sin\varphi = y, \quad (3.19)$$

$$\langle\psi|\sigma_3|\psi\rangle = \cos\theta = z. \quad (3.20)$$

Portanto, podemos obter as coordenadas do q-bit por meio dos valores esperados das matrizes de Pauli, calculados no estado de sobreposição do q-bit. Outra porta lógica importante em um sistema de um q-bit é a porta Hadamard, que é definida como

$$HD = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Esta porta aplicada sobre a base coputacional de um q-bit produz superposição de estados, da forma

$$HD|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle), \quad (3.22)$$

$$HD|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle). \quad (3.23)$$

Uma propriedade importante da porta Hadamard é a reversibilidade quando aplicada duas vezes, ou seja, $HD^2 = \mathbb{1}$. Portas lógicas com características mais interessantes aparecem em sistemas de dois q-bits.

Uma porta lógica importante em um sistema de dois q-bits é a porta não controlada, *CNOT*. Esta porta lógica muda o valor do q-bits (q-bit alvo), somente se o valor do outro q-bit (q-bit de controle) for igual a 1. As matrizes que representam as portas *CNOT* com controle no primeiro (q-bit a) e segundo (q-bit b) q-bit são

$$CNOT_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, CNOT_b = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Aplicar a porta *CNOT* sobre a base computacional de dois q-bits produz

$$CNOT_a|00\rangle = |00\rangle, CNOT_b|00\rangle = |00\rangle, \quad (3.25)$$

$$CNOT_a|01\rangle = |01\rangle, CNOT_b|01\rangle = |11\rangle, \quad (3.26)$$

$$CNOT_a|10\rangle = |11\rangle, CNOT_b|10\rangle = |10\rangle, \quad (3.27)$$

$$CNOT_a|11\rangle = |10\rangle, CNOT_b|11\rangle = |01\rangle. \quad (3.28)$$

As portas lógicas Hadamard para um sistema de dois q-bits podem ser obtidas da porta Hadamard que atua em um sistema de um q-bit (3.21), da forma $HD_a = H_a \otimes \mathbb{1}_b$, $HD_b = \mathbb{1}_a \otimes H_b$ e $HD = H_a \otimes H_b$. As portas HD_a e HD_b produzem sobreposição na base dos q-bit a e b , respectivamente. A porta Hadamard HD produz sobreposição na base dos dois q-bits. As representações matriciais destas portas Hadamard são

$$HD_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}, HD_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}, HD = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Os resultados da aplicação das portas Hadamard na base computacional dos dois q-bits são

$$HD_a|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |10\rangle), HD_b|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle), \quad (3.30)$$

$$HD_a|01\rangle = \frac{1}{2}(|01\rangle + |11\rangle), HD_b|01\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle), \quad (3.31)$$

$$HD_a|10\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |10\rangle), HD_b|10\rangle = \frac{1}{2}(|10\rangle + |11\rangle), \quad (3.32)$$

$$HD_a|11\rangle = \frac{1}{2}(|01\rangle - |11\rangle), HD_b|11\rangle = \frac{1}{2}(|10\rangle - |11\rangle). \quad (3.33)$$

$$HD|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle), \quad (3.34)$$

$$HD|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle), \quad (3.35)$$

$$HD|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle), \quad (3.36)$$

$$HD|00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle). \quad (3.37)$$

A implementação de operações lógicas pode ser representada mediante circuitos quânticos, que mostram o número de q-bits do sistema e o conjunto de operações lógicas aplicadas sobre estes q-bits. Por exemplo, na figura 3.2a mostramos o circuito lógico da porta $CNOT_a$.

3.3 Estados emaranhados

Para definir um estado emaranhado podemos partir da definição de um estado separável. Consideremos o caso simples de um sistema bipartido (formado por dois subsistemas) A e B , descrito pelo operador densidade ρ_{ab} que atua no espaço de Hilbert $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$. O estado define-se como separável quando pode ser escrito como

$$\rho_{ab} = \sum_k p_k \rho_a^k \otimes \rho_b^k, \quad (3.38)$$

em que $\{p_k\}$ é uma distribuição de probabilidades, e $\{\rho_a^k\}$ e $\{\rho_b^k\}$ atuam em $\mathcal{H}_A$ e $\mathcal{H}_B$ respectivamente.¹¹ Estados de sistemas bipartidos que não podem ser escritos na forma da equação (3.38) são chamados estados emaranhados. A definição de estado separável, e conseqüentemente de estado emaranhado, de um sistema bipartido pode ser facilmente estendida para sistemas multipartitos.

Figura 3.2 – a) Circuito quântico que representa a porta lógica quântica $CNOT_a$ aplicada em um sistema de dois q-bits. Em que $|0 \oplus 0\rangle = 0$, $|0 \oplus 1\rangle = 1$, $|1 \oplus 0\rangle = 1$ e $|1 \oplus 1\rangle = 0$. b) Circuito quântico que representa como podem ser criados os estados da base de Bell.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Exemplos de estados emaranhados são os estados da base de Bell

$$\rho_{\psi^+} = |\psi^+\rangle\langle\psi^+| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \rho_{\psi^-} = |\psi^-\rangle\langle\psi^-| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

$$\rho_{\phi^+} = |\phi^+\rangle\langle\phi^+| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_{\phi^-} = |\phi^-\rangle\langle\phi^-| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

em que

$$|\psi^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\psi^-\rangle = \frac{|00\rangle - |11\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\phi^+\rangle = \frac{|01\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\phi^-\rangle = \frac{|01\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (3.41)$$

A base de Bell pode ser obtida aplicando uma porta Hadamard seguido de uma porta $CNOT$ sobre os estados puros, ambas portas aplicadas no mesmo q-bit. O circuito quântico deste processo é mostrado na figura 3.2b.

A correlação dos q-bits em um estado emaranhado tem características especiais, e são importantes em estudo da IQ. Uma destas características em um sistema de dois q-bits, é a determinação do estado de um q-bit quando medidas são feitas somente no estado do outro q-bit. Por exemplo, consideremos que o sistema de dois q-bits se encontra inicialmente no estado de Bell $\rho_{ab} = |\psi^+\rangle\langle\psi^+|$. Se uma medida for feita no q-bit a , mediante os operadores $\Pi_a^k = |k\rangle\langle k|$ ($k = 0, 1$), o estado após da medida será

$$\rho_{ab}^k = \frac{(\Pi_a^k \otimes \mathbb{1}_b) \rho_{ab} (\Pi_a^k \otimes \mathbb{1}_b)}{p_k}, \quad (3.42)$$

em que $p_k = \text{Tr}\{(\Pi_a^k \otimes \mathbb{1}_b) \rho_{ab} (\Pi_a^k \otimes \mathbb{1}_b)\} = 1/2$. Suponhamos que encontramos o valor 0 para o q-bit a . O estado do sistema depois da medida será

$$\rho_{ab}^0 = \frac{(\Pi_a^0 \otimes \mathbb{1}_b) |\psi^+\rangle\langle\psi^+| (\Pi_a^0 \otimes \mathbb{1}_b)}{1/2} = |00\rangle\langle 00|. \quad (3.43)$$

Portanto, se após a medida o q-bit a tiver o valor 0, obtemos que o valor do q-bit b será 0. Ou seja, o q-bit b , fica também determinado, embora nenhuma medida tenha sido realizada sobre este q-bit. Para quantificar quão emaranhado é um estado, são utilizados medidas (ou quantificadores) de emaranhamento. Uma dessas medidas, e que é a mais simples, é a entropia de emaranhamento.¹²

A entropia de emaranhamento é definida para um estado bipartido formado por pares de estados puros, como

$$\mathcal{E}(\rho_{ab}) = S(\rho_a) = S(\rho_b), \quad (3.44)$$

em que

$$S(\rho) = -\text{Tr}\{\rho \log_2 \rho\} = -\sum_k \lambda_k \log_2 \lambda_k, \quad (3.45)$$

é a entropia de von Neumann, λ_k são os autovalores de ρ . Os operadores densidade reduzidos podem ser obtidos mediante o traço parcial, $\rho_i = \text{Tr}_j\{\rho_{ab}\}$ ($i, j = a, b$). Se o estado for separável $\mathcal{E}(\rho_{ab}) = 0$. Para ilustrar como aplicar este quantificador de emaranhamento, voltemos ao estado de Bell $|\psi^+\rangle$, utilizando o traço parcial obtemos para os operadores de densidade de cada q-bit $\rho_a = \rho_b = (1/2)(|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)$. Aplicando a entropia de von Neumann obtemos $\mathcal{E}(\rho_{ab}) = 1$. Pode parecer que correlações quânticas podem ser observadas somente em sistemas não saporáveis, porém estudos mostraram que estados separáveis podem apresentar correlações não clássicas diferentes do emaranhamento.^{13,14}

3.4 Correlações clássicas e quânticas

Em teoria de informação clássica define-se a entropia de Shannon $H(A)$ de uma variável aleatória A como $H(A) = \sum_j p_a^j \log_2 p_a^j$, em que $\{p_a^j\}$ é uma distribuição de probabilidade. A entropia de Shannon associada com duas variáveis aleatórias A e B tem a forma $H(AB) = \sum_{j,k} p_{ab}^{jk} \log_2 p_{ab}^{jk}$. A distribuição de probabilidades das variáveis A e B podem ser obtidas como $p_a^j = \sum_k p_{ab}^{jk}$ e $p_b^k = \sum_j p_{ab}^{jk}$, respectivamente. Define-se a informação mútua entre as variáveis A e B como

$$I(AB) = H(A) + H(B) - H(AB). \quad (3.46)$$

Outra definição para a informação mútua é dada pela expressão

$$J(AB) = H(A) - H(AB|B), \quad (3.47)$$

na qual

$$H(AB|B) = \sum_{ab} p_{ab} \log_2 (p_{ab}/p_b) = \sum_{ab} p_{ab} \log_2 p_{ab} - H(B), \quad (3.48)$$

é a entropia condicional. A expressão p_{ab}/p_b é a distribuição de probabilidade condicional dada a distribuição p_b . É fácil observar que $J(AB) - I(AB) = 0$. Mostraremos que esta expressão não é necessariamente verdadeira em sistemas com correlações quânticas.

3.4.1 Discórdia quântica

Em um sistema bipartito quântico formado pelos subsistemas A e B , e que é descrito pelo operador densidade ρ_{ab} , define-se a informação mútua (quântica e clássica) contida em ambos os subsistemas como¹⁵

$$I(\rho_{ab}) = S(\rho_a) + S(\rho_b) - S(\rho_{ab}), \quad (3.49)$$

em que $S(\rho_a) = -\text{Tr}_a\{\rho_a \log_2 \rho_a\}$, $S(\rho_b) = -\text{Tr}_b\{\rho_b \log_2 \rho_b\}$ e $S(\rho_{ab}) = -\text{Tr}_{ab}\{\rho_{ab} \log_2 \rho_{ab}\}$ são as entropias de von-Neumann. Para estender ao caso quântico a expressão (3.47) necessitamos determinar a expressão quântica da entropia condicional.

Se medidas foram realizadas no subsistema B por meio dos operadores $\{O_b^k\}$, em que k distingue o resultado de cada medida, o estado do sistema imediatamente após a medida é dado por

$$\rho_{ab}^k = \frac{(\mathbb{1}_a \otimes O_b^k) \rho_{ab} (\mathbb{1}_a \otimes O_b^k)}{p_k}. \quad (3.50)$$

em que $p_k = \text{Tr}_{ab}\{(\mathbb{1}_a \otimes O_b^k) \rho_{ab} (\mathbb{1}_a \otimes O_b^k)\}$. A entropia condicional com respeito às medidas $\{O_b^k\}$ é definido como¹⁶

$$S(\rho_{ab}|\{O_b^k\}) = \sum_k p_k S(\rho_{ab}^k). \quad (3.51)$$

Desta forma, a versão quântica da expressão (3.47) é

$$J(\rho_{ab}) = S(\rho_a) - S(\rho_{ab}|\{O_b^k\}). \quad (3.52)$$

Em geral, para sistemas quânticos $I(\rho_{ab}) \neq J(\rho_{ab})$, devido às correlações quânticas que podem existir entre os subsistemas A e B , que afetam a entropia condicional.

$$C(\rho_{ab}) = \max_{\{O_b^k\}} J(\rho_{ab}). \quad (3.53)$$

Com isto, define-se uma medida de correlações quânticas, chamado discórdia quântica, como

$$D(\rho_{ab}) = I(\rho_{ab}) - C(\rho_{ab}). \quad (3.54)$$

Se $D(\rho_{ab}) = 0$, implica que $I(\rho_{ab}) = J(\rho_{ab})$, o que caracteriza correlações clássicas.

3.4.2 Correlações em sistemas de dois q-bits

Utilizando a equação (3.11) podemos obter a forma geral do operador densidade de um sistema formado por dois q-bits. Porém, sempre é possível aplicar um conjunto de ope-

radores ortogonais que diagonalizem a matriz $W = \{w_{kl}\}$, e obter uma representação equivalente do operador densidade.¹⁶ Uma destas expressões equivalentes é

$$\rho_{ab} = \frac{1}{4} \left(\mathbb{1}_{ab} + \sum_{k=1}^3 s_k^a \sigma_k^a \otimes \mathbb{1}_b + \sum_{k=1}^3 s_k^b \mathbb{1}_a \otimes \sigma_k^b + \sum_{k=1}^3 c_k \sigma_k^a \otimes \sigma_k^b \right), \quad (3.55)$$

em que $\{s_k^j\}$ ($j = a, b$) são obtidos ao aplicar os operadores ortogonais nas expressões $\{r_k^j\}$, e $\{c_k\}$ são os autovalores obtidos ao diagonalizar W . Analisaremos somente a parte do operador (3.55) que representa a correlação entre os dois q-bits,

$$\rho_{ab} = \frac{1}{4} \left(\mathbb{1}_{ab} + \sum_{k=1}^3 c_k \sigma_k^a \otimes \sigma_k^b \right). \quad (3.56)$$

A forma matricial da expressão acima é

$$\rho_{ab} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 + c_3 & 0 & 0 & c_1 - c_2 \\ 0 & 1 - c_3 & c_1 + c_2 & 0 \\ 0 & c_1 + c_2 & 1 - c_3 & 0 \\ c_1 - c_2 & 0 & 0 & 1 + c_3 \end{pmatrix}. \quad (3.57)$$

Podemos facilmente obter de ρ_{ab} os operadores densidade reduzidos aplicando traço parcial. Assim, $\rho_a = (1/2)\mathbb{1}_a$ e $\rho_b = (1/2)\mathbb{1}_b$, portanto, $S(\rho_a) = S(\rho_b) = 1$. Para obter a informação mútua, necessitamos calcular a entropia de ρ_{ab} . Diagonalizando a matriz (3.57) obtemos os autovalores

$$\lambda_0 = \frac{1}{4} (1 - c_1 - c_2 - c_3), \quad (3.58)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{4} (1 - c_1 + c_2 + c_3), \quad (3.59)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{4} (1 + c_1 - c_2 + c_3), \quad (3.60)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{4} (1 + c_1 + c_2 - c_3). \quad (3.61)$$

Portanto, a entropia do estado do sistema total, ρ_{ab} , será

$$S(\rho_{ab}) = - \sum_{l=0}^3 \lambda_l \log_2 \lambda_l. \quad (3.62)$$

Utilizando (3.49) podemos obter a informação mútua como

$$\begin{aligned}
I(\rho_{ab}) &= 2 + \sum_{l=0}^3 \lambda_l \log_2 \lambda_l, \\
&= \frac{1}{4} [(1 - c_1 - c_2 - c_3) \log_2 (1 - c_1 - c_2 - c_3) \\
&\quad + (1 - c_1 + c_2 + c_3) \log_2 (1 - c_1 + c_2 + c_3) \\
&\quad + (1 + c_1 - c_2 + c_3) \log_2 (1 + c_1 - c_2 + c_3) \\
&\quad + (1 + c_1 + c_2 - c_3) \log_2 (1 + c_1 + c_2 - c_3)].
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Para avaliar a correlação clássica (3.53) e a discórdia quântica (3.54), precisamos calcular a entropia condicional. Podemos descrever uma medida no subsistema B utilizamos medidas ao longo da base computacional $|k\rangle$ ($k = 0, 1$), que podem ser descritas pelos operadores $\Pi_b^k = |k\rangle\langle k|$.¹⁶ Uma medida no subsistema B pode ser realizada mediante a aplicação dos operadores

$$O_b^k = V \Pi_b^k V^\dagger, \tag{3.64}$$

em que V é um operador unitário de dimensão 2. Este operador pode ser escrito na base formada pela identidade e os operadores de Pauli, da forma $V = x_0 \mathbb{1} + i x_1 \sigma_1 + i x_2 \sigma_2 + i x_3 \sigma_3$, em que os $x_m \in \mathbb{R}$ ($m = 0, 1, 2, 3$), e $x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$. Após a medida, o sistema se encontrará no estado

$$\rho_{ab}^k = \frac{(\mathbb{1}_a \otimes O_b^k) \rho_{ab} (\mathbb{1}_a \otimes O_b^k)}{p_k}, \tag{3.65}$$

em que $p_k = \text{Tr}_{ab} \{ (\mathbb{1}_a \otimes O_b^k) \rho_{ab} (\mathbb{1}_a \otimes O_b^k) \}$. Substituindo as equações (3.56) e (3.64) na expressão (3.65), multiplicando e reduzindo termos obtemos¹⁶

$$\rho_{ab}^0 = \frac{1}{2} (\mathbb{1}_{2 \times 2} + c_1 y_1 \sigma_1 + c_2 y_2 \sigma_2 + c_3 y_3 \sigma_3) \otimes (x_0^2 \Pi_b^0 + x_1^2 \Pi_b^1 + x_2^2 \Pi_b^1 + x_3^2 \Pi_b^0), \tag{3.66}$$

$$\rho_{ab}^1 = \frac{1}{2} (\mathbb{1}_{2 \times 2} - c_1 y_1 \sigma_1 - c_2 y_2 \sigma_2 - c_3 y_3 \sigma_3) \otimes (x_0^2 \Pi_b^1 + x_1^2 \Pi_b^0 + x_2^2 \Pi_b^0 + x_3^2 \Pi_b^1), \tag{3.67}$$

em que $p_0 = p_1 = 1/2$, e

$$y_1 = 2(-x_0 x_2 + x_1 x_3), \tag{3.68}$$

$$y_2 = 2(x_0 x_1 + x_2 x_3), \tag{3.69}$$

$$y_3 = x_0^2 - x_1^2 - x_2^2 + x_3^2. \tag{3.70}$$

As entropias dos operadores densidade (3.66) e (3.67), serão

$$S(\rho_{ab}^0) = S(\rho_{ab}^1) = -\frac{1-z}{2} \log_2 \frac{1-z}{2} - \frac{1+z}{2} \log_2 \frac{1+z}{2}. \tag{3.71}$$

Na equação (3.71) o termo z é

$$z = \sqrt{|c_1 y_1|^2 + |c_2 y_2|^2 + |c_3 y_3|^2}. \quad (3.72)$$

Assim sendo, da definição de entropia condicional (3.51) obtemos

$$S(\rho_{ab}|\{O_b^k\}) = p_0 S(\rho_{ab}^0) + p_1 S(\rho_{ab}^1) = -\frac{1-z}{2} \log_2 \frac{1-z}{2} - \frac{1+z}{2} \log_2 \frac{1+z}{2}. \quad (3.73)$$

Portanto, a equação (3.52) para um sistema formado por dois q-bits será

$$J(\rho_{ab}) = S(\rho_a) - S(\rho_{ab}|\{O_b^k\}) = \frac{1-z}{2} \log_2(1-z) + \frac{1+z}{2} \log_2(1+z). \quad (3.74)$$

Para obter a expressão da correlação clássica precisamos extremizar a equação acima. É fácil mostrar que $y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 = 1$. Definimos $c = \max\{|c_1|, |c_2|, |c_3|\}$, então $z \leq \sqrt{|c|^2(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2)} = c$. Utilizando a expressão (3.53) obtemos a expressão para a correlação clássica,

$$\begin{aligned} C(\rho_{ab}) &= \max_{\{O_b^k\}} J(\rho_{ab}), \\ &= \frac{1-c}{2} \log_2(1-c) + \frac{1+c}{2} \log_2(1+c). \end{aligned} \quad (3.75)$$

Substituindo (3.75) e (3.63) na equação (3.54), podemos determinar a discórdia quântica. Obtendo a expressão

$$\begin{aligned} D(\rho_{ab}) &= I(\rho_{ab}) - C(\rho_{ab}), \\ &= \frac{1}{4} [(1-c_1-c_2-c_3) \log_2(1-c_1-c_2-c_3) \\ &\quad + (1-c_1+c_2+c_3) \log_2(1-c_1+c_2+c_3) \\ &\quad + (1+c_1-c_2+c_3) \log_2(1+c_1-c_2+c_3) \\ &\quad + (1+c_1+c_2-c_3) \log_2(1+c_1+c_2-c_3)] \\ &\quad - \frac{1-c}{2} \log_2(1-c) - \frac{1+c}{2} \log_2(1+c). \end{aligned} \quad (3.76)$$

Assim, utilizando as equações (3.63), (3.75) e (3.76) podemos calcular, respectivamente, as correlações mútua, clássica e a discórdia quântica para um sistema de dois q-bits. Para analisar a evolução temporal destas expressões de correlações, bastaria examinar a dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade que são utilizados para determinar estas expressões.

3.5 Estados coerentes

Estados coerentes são estados de um oscilador harmônico quântico, caracterizados por possuir relação mínima de incerteza, e que são descritos por uma função de onda Gaussiana. Devido a estas características que os estados coerentes são mencionados como estados quase-clássico. Os estados coerentes de spin possuem propriedades análogas aos estados coerentes, porém, são formados por sistemas de partículas com spin $1/2$. Nesta secção discutiremos os conceitos básicos de estados coerentes e estados coerentes de spin. Uma forma simples de definir um oscilador harmônico é um sistema formado por uma partícula que está sobre a ação de um potencial do tipo $V = m\omega^2 x^2/2$, no qual m e x são, respectivamente, a massa e a posição da partícula, e ω é a frequência do oscilador. O hamiltoniano do oscilador harmônico é escrito como $H = p^2/2m + (1/2)m\omega^2 x^2$. A posição, x , e o momento linear, p , da partícula podem ser representados em função dos operadores de criação, $a^\dagger$, e aniquilação, a , da forma $x = \sqrt{\hbar/2m\omega}(a + a^\dagger)$ e $p = i\sqrt{m\omega\hbar/2}(a^\dagger - a)$. Utilizando esta representação podemos escrever o hamiltoniano do oscilador harmônico como

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (3.77)$$

Os auto-estados deste hamiltoniano são representados por $|n\rangle$, e os auto-valores por $\hbar\omega(n + 1/2)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Ao se aplicar os operadores de criação e aniquilação nos auto-estados do oscilador harmônico obtemos as expressões $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ e $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$. Os auto-estados do oscilador harmônico são conhecidos como estados de Fock. Uma forma direta para obter os estados de Fock é aplicando o operador de criação no estado do vácuo $|0\rangle$, da forma

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle. \quad (3.78)$$

Um estado coerente $|\alpha\rangle$, ou também chamada de estado de Glauber,²⁹ são auto-estados do operador de aniquilação com autovalores α ($\alpha \in \mathbb{C}$), ou seja

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (3.79)$$

Em função da base de Fock, os estados coerentes podem ser escritos como³⁰

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.80)$$

Na equação (3.80) podemos expressar o estado de Fock em função do estado do vácuo, utilizando (3.78). Assim, obtemos que $|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} e^{\alpha^* a} |0\rangle$. Aplicando a relação de Baker-Campell-Hausdorft, $e^{A+B} = e^{-\frac{1}{2}[A,B]} e^A e^B$ ($[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0$) nesta

expressão, obtemos a equação

$$|\alpha\rangle = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} |0\rangle. \quad (3.81)$$

A equação (3.81) mostra que podemos obter estados coerentes aplicando o operador $D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$ no estado do vácuo.

Seguindo com a análise dos estados coerentes, mostraremos que a relação de incerteza calculada em um estado coerente é mínima. A relação de incerteza da posição e o momento linear é $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$. Os valores das variâncias da posição e momento calculados para um estado coerente são

$$\Delta x_\alpha = \sqrt{\langle x^2 \rangle_\alpha - \langle x \rangle_\alpha^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\langle \alpha | (a + a^\dagger)^2 | \alpha \rangle - (\langle \alpha | a + a^\dagger | \alpha \rangle)^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \quad (3.82)$$

$$\Delta p_\alpha = \sqrt{\langle p^2 \rangle_\alpha - \langle p \rangle_\alpha^2} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2i}} \sqrt{\langle \alpha | (a + a^\dagger)^2 | \alpha \rangle - (\langle \alpha | a + a^\dagger | \alpha \rangle)^2} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}. \quad (3.83)$$

Multiplicando estas variâncias obtemos

$$\Delta x_\alpha \cdot \Delta p_\alpha = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.84)$$

A equação acima mostra que a relação de incerteza para os estados coerentes é mínima. Podemos representar um estado coerente utilizando um plano complexo, formado por $X = (\sqrt{2m\omega/\hbar})x$ e $P = (\sqrt{2/m\omega\hbar})p$ ($\Delta X \cdot \Delta P = 1$), como um círculo de raio 1 e centro em α (figura 3.3a).

Para obter a função de onda do estado coerente, representemos o estado coerente no espaço da posição, da forma

$$\psi_\alpha(x) = \langle x | \alpha \rangle = \langle x | \left(e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle \right) = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \psi_n(x). \quad (3.85)$$

A função de onda de um estado de Fock tem a forma $\psi_n(x) = (1/\sqrt{2^n n!})(m\omega/\pi\hbar)^{1/4} e^{-\varepsilon^2/2} \times H_n(\varepsilon)$, em que $\varepsilon = (\sqrt{m\omega\hbar})x$ e $H_n(\varepsilon)$ são os polinômios de Hermite.³⁰ Portanto, a equação (3.85) será reescrita como

$$\psi_\alpha(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{-\varepsilon^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha/\sqrt{2})^n}{n!} H_n(\varepsilon). \quad (3.86)$$

Utilizando a função geradora $\sum_{n=0}^{\infty} (c^n/n!) H_n(\varepsilon) = e^{2\varepsilon c - c^2}$, na equação (3.86) obtemos a expressão

$$\psi_\alpha(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\varepsilon^2/2} e^{-(\varepsilon - \alpha/\sqrt{2})^2}. \quad (3.87)$$

Figura 3.3 – Representação no plano complexo XP de um a) estado coerente e b) um estado coerente comprimido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta equação representa uma função Gaussiana. A probabilidade de distribuição na posição, $|\psi_\alpha(x)|^2$, também terá a forma de uma função Gaussiana.

A expressão da evolução temporal de um estado coerente é $|\alpha(t) = e^{-i\omega t/2}|\alpha e^{-i\omega t}\rangle$.³⁰ Portanto, podemos escrever a evolução temporal da função de onda do estado coerente como

$$\psi_\alpha(x, t) = e^{-iHt/\hbar}\psi_\alpha(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\epsilon^2/2} e^{-(\epsilon - \alpha e^{-i\omega t}/\sqrt{2})^2}. \quad (3.88)$$

Isto mostra que a forma Gaussiana da função de onda não muda com a evolução temporal. Devido ao valor de incerteza mínimo e à forma Gaussiana da função de onda de um estado coerente podemos concluir que um destes estados tem comportamento quase clássico.

3.5.1 Estados coerentes comprimidos

De maneira geral, define-se um estado comprimido como o estado no qual dois observáveis A e B , que satisfazem a relação de incerteza, $\Delta A \cdot \Delta B \geq |\langle C \rangle|/2$, em que $[A, B] = iC$, tem como condição $A < |\langle C \rangle|/2$ (ou $B < |\langle C \rangle|/2$).³⁰ Se além desta condição, a relação de incerteza é mínima o estado é chamado estado comprimido ideal. Portanto, um estado coerente comprimido é um estado comprimido ideal. Estados coerentes comprimidos podem ser gerados aplicando operadores que são exponenciais de operadores não lineares.³⁰ Um operador que cumpre esta condição é o operador de compressão

$$S(\epsilon) = \exp(\epsilon^\dagger a^2/2 - \epsilon a^{\dagger 2}/2), \quad (3.89)$$

em que $\epsilon = r e^{i\theta}$ ($0 \leq \theta \leq 2\pi$, $0 < r < \infty$). O estado comprimido $|\alpha, \epsilon\rangle$ se obterá como

$$|\alpha, \epsilon\rangle = S(\epsilon)D(\alpha)|0\rangle. \quad (3.90)$$

Para obter a relação de incerteza em um estado coerente comprimido é conveniente definir os operadores X' e P' , que são resultado da rotação de X e P ,

$$\begin{pmatrix} X' \\ P' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ P \end{pmatrix}. \quad (3.91)$$

Desta equação obtemos que $X' = ae^{i\theta/2} + a^\dagger e^{-i\theta/2}$ e $P' = iae^{i\theta/2} - ia^\dagger e^{-i\theta/2}$. Utilizando as equações $S^\dagger(\epsilon)aS(\epsilon) = a\cosh(r) - a^\dagger\sinh(r)$ e $S^\dagger(\epsilon)a^\dagger S(\epsilon) = a^\dagger\cosh(r) - a\sinh(r)$,³⁰ podemos calcular as variâncias de X' e P' no estado comprimido $|\alpha, \epsilon\rangle$, obtendo

$$\Delta X'_{\alpha, \epsilon} = \sqrt{\langle \alpha, \epsilon | X'^2 | \alpha, \epsilon \rangle - \langle \alpha, \epsilon | X' | \alpha, \epsilon \rangle^2} = e^{-r}, \quad (3.92)$$

$$\Delta P'_{\alpha, \epsilon} = \sqrt{\langle \alpha, \epsilon | P'^2 | \alpha, \epsilon \rangle - \langle \alpha, \epsilon | P' | \alpha, \epsilon \rangle^2} = e^r. \quad (3.93)$$

Multiplicando estas equações obtemos $\Delta X'_{\alpha, \epsilon} \Delta P'_{\alpha, \epsilon} = 1$. Portanto, a relação mínima de incerteza é conservada para um estado coerente comprimido. No plano complexo o estado coerente comprimido será representado de maneira geral por uma elipse, que terá a mesma área que o estado coerente que originou o estado comprimido (figura 3.3b).

Define-se o parâmetro de compressão de um estado coerente comprimido mediante a equação

$$\zeta = (\Delta \mathcal{O})_{\min}, \quad (3.94)$$

em que $\mathcal{O}$ pode ser o operador X' ou o operador P' . O termo $()_{\min}$ representa o valor mínimo entre as variâncias de X' e P' . Para estados coerentes $\zeta = 1$. Se o estado for coerente comprimido temos que $\zeta < 1$.

3.5.2 Estados coerentes de spin

Consideremos um sistema quântico formado por N partículas, no qual cada partícula possui spin $1/2$. Operadores de momento angular que atuem no sistema global de partículas podem ser escritos como soma das matrizes de Pauli σ_i^n ($n = 1, 2, \dots, N$, $i = x, y, z$), das N partículas que formam o sistema.³¹ Partindo deste princípio se define os operadores coletivos de momento angular como

$$J_i = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sigma_i^n. \quad (3.95)$$

Os autoestados dos operadores J^2 ($J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$) e J_z são representados por $|J, M\rangle$ em que $J = N/2$ e $M = -N/2, -N/2 + 1, \dots, N/2 - 1, N/2$.

Os estados $|J, M\rangle$ são chamados estados de Dicke, e podem ser obtidos mediante a aplicação do operador J_+ ($J_+ = J_x + iJ_y$) no estado fundamental $|J, -J\rangle$. Que é definido como $J_-|J, -J\rangle = 0$, ($J_- = J_x - iJ_y$).³¹ Assim

$$|J, M\rangle = \frac{1}{(J+M)!} \left(\begin{matrix} 2J \\ J+M \end{matrix} \right)^{-1/2} J_+^{J+M} |J, -J\rangle. \quad (3.96)$$

Observamos que a construção dos estados de Dicke é análoga à elaboração dos estados de Fock, como foi mostrada na equação (3.78).

Estados coerentes de spin, ou também chamado estados de Bloch, $|\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle$, podem ser construídos como produto direto dos estados dos spins individuais,

$$|\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle = \bigotimes_{n=1}^N \left[\cos\left(\frac{\theta_{sc}}{2}\right) |0\rangle_n + e^{i\phi_{sc}} \sin\left(\frac{\theta_{sc}}{2}\right) |1\rangle_n \right]. \quad (3.97)$$

Ou seja, todos os spin individuais que formam um estado coerente de spin estarão alinhados na mesma direção (θ_{sc}, ϕ_{sc}) . Portanto, podemos afirmar que em um estado coerente não existirão correlações quânticas entre os spin individuais.³² O estado de Dicke fundamental $|J, -J\rangle$ se corresponderá ao estado coerente em que cada spin individual se encontra no seu estado fundamental. Estados coerentes de spin podem ser obtidos aplicando rotações $R(\theta_{sc}, \phi_{sc})$ no estado fundamental $|J, -J\rangle$,

$$|\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle = R(\theta_{sc}, \phi_{sc}) |J, -J\rangle. \quad (3.98)$$

A rotação em torno de um eixo $\mathbf{n} = (\sin\phi_{sc}, -\cos\phi_{sc}, 0)$ será representado pelo operador

$$R(\theta_{sc}, \phi_{sc}) = e^{-i\theta_{sc}\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}} = e^{-i\theta_{sc}(J_x \sin\phi_{sc} - J_y \cos\phi_{sc})} = e^{\epsilon_{sc}J_+ - \epsilon_{sc}^*J_-}, \quad (3.99)$$

em que $\epsilon_{sc} = (\theta_{sc}/2)e^{-i\phi_{sc}}$. A forma como podemos criar um estado coerente de spin representado pela equação (3.98) é análoga à forma como podemos obter estados coerentes mostrada na equação (3.81). Para deixar mais em evidência esta analogia, pode-se mostrar que os estados coerentes de spin podem ser escritos em função dos estados de Dick.³¹ Esta construção é realizada como

$$|\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle = \sum_{M=-J}^J \left(\begin{matrix} 2J \\ J+M \end{matrix} \right)^{1/2} \left(\sin\frac{\theta}{2} \right)^{J+M} \left(\cos\frac{\theta}{2} \right)^{J-M} e^{-i(J+M)\phi_{sc}} |J, M\rangle. \quad (3.100)$$

Continuando com as analogias entre estados coerentes e estados coerentes de spin, mos-

traremos qual será a característica da expressão de incerteza no estado coerente de spin. Sobre os operadores coletivos de momento angular aplicamos a expressão de incerteza $(\Delta J_k)^2(\Delta J_l)^2 \geq \langle J_m \rangle^2/4$, em que $[J_k, J_l] = i\epsilon_{klm}J_m$ ($k, l, m = x, y, z$). É fácil mostrar para o estado fundamental $|J, -J\rangle$, o valor esperado de J_z é

$$\langle J, -J | J_z | J, -J \rangle = -J, \quad (3.101)$$

e as variâncias dos operadores J_x e J_y são

$$(\Delta J_x)^2 = \sqrt{\langle J, -J | J_x^2 | J, -J \rangle - \langle J, -J | J_x | J, -J \rangle^2} = \frac{J}{2} \quad (3.102)$$

$$(\Delta J_y)^2 = \sqrt{\langle J, -J | J_y^2 | J, -J \rangle - \langle J, -J | J_y | J, -J \rangle^2} = \frac{J}{2}, \quad (3.103)$$

respectivamente. Portanto, a relação de incerteza dos operadores de momento angular coletivos, sempre será mínima, para medidas realizadas na direção perpendicular à direção do estado coerente de spin fundamental $|J, -J\rangle$. Como estados coerentes de spin podem ser obtidos aplicando rotações $R(\theta_{sc}, \phi_{sc})$ sobre o estado fundamental $|J, -J\rangle$, podemos calcular o valor esperado dos operadores coletivos de momento angular para os estados coerentes de spin utilizando $\langle \theta_{sc}, \phi_{sc} | J_i | \theta_{sc}, \phi_{sc} \rangle = \langle J, -J | R^{-1}(\theta_{sc}, \phi_{sc}) J_i R(\theta_{sc}, \phi_{sc}) | J, -J \rangle = \langle J, -J | J_{i'} | J, -J \rangle$, em que $J_{i'} = R^{-1}(\theta_{sc}, \phi_{sc}) J_i R(\theta_{sc}, \phi_{sc})$. Portanto, a relação de incerteza continuará sendo mínima para operadores de momento angular coletivos medidos perpendicularmente à direção do estado coerente de spin.

Estados coerentes de spin podem ser representados utilizando a esfera de distribuição de Bloch generalizada, que possui raio J . O operador densidade do sistema de spin será obtido por meio da expressão

$$\rho = \int P(\theta_{sc}, \phi_{sc}) |\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle \langle \theta_{sc}, \phi_{sc}| \sin\theta_{sc} d\theta_{sc} d\phi_{sc}, \quad (3.104)$$

em que $P(\theta_{sc}, \phi_{sc})$ é uma função de distribuição de probabilidade normalizada. No caso dos estados coerentes de spin é conveniente utilizar a função Q de distribuição,³³ definida como

$$Q(\theta_{sc}, \phi_{sc}) = \frac{2J+1}{4\pi} \text{Tr}\{\rho |\theta_{sc}, \phi_{sc}\rangle \langle \theta_{sc}, \phi_{sc}|\}. \quad (3.105)$$

Embora o sistema de partículas que utilizamos em nosso estudo de IQ por RQN, esteja formado por núcleos quadrupolares com spin $I = 3/2$, podemos pensar em cada núcleo como formado por $2I$ partículas com spin $1/2$.³⁴ Na figura 3.4 mostramos as esferas de distribuição de Bloch generalizada de alguns estados coerentes de spin em um sistema com spin nuclear $7/2$.

Figura 3.4 – Estados coerentes de spin representados na esfera de distribuição de Bloch generalizada para um sistema de núcleos com spin $7/2$. O estado fundamental é o estado da base computacional $|0, 0\rangle$. Os outros estados coerentes são obtidos aplicando rotações no estado fundamental.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estados coerentes de spin comprimidos

Se correlações quânticas são estabelecidas entre os spin individuais em um estado coerente de spin é possível cancelar parcialmente flutuações em uma direção à custo de aumentar as flutuações em outra direção. Este é o conceito básico para formar um estado comprimido de spin.³² Correlações quânticas entre os spins individuais podem ser produzidas aplicando evoluções sob interações não lineares sobre o estado coerente de spin.³² Interações lineares produziram somente rotações dos spins individuais.

Define-se um parâmetro de compressão para estados coerentes de spin comprimidos como³²

$$\zeta = \frac{(\Delta J_{\mathbf{n}_\perp})_{\min}}{\sqrt{J/2}}, \quad (3.106)$$

em que $J_{\mathbf{n}_\perp} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{n}_\perp$ é a componente do momento angular coletivo perpendicular, $\mathbf{n}_\perp$, à direção média dos spins individuais (direção do estado coerente de spin). O termo $(\Delta J_{\mathbf{n}_\perp})_{\min}$ representa variância mínima entre todos os operadores perpendiculares, $J_{\mathbf{n}_\perp}$. Para minimizar a variância na expressão do parâmetro de compressão é conveniente escrevê-la em função de dois operadores de momento angular ortogonais, nas direções, $\mathbf{n}_{1\perp}$ e $\mathbf{n}_{2\perp}$, e que obviamente têm que ser perpendiculares à direção do estado coerente de spin.³⁵ Em função destes operadores de momento angular podemos escrever o parâmetro de compressão (3.106) como

$$\zeta = \frac{\sqrt{\langle J_{n_{1\perp}}^2 + J_{n_{2\perp}}^2 \rangle} - \sqrt{\langle J_{n_{1\perp}}^2 - J_{n_{2\perp}}^2 \rangle^2 + \langle J_{n_{1\perp}}^2 J_{n_{2\perp}}^2 + J_{n_{2\perp}}^2 J_{n_{3\perp}}^2 \rangle^2}}{\sqrt{J/2}}. \quad (3.107)$$

Para um estado coerente de spin o parâmetro de compressão é $\zeta = 1$. Se o estado for coerente de spin comprimido o parâmetro de compressão será $\zeta < 1$.

Figura 3.5 – Estados coerente de spin comprimidos em um sistema de núcleos com spin $7/2$. O estado coerente inicial é $|\pi/2, 0\rangle$, Sobre este estado é aplicada a interação $U = \exp(-iHt/\hbar)$, em que $H_e = \hbar 2\pi k I_z^2$. Nestas figuras $t_e = 1/2k$. Também são mostrados os valores dos parâmetros de compressão ζ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ilustrar a formação de um estado coerente de spin comprimidos, consideremos o efeito da evolução bilinear $U(t_e) = \exp(-iH_e t_e/\hbar)$, sobre o estado coerente $|\pi/2, 0\rangle$, em um sistema de núcleos com spin $7/2$. Em que $H_e = \hbar 2\pi k I_z^2$, em que $k > 0$, e tem unidades de Hz. Os resultados da simulação são mostrados na figura 3.5. Embora a compressão no sistema de núcleos com spin $7/2$ não ocorra por interações quânticas entre partículas, podemos dizer que a compressão acontece como consequência das propriedades inerentes do núcleo.³⁶

Capítulo 4

Informação quântica via RQN

A RMN é uma ferramenta muito importante utilizada em estudos teórico-experimentais de IQ.^{17–28} Devido às similaridades que existem entre as técnicas de RMN e RQN surgiu a proposta de utilizar a RQN em estudos da IQ.^{38–40} Neste capítulo mostraremos os desenvolvimentos teóricos utilizados em nosso estudo. Estas ferramentas teóricas incluem o método para a formação de estados pseudo-puros (PPS) e portas lógicas quânticas, e o método de tomografia de estado quântico (TEQ).

4.1 Criação de estados quânticos específicos

O sistema de núcleos quadrupolares com spin $3/2$ e interação quadrupolar predominante que estamos utilizando em nosso estudo fornece um sistema quântico formado por dois q-bits. A base computacional deste sistema está composta pelos estados $|00\rangle = | + 3/2\rangle$, $|01\rangle = |+\rangle$, $|10\rangle = |-\rangle$ e $|11\rangle = | - 3/2\rangle$. O estado quântico de equilíbrio térmico do sistema é representado pelo operador densidade

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2I + 1} \left[\mathbb{1} - \frac{\hbar\omega_Q}{6KT} (3I_z^2 - I^2) \right]. \quad (4.1)$$

Criaremos estados quânticos específicos mediante a aplicação de portas lógicas quânticas sobre o estado de equilíbrio térmico. As portas lógicas quânticas são representadas por operadores de evolução. Em RQN (e RMN) podemos obter uma porta lógica aplicando um conjunto de n pulsos de rf, no qual, em princípio, cada pulso tem amplitude, fase e duração definidas. Cada pulso de rf é representado por um operador de evolução $U_k = \exp(-iH_k t_k/\hbar)$, em que H_k é o hamiltoniano que representa as interações presentes durante a aplicação do pulso k , e t_k é o tempo de aplicação do pulso de rf.

Portanto, uma porta lógica quântica representada pela transformação unitária U , pode ser escrita como produto dos operadores de evolução de n pulsos, da forma

$$U = U_1 \cdot U_2 \cdots U_n = \prod_{k=1}^n U_k. \quad (4.2)$$

Obter os valores dos parâmetros de controle (amplitudes, fases e duração) dos pulsos de rf que são necessários para criar uma porta lógica nem sempre é um procedimento fácil, pelo qual, métodos numéricos serão necessários. Na seguinte secção apresentaremos a técnica numérica que utilizamos para obter estes parâmetros de controle.

4.1.1 Pulsos fortemente modulados

O termo pulso modulado é utilizado para se referir a um conjunto de pulsos de rf que possuem amplitude e fase moduladas de maneira temporal. Os pulsos fortemente modulados, SMP (do inglês *strongly modulating pulses*), têm esse nome porque além de modulados, os pulsos são intensos com duração relativamente curta, de maneira a se evitar problemas devido à relaxação ou a perda de coerência, porém, ainda considerando as interações do sistema de núcleos que estão presentes durante a aplicação do pulso.⁴¹ O processo de otimização dos parâmetros de controle dos pulsos de rf é um processo inverso, no qual, conhecendo-se o estado final desejado, procura-se determinar os valores dos parâmetros de controle que levem o sistema para o resultado esperado.

Para avaliar o resultado entre a porta lógica objetivo, U_{alvo} , e a porta lógica obtida da otimização numericamente, U_{num} define-se a fidelidade Q ,⁴¹ como

$$Q = \left| \frac{\text{Tr}\{U_{alvo}^\dagger U_{num}\}}{N} \right|^2, \quad (4.3)$$

em que N é a dimensão do espaço de Hilbert do sistema quântico. De maneira geral, um algoritmo de otimização procura minimizar alguma função, então é conveniente definir a função objetivo como $F = 1 - Q$. O valor $F = 0$ (que corresponde com $Q = 1$, para portas lógicas proporcionais) corresponderá a uma otimização perfeita. Como foi mencionado na secção anterior, uma porta lógica quântica é formada por vários pulsos de rf, que são representados por operadores de evolução $U_k = \exp(-iH_k t_k/\hbar)$. O hamiltoniano H_k será o hamiltoniano de RQN escrito na representação de interação quadrupolar. Na figura 4.1 se ilustra a forma de uma SMP formada por oito pulsos de rf.

Figura 4.1 – Representação de uma SMP formada por oito pulsos de rf. Durante a aplicação de cada pulso se mantém constante a amplitude, ω_1 (linha contínua preta), a fase, φ (linha tracejada azul), e o tempo da aplicação, t , do pulso.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O hamiltoniano H_k empregado nas implementações numéricas utilizadas para obter os parâmetros de controle dos pulsos de rf que formam a SMP é o hamiltoniano de RQN,

$$H_k = \frac{\hbar}{8} \begin{pmatrix} 9\Delta\omega_k - 12\omega_0 \cos \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\omega_k - 4\omega_0 f \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\omega_k + 4\omega_0 f \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9\Delta\omega_k + 12\omega_0 \cos \theta \end{pmatrix} - \hbar\omega_1^k \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_+^k} f_+ & e^{-i\phi_+^k} f_- & 0 \\ e^{i\phi_+^k} f_+ & 0 & 0 & e^{-i\phi_-^k} f_- \\ e^{i\phi_+^k} f_- & 0 & 0 & -e^{-i\phi_-^k} f_+ \\ 0 & e^{i\phi_-^k} f_- & -e^{i\phi_-^k} f_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

em que $\Delta\omega_k = \omega_Q - \omega_k$, $\phi_{\pm}^k = \phi \pm \varphi_k$, e ω_1^k , φ_k e ω_k , são a amplitude, fase e frequência de oscilação do pulso de rf, respectivamente. Podemos simplificar o hamiltoniano de RQN (4.4) extraindo o ângulo ϕ , que formam a direção do campo de rf e o eixo x . Assim, a parte o hamiltoniano que representa o pulso de rf pode ser escrito como

$$H_{rf}^k = -S\hbar\omega_1^k \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi_k} f_+ & e^{-i\varphi_k} f_- & 0 \\ e^{i\varphi_k} f_+ & 0 & 0 & e^{i\varphi_k} f_- \\ e^{i\varphi_k} f_- & 0 & 0 & -e^{i\varphi_k} f_+ \\ 0 & e^{-i\varphi_k} f_- & -e^{-i\varphi_k} f_+ & 0 \end{pmatrix} S^{-1} \quad (4.5)$$

em que

$$S = \begin{pmatrix} e^{-\phi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Devido à forma da matriz S , podemos removê-la do hamiltoniano total H_k .

Portanto, extraindo S e considerando a condição de ressonância $\omega_Q \approx \omega_k$, o hamiltoniano (4.4) pode ser reescrito como

$$H_k = \frac{\hbar\omega_0 \cos\theta}{2} \begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} - \frac{\sqrt{3}\hbar\omega_1^k}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi_k}f_+ & e^{-i\varphi_k}f_- & 0 \\ e^{i\varphi_k}f_+ & 0 & 0 & e^{i\varphi_k}f_- \\ e^{i\varphi_k}f_- & 0 & 0 & -e^{i\varphi_k}f_+ \\ 0 & e^{-i\varphi_k}f_- & -e^{-i\varphi_k}f_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

O hamiltoniano (4.7) será utilizado no processo de otimização numérica para obter os valores dos parâmetros de controle dos pulsos de rf que formam a SMP. Os parâmetros a serem otimizados serão a fase, φ_k , a amplitude, ω_1^k , e o tempo de aplicação, t_k , dos pulsos de rf. A frequência de oscilação dos pulsos de rf ω_k , será mantida fixa durante a aplicação da SMP ($\omega_k \approx \omega_Q$). A modulação da sequência de pulsos é feita de maneira discreta, mantendo-se constantes estes parâmetros durante a aplicação de um pulso de rf.

O programa de otimização empregado na implementação numérica dos valores dos parâmetros de controle utiliza o algoritmo de minimização *Simplex Nelder Mead*.⁴² O objetivo do programa é minimizar a função objetivo, $F = 1 - Q$, lembrando que Q é o valor da fidelidade. O programa começa com valor iniciais aleatórios dos parâmetros de controle do pulso (fase, pulso de duração). Tomando-se esse valor, aplica-se o *Simplex*. Estes algoritmo constrói uma "forma geométrica" (poliedro) com dimensão igual ao número n de parâmetros de controle utilizados na SMP. Por exemplo, se a SMP estiver formada por 6 pulsos de rf o número de parâmetros a serem otimizados são 18. Ou seja, para N pulsos de rf o número de parâmetros necessários para formar a SMP será nN , e o número de vértices do poliedro $nN + 1$. Cada vértice possui N coordenadas que representam os parâmetros de controle. Obtém-se o valor de fidelidade para cada vértice. De estes valores se calcula qual é o melhor e o pior valor de fidelidade. Se o melhor valor possuir um resultado aceitável (Q próximo de um) o processo de busca é concluído. Se não for o caso, o pior valor de fidelidade é refletido sobre o ponto equidistante a todos os outros vértices, se esse novo vértice for melhor que todos os outros o simplex é expandido levando ao novo vértice mais adiante na mesma direção em que foi refletido. Se o vértice expandido não for melhor é realizado um novo processo de reflexão. Se esta nova reflexão não gerar um melhor valor o vértice é contraído na mesma direção em que foi refletido. Estes processos continuam até que o *simplex* gere valores aceitáveis de fidelidade. Na figura 4.2 se apresenta o fluxograma dos passos deste processo numérico de otimização.

Figura 4.2 – Fluxograma que ilustra o processo numérico utilizado para obter os parâmetros de controle dos pulsos de rf que formam uma SMP.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Formação de estados pseudo-puros

Em IQ é necessário que o estado inicial do sistema seja bem determinado, ou seja, que o estado inicial seja um estado puro.¹⁰ Em RQN (e RMN) no equilíbrio térmico o sistema de núcleos é representado por uma mistura estatística de estados. Porém, podemos utilizar um processo de média sobre o estado de equilíbrio e criar um estado misto com populações iguais, exceptuando um deles. Este estado, chamado de pseudo-puro (PPS do inglês *Pseudo Pure State*), se comporta como um estado puro. A forma geral de um PPS é representado pelo operador densidade

$$\rho_{\text{PPS}} = \frac{1}{2^N} (1 - q) \mathbb{1} + q |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (4.8)$$

em que q é uma constante chamada de polarização ($q \ll 1$) e N é o número de q-bits do sistema.²⁰ O segundo termo do lado direito da equação (4.8) é proporcional a um estado puro, e sob transformações unitárias ele se transforma como tal. Este termo, embora represente uma pequena fração q do sistema, faz possível a implementação de algoritmos e protocolos quânticos utilizando RQN (e RMN). O método para criar o PPS em RQN é aplicando um procedimento de média sobre vários estados que são o resultado de aplicar transformações unitárias, U_i , no estado de equilíbrio, ρ_{eq} , tal que

$$\rho_{\text{PPS}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U_i \rho_{eq} U_i^\dagger. \quad (4.9)$$

Para ilustrar o processo de criação de um PPS consideremos o caso de um sistema de RQN formado por núcleos com spin 3/2. Nesta condição a matriz densidade de equilíbrio

térmico (4.1) terá a forma matricial

$$\rho_{eq} \approx \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + 3\epsilon \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

em que $\epsilon = \hbar\omega_Q/24KT$. Podemos obter o estado pseudo-puro $|00\rangle\langle 00|$ (PPS00) aplicando as portas lógicas $CNOT_a$ e $CNOT_b$,

$$\text{PPS00} \rightarrow \rho_{eq} + CNOT_a \cdot \rho_{eq} \cdot CNOT_a^\dagger + CNOT_b \cdot \rho_{eq} \cdot CNOT_b^\dagger. \quad (4.11)$$

As portas lógicas $CNOT_a$ e $CNOT_b$ produzem inversões das populações $\rho_{eq33} \leftrightarrow \rho_{eq44}$ e $\rho_{eq22} \leftrightarrow \rho_{eq44}$, respectivamente. Substituindo as equações (4.10) e as formas matriciais das portas lógicas $CNOT$ na expressão (4.11), obtemos

$$\text{PPS00} \rightarrow \frac{1}{4}(1 - \epsilon) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2^2}(1 - \epsilon)\mathbb{1} + \epsilon|00\rangle\langle 00|. \quad (4.12)$$

Isto mostra que é possível obter o estado PPS00 mediante a média de transformações unitárias que são aplicadas sobre o estado de equilíbrio. Na figura 4.3 ilustramos o processo de criação do PPS00. Os outros estados PPS podem ser obtidos utilizando as médias

$$\text{PPS01} \rightarrow \rho_{eq} + CNOT_a \cdot \rho_{eq} \cdot CNOT_a^\dagger + P_{13} \cdot \rho_{eq} \cdot P_{13}^\dagger, \quad (4.13)$$

$$\text{PPS10} \rightarrow \rho_{eq} + CNOT_b \cdot \rho_{eq} \cdot CNOT_b^\dagger + P_{12} \cdot \rho_{eq} \cdot P_{12}^\dagger, \quad (4.14)$$

$$\text{PPS11} \rightarrow \rho_{eq} + P_{13} \cdot \rho_{eq} \cdot P_{13}^\dagger + P_{12} \cdot \rho_{eq} \cdot P_{12}^\dagger. \quad (4.15)$$

As transformações unitárias P_{13} e P_{12} , são inversões das populações $\rho_{eq11} \leftrightarrow \rho_{eq22}$ e $\rho_{eq11} \leftrightarrow \rho_{eq33}$, respectivamente. As formas matriciais destas transformações unitárias são

$$P_{12} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad P_{13} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Podemos comparar o estado quântico esperado, representado por ρ_{esp} , e o resultado obtido de uma implementação numérica e/ou experimental, ρ_{imp} , por meio da fidelidade P ,⁴¹

Figura 4.3 – Criação do PPS00 em RQN para um sistema de núcleos com spin 3/2. Os círculos vermelhos representam as populações dos estados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

definida como

$$P = \frac{\text{Tr}\{\rho_{esp} \cdot \rho_{imp}\}}{\sqrt{\text{Tr}\{\rho_{esp}^2\} \text{Tr}\{\rho_{imp}^2\}}}. \quad (4.17)$$

O valor $P = 1$ corresponderá a dois estados ρ_{esp} e ρ_{imp} proporcionais.

Sabendo como criar os PPS, a seguinte ferramenta necessária para continuar com nossos estudos de IQ via RQN é obter um processo que permita determinar as componentes da matriz densidade de um estado quântico. Este processo é chamado de tomografia de estado quântico.

4.2 Tomografia de estado quântico em RQN

A tomografia de estado quântico (TEQ) pode se definir como um processo mediante o qual podemos determinar as componentes da matriz densidade que representa um estado quântico.⁹ Em RMN a TEQ pode ser realizada aplicando pulsos que selecionam transições específicas utilizando pulsos seletivos^{9,43} ou por ciclagem das fases que selecionam transições específicas de múltiplo quantum.²⁷ O método que utilizaremos em nosso estudo de IQ via RQN será a TEQ mediante ciclagem de fase.

Consideremos um estado quântico representado pela matriz densidade ρ , que pode ser resultado da aplicação de SMPs. Nosso objetivo é realizar a TEQ sobre este operador densidade. Para esse fim, aplicamos um pulso de rf não seletivo (pulso de tomografia) depois da criação de estado ρ . O operador densidade depois da aplicação do pulso de tomografia é $\rho' = U_T(t_T)\rho U_T^\dagger(t_T)$, em que $U_T(t_T)$ é o operador de evolução do sistema durante a aplicação do pulso de tomografia, em que t_T é a duração deste pulso. Depois da aplicação do pulso de tomografia se inicia o processo de medida do sinal de RQN (a

partir do tempo $t = 0$). Como mostramos no capítulo 2, no tempo t o sinal de RQN é

$$S(t) \propto \rho'_{21} f_+ e^{-i\beta_+} e^{i\omega_{21}t} + \rho'_{31} f_- e^{-i\beta_+} e^{i\omega_{31}t} + \rho'_{24} f_- e^{i\beta_-} e^{i\omega_{24}t} - \rho'_{34} f_+ e^{i\beta_-} e^{i\omega_{34}t}. \quad (4.18)$$

Vamos considerar que durante a aplicação do pulso de tomografia somente a interação devido ao pulso de rf atua sobre o sistema de núcleos. Portanto, o operador de evolução durante a aplicação do pulso de tomografia será $U_T(t_T) = \exp(-iH_{rf}t_T/\hbar)$, em que

$$H_{rf} = -\hbar\omega_1 \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_+} f_+ & e^{-i\phi_+} f_- & 0 \\ e^{i\phi_+} f_+ & 0 & 0 & e^{-i\phi_-} f_- \\ e^{i\phi_+} f_- & 0 & 0 & -e^{-i\phi_-} f_+ \\ 0 & e^{i\phi_-} f_- & -e^{i\phi_-} f_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Aplicando a expansão de Taylor no operador de evolução U_T , para t_T curto, obtemos

$$U_T(t_T) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & i \operatorname{sen} \alpha e^{-i\phi_+} f_+ & i \operatorname{sen} \alpha e^{-i\phi_+} f_- & 0 \\ i \operatorname{sen} \alpha e^{i\phi_+} f_+ & \cos \alpha & 0 & i \operatorname{sen} \alpha e^{-i\phi_-} f_- \\ i \operatorname{sen} \alpha e^{i\phi_+} f_- & 0 & \cos \alpha & -i \operatorname{sen} \alpha e^{-i\phi_-} f_+ \\ 0 & i \operatorname{sen} \alpha e^{i\phi_-} f_- & -i \operatorname{sen} \alpha e^{i\phi_-} f_+ & \cos \alpha \end{bmatrix}. \quad (4.20)$$

em que $\alpha = \sqrt{3}\omega_1 t_T/2$. Aplicando este resultado na equação $\rho' = U_T(t_T)\rho U_T^\dagger(t_T)$, podemos calcular as componentes de ρ' que são observadas no sinal de RQN (4.18), em função das componentes de ρ . Assim, obtemos as equações

$$\begin{aligned} \rho'_{21} &= \cos^2 \alpha \rho_{21} \\ &+ i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{i\phi_+} (f_+ \rho_{11} - f_+ \rho_{22} - f_- \rho_{23} + e^{-2i\phi} f_- \rho_{41}) \\ &+ \operatorname{sen}^2 \alpha e^{2i\phi_+} (f_+^2 \rho_{12} + f_+ f_- \rho_{13} + e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{42} + e^{-2i\phi} f_-^2 \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \rho'_{31} &= \cos^2 \alpha \rho_{31} \\ &+ i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{i\phi_+} (f_- \rho_{11} - f_+ \rho_{32} - f_- \rho_{33} - e^{-2i\phi} f_+ \rho_{41}) \\ &+ \operatorname{sen}^2 \alpha e^{2i\phi_+} (f_+ f_- \rho_{12} + f_-^2 \rho_{13} - e^{-2i\phi} f_+^2 \rho_{42} - e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \rho'_{24} &= \cos^2 \alpha \rho_{24} \\ &+ i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{-i\phi_-} (e^{2i\phi} f_+ \rho_{14} - f_- \rho_{22} + f_+ \rho_{23} + f_- \rho_{44}) \\ &+ \operatorname{sen}^2 \alpha e^{-2i\phi_-} (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{12} - e^{2i\phi} f_+^2 \rho_{13} + f_-^2 \rho_{42} - f_+ f_- \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \rho'_{34} &= \cos^2 \alpha \rho_{34} \\ &+ i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{-i\phi_-} (e^{2i\phi} f_- \rho_{14} - f_- \rho_{32} + f_+ \rho_{33} - f_+ \rho_{44}) \\ &+ \operatorname{sen}^2 \alpha e^{-2i\phi_-} (-e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{13} + e^{2i\phi} f_-^2 \rho_{12} - f_+ f_- \rho_{42} + f_+^2 \rho_{43}). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Substituindo estas expressões na equação (4.18) obtemos

$$S(t) \propto A_{21}e^{i\omega_{21}t} + A_{31}e^{i\omega_{31}t} + A_{24}e^{i\omega_{24}t} + A_{34}e^{i\omega_{34}t}, \quad (4.25)$$

em que

$$\begin{aligned} A_{21} = & f_+ e^{-i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{21} \\ & + i \sin \alpha \cos \alpha e^{i(\varphi-\beta)} (f_+^2 \rho_{11} - f_+^2 \rho_{22} - f_+ f_- \rho_{23} + e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41}) \\ & + \sin^2 \alpha e^{i\phi} e^{i(2\varphi-\beta)} (f_+^3 \rho_{12} + f_+^2 f_- \rho_{13} + e^{-2i\phi} f_+^2 f_- \rho_{42} + e^{-2i\phi} f_-^3 \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} A_{31} = & f_- e^{-i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{31} \\ & + i \sin \alpha \cos \alpha e^{i(\varphi-\beta)} (f_-^2 \rho_{11} - f_+ f_- \rho_{32} - f_-^2 \rho_{33} - e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41}) \\ & + \sin^2 \alpha e^{i\phi} e^{i(2\varphi-\beta)} (f_+ f_-^2 \rho_{12} + f_-^3 \rho_{13} - e^{-2i\phi} f_+^2 f_- \rho_{42} - e^{-2i\phi} f_+ f_-^2 \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} A_{24} = & f_- e^{i\phi} e^{-\beta} \cos^2 \alpha \rho_{24} \\ & + i \sin \alpha \cos \alpha e^{i(\varphi-\beta)} (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} - f_-^2 \rho_{22} + f_+ f_- \rho_{23} + f_-^2 \rho_{44}) \\ & + \sin^2 \alpha e^{-i\phi} e^{i(2\phi-\beta)} (e^{2i\phi} f_+ f_-^2 \rho_{12} - e^{2i\phi} f_+^2 f_- \rho_{13} + f_-^3 \rho_{42} - f_+ f_-^2 \rho_{43}), \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} A_{34} = & -f_+ e^{i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{34} \\ & - i \sin \alpha \cos \alpha e^{i(\varphi-\beta)} (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} - f_+ f_- \rho_{32} + f_+^2 \rho_{33} - f_+^2 \rho_{44}) \\ & - \sin^2 \alpha e^{-i\phi} e^{i(2\varphi-\beta)} (-e^{2i\phi} f_+^2 f_- \rho_{13} + e^{2i\phi} f_+ f_-^2 \rho_{12} - f_+^2 f_- \rho_{42} + f_+^3 \rho_{43}). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Nas equações (4.26), (4.27), (4.28) e (4.29) observamos que as componente de ρ estão multiplicados por termos que são exponenciais das fases do pulso de tomografia, φ , e a fase do receptor, β , como $e^{-\beta}$, $e^{\varphi-\beta}$ e $e^{2\varphi-\beta}$. Estes termos exponenciais possibilitam a seleção de componentes de ρ mediante a aplicação de ciclagens das fases φ e β .

4.2.1 Seleção dos elementos ρ_{21} , ρ_{24} , ρ_{31} , ρ_{34}

Para selecionar estes elementos da matriz densidade ρ aplicamos a combinação de fases $\varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$, $\beta = 0, 0, 0, 0$. Esta ciclagem permite selecionar os elementos de ρ que estão multiplicados pelo termo exponencial $e^{-\beta}$. Portanto, as equações (4.26), (4.27), (4.28) e (4.29), reduzem-se a

$$A_{21} = f_+ e^{-i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{21}, \quad (4.30)$$

$$A_{31} = f_- e^{-i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{31}, \quad (4.31)$$

$$A_{24} = f_- e^{i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{24}, \quad (4.32)$$

$$A_{34} = -f_+ e^{i\phi} e^{-i\beta} \cos^2 \alpha \rho_{34}. \quad (4.33)$$

Podemos observar nestas equações que a intensidade das linhas espectrais estarão relacionadas diretamente com uma das quatro componentes de ρ que foram selecionadas mediante esta ciclagem de fases. Assim, a intensidade da linha espectral centrada em ω_{21} será proporcional à componente da matriz densidade ρ_{21} , a intensidade da linha centrada em ω_{31} será proporcional à componente ρ_{31} , a intensidade da linha espectral em ω_{24} será proporcional à componente ρ_{24} e a intensidade da linha espectral centrada em ω_{34} será proporcional à componente da matriz densidade ρ_{34} .

4.2.2 Seleção dos elementos ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33} , ρ_{44} , ρ_{14} , ρ_{23}

Para selecionar estes elementos da matriz densidade ρ utilizamos a combinação de fases do pulso de tomografia e a fase do receptor

$$\varphi = 0, \pi, \beta = 0, \pi. \quad (4.34)$$

Esta ciclagem permite seleccionar elementos da matriz ρ que estão multiplicadas pelo termo exponencial $e^{\varphi - \beta}$. Após de realizada esta ciclagem as equações (4.26), (4.27), (4.28) e (4.29) são reduzidas a

$$A_{21} = i \sin \alpha \cos \alpha (f_+^2 \rho_{11} - f_+^2 \rho_{22} - f_+ f_- \rho_{23} + e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41}), \quad (4.35)$$

$$A_{31} = i \sin \alpha \cos \alpha (f_-^2 \rho_{11} - f_+ f_- \rho_{32} - f_-^2 \rho_{33} - e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41}), \quad (4.36)$$

$$A_{24} = i \sin \alpha \cos \alpha (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} - f_-^2 \rho_{22} + f_+ f_- \rho_{23} + f_-^2 \rho_{44}), \quad (4.37)$$

$$A_{34} = -i \sin \alpha \cos \alpha (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} - f_+ f_- \rho_{32} + f_+^2 \rho_{33} - f_+^2 \rho_{44}). \quad (4.38)$$

Nas equações acima, podemos separar as populações e as coerências aplicando outra ciclagem de fases. Para realizar esta nova ciclagem precisamos criar uma nova fase, isto é realizado mediante a aplicação de um processo de evolução livre de ρ , antes da aplicação do pulso de tomografia, e durante um tempo τ . Na figura 4.4 ilustramos a sequência de tomografia utilizada para criar esta nova fase. O ganho de fase das componentes de ρ devido à evolução livre são

$$\rho(\tau) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12}e^{-i\omega_{21}\tau} & \rho_{13}e^{-i\omega_{31}\tau} & \rho_{14}e^{3i\omega_0 \cos \theta \tau} \\ \rho_{21}e^{i\omega_{21}\tau} & \rho_{22} & \rho_{23}e^{i\omega_0 \cos \theta \tau} & \rho_{24}e^{i\omega_{24}\tau} \\ \rho_{31}e^{i\omega_{31}\tau} & \rho_{32}e^{-i\omega_0 \cos \theta \tau} & \rho_{33} & \rho_{34}e^{i\omega_{34}\tau} \\ \rho_{41}e^{-3i\omega_0 \cos \theta \tau} & \rho_{42}e^{-i\omega_{24}\tau} & \rho_{43}e^{-i\omega_{43}\tau} & \rho_{44} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Para simplificar nossa análise consideraremos que $\theta \approx 73, 1^\circ$. A escolha deste ângulo será

Figura 4.4 – Esquema da sequência utilizada no processo de tomografia de estado quântico em RQN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

explicada no próximo capítulo. Assim, reescrevemos (4.39) como

$$\rho(\tau) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12}e^{-\frac{i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{13}e^{\frac{3i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{14}e^{i\omega_0\tau} \\ \rho_{21}e^{\frac{i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{22} & \rho_{23}e^{2i\omega_0\tau} & \rho_{24}e^{\frac{3i\omega_0\tau}{2}} \\ \rho_{31}e^{-\frac{3i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{32}e^{-2i\omega_0\tau} & \rho_{33} & \rho_{34}e^{-\frac{i\omega_0\tau}{2}} \\ \rho_{41}e^{-i\omega_0\tau} & \rho_{42}e^{-\frac{3i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{43}e^{\frac{i\omega_0\tau}{2}} & \rho_{44} \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Substituindo as componentes desta matriz nas equações (4.35), (4.36), (4.37) e (4.38),

$$A_{21} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha (f_+^2 \rho_{11} - f_+^2 \rho_{22} - f_+ f_- \rho_{23} e^{2i\omega_0\tau} + e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41} e^{i\omega_0\tau}), \quad (4.41)$$

$$A_{31} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha (f_-^2 \rho_{11} - f_+ f_- \rho_{32} e^{-2i\omega_0\tau} - f_-^2 \rho_{33} - e^{-2i\phi} f_+ f_- \rho_{41} e^{-i\omega_0\tau}), \quad (4.42)$$

$$A_{24} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} e^{i\omega_0\tau} - f_-^2 \rho_{22} + f_+ f_- \rho_{23} e^{2i\omega_0\tau} + f_-^2 \rho_{44}), \quad (4.43)$$

$$A_{34} = -i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha (e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14} e^{i\omega_0\tau} - f_+ f_- \rho_{32} e^{-2i\omega_0\tau} + f_+^2 \rho_{33} - f_+^2 \rho_{44}). \quad (4.44)$$

Para obter uma nova combinação de ciclagem de fase separemos a fase do receptor em duas componentes $\beta = \beta_1 + \beta_2$. A fase β_1 será utilizada com a fase φ do pulso de tomografia para realizar a ciclagem que permite selecionar os elementos multiplicados por $e^{\varphi-\beta}$. A outra componente, β_2 , será utilizada com a fase criada pelo processo de evolução livre $\omega_0\tau$. Desta maneira, para selecionar as populações aplicamos a ciclagem

$$\omega_0\tau = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \beta_2 = 0, 0, 0, 0. \quad (4.45)$$

Então, as equações (4.26), (4.27), (4.28) e (4.29) são reduzidas a

$$A_{21} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+^2 (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (4.46)$$

$$A_{31} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_-^2 (\rho_{11} - \rho_{33}) \quad (4.47)$$

$$A_{24} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_-^2 (-\rho_{22} + \rho_{44}) \quad (4.48)$$

$$A_{34} = -i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+^2 (\rho_{33} - \rho_{44}) \quad (4.49)$$

Podemos observar que cada linha espectral estará relacionado com a diferença entre duas componentes diagonais da matriz densidade ρ . Com base nas expressões acima podemos formar um sistema de equações que permita obter as populações. Porém, pode se observar que este sistema de equações não tem solução. Para resolver este inconveniente podemos adicionar a condição $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} + \rho_{44} = 1$, devido à conservação da probabilidade, ou a condição $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} + \rho_{44} = 0$ se trabalhamos com a matriz densidade de desvio, que possui traço zero. Com isto, se considerarmos a condição de traço nulo podemos obter a solução para o sistema de equações

$$\rho_{11} = \frac{1}{4}(2A'_{21} + A'_{31} + A'_{24}) \quad (4.50)$$

$$\rho_{22} = \frac{1}{4}(-2A'_{21} - A'_{24} + A'_{31}) \quad (4.51)$$

$$\rho_{33} = \frac{1}{4}(-2A'_{34} + A'_{31} + A'_{24}) \quad (4.52)$$

$$\rho_{44} = \frac{1}{4}(2A'_{34} + A'_{24} + A'_{31}), \quad (4.53)$$

em que

$$A'_{21} = \frac{A_{21}}{i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+^2}, \quad (4.54)$$

$$A'_{31} = \frac{A_{31}}{i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_-^2}, \quad (4.55)$$

$$A'_{24} = \frac{A_{24}}{i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_-^2}, \quad (4.56)$$

$$A'_{34} = \frac{A_{34}}{i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+^2}. \quad (4.57)$$

A coerência ρ_{14} , pode ser obtida aplicando a ciclagem de fase

$$\omega_0 \tau = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \quad \beta_1 = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2. \quad (4.58)$$

Com isto obtemos que

$$A_{21} = 0, \quad (4.59)$$

$$A_{31} = 0, \quad (4.60)$$

$$A_{24} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14}, \quad (4.61)$$

$$A_{34} = -i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha e^{2i\phi} f_+ f_- \rho_{14}. \quad (4.62)$$

Portanto, as amplitudes das linhas espectrais obtidas por esta ciclagem, centradas em ω_{34} e ω_{14} estarão relacionadas com ρ_{14} .

Finalmente, para seleccionar ρ_{23} utilizaremos a ciclagem

$$\omega_0\tau = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \beta_1 = 0, \pi, 0, \pi. \quad (4.63)$$

Portanto

$$A_{21} = -i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+ f_- \rho_{23} \quad (4.64)$$

$$A_{31} = -i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+ f_- \rho_{32} \quad (4.65)$$

$$A_{24} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+ f_- \rho_{23} \quad (4.66)$$

$$A_{34} = i \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha f_+ f_- \rho_{32} \quad (4.67)$$

Neste caso, as linhas espectrais relacionadas com ρ_{23} são as centradas em ω_{21} e ω_{24} . Obtendo desta maneira todos os elementos da matriz densidade ρ . Na tabela 4.1, mostra-se um resumo das ciclagens de fase utilizadas no processo de TEQ em RQN.

Tabela 4.1 – Ciclagem das fases do pulso de tomografia φ , a fase do receptor β e fase da evolução livre $\omega_0\tau$, aplicado no processo de TEQ em IQ via RQN.

$\rho_{31}, \rho_{34}, \rho_{21}, \rho_{24}$			$\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{33}, \rho_{44}$			ρ_{14}			ρ_{23}		
$\omega_0\tau$	φ	β	$\omega_0\tau$	φ	β	$\omega_0\tau$	φ	β	$\omega_0\tau$	φ	β
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	$\pi/2$	0	$\pi/2$	0	0	$\pi/2$	0	$\pi/2$	$\pi/2$	0	π
0	π	0	π	0	0	π	0	π	π	0	0
0	$3\pi/2$	0	$3\pi/2$	0	0	$3\pi/2$	0	$3\pi/2$	$3\pi/2$	0	π
			0	π	π	0	π	π	0	π	π
			$\pi/2$	π	π	$\pi/2$	π	$3\pi/2$	$\pi/2$	π	0
			π	π	π	π	π	π	π	π	π
			$3\pi/2$	π	π	$3\pi/2$	π	$\pi/2$	$3\pi/2$	π	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 5

Resultados experimentais

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos neste trabalho. A amostra utilizada foi um monocristal de KClO_3 . O núcleo medido foi ^{35}Cl que possui spin $3/2$. Os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro da marca TEOMAG, modelo DISCOVERY, que opera na banda de 1-600 MHz. O amplificador foi da marca Harley AMT, modelo 3448, com potência de 1kW. A sonda de RQN foi colocada dentro de um goniômetro planejado e construído em nosso grupo de pesquisa, e que permitiu a manipulação da direção de simetria do gradiente de campo elétrico e a direção do campo magnético externo. Na primeira seção deste capítulo apresentaremos o processo de criação do monocristal de KClO_3 , e o procedimento de manipulação e medição da direção de simetria do gradiente de campo elétrico. Na seção seguinte mostraremos o processo de implementação numérica dos pulsos fortemente modulados (SMP) utilizados para criar os estados pseudo-puros (PPS) e as portas lógicas quânticas. Nas próximas seções serão expostos os resultados das tomografias de estado quântico (TEQ) das matrizes densidade dos estados criados pelas SMP. Outras aplicações da TEQ que apresentaremos são os experimentos de relaxação, experimentos de determinação de correlações clássica e quânticas, e criação de estados coerentes de spin e os estados coerentes de spin comprimidos.

5.1 Monocristal de KClO_3

A amostra utilizada é um monocristal de clorato de potássio, $\text{K}^+[\text{ClO}_3]^-$. As dimensões do cristal são aproximadamente $10 \times 15 \times 1$ mm. O clorato de potássio é um sal inorgânico, branco, que se encontra em estado sólido à temperatura ambiente. A estrutura cristalina do cristal KClO_3 é monoclinica.¹ Os íons ClO_3^- formam uma pirâmide trigonal com o eixo na direção da ligação entre os íons. O monocristal de KClO_3 é transparente. O núcleo

medido é ^{35}Cl ($\gamma_{^{35}\text{Cl}} \approx 4,18 \text{ MHz/T}$), que possui spin $3/2$. O gradiente de campo elétrico no KClO_3 apresenta simetria cilíndrica.^{1,44,45} Consideramos que o eixo de simetria está na direção z no sistema de eixos principais (SEP), então, o tensor gradiente de campo elétrico é caracterizado por $V_{xx} = V_{yy}$. Portanto, podemos utilizar o embasamento teórico exposto na secção 2.1.2.

O valor do acoplamento quadrupolar do ^{35}Cl à temperatura ambiente é aproximadamente 28,1 MHz. Mudanças na temperatura da amostra produzem variações no valor do acoplamento quadrupolar da ordem de 3 a 4 kHz/K.^{46,48} Pelo qual, pequenas variações na sequência de pulsos de rf podem produzir mudanças pequenas no valor do acoplamento quadrupolar. Na figura 5.1a mostramos o gráfico da dependência do acoplamento quadrupolar do KClO_3 com a temperatura.⁴⁸ A fim de minimizar efeitos devido à variação da frequência quadrupolar, estabelecemos a condição de equilíbrio térmico na amostra para uma determinada sequência de pulsos de rf. Após estabilizada a temperatura na amostra, determinamos o valor do acoplamento quadrupolar mudando a frequência de excitação, até estabelecer a condição de ressonância.

5.1.1 Preparação do monocristal

A técnica utilizada na preparação do cristal de KClO_3 foi o método de precipitação por solução aquosa. Este método de crescimento cristalino permite obter monocristais com perfeição estrutural.⁴⁷ O processo se baseia na dependência da solubilidade de um composto, em um determinado solvente, com os parâmetros termodinâmicos do processo. É necessário que durante o processo de crescimento cristalino a solução esteja na condição de supersaturação. Para uma quantidade fixa de soluto podemos obter esta condição variando a temperatura da solução. Na figura 5.1b se mostra a curva de solubilidade do KClO_3 .⁴⁹ A curva de solubilidade separa duas regiões. Na região instável a solução se encontra supersaturada, ou seja, nesta região é possível o crescimento cristalino. A solução supersaturada é formada pelo pó de KClO_3 dissolvida em água destilada. Esta solução é selada para evitar problemas de evaporação, e depois é colocada em um banho térmico a 30°C . O crescimento cristalino começa com a formação, por deposição, de estruturas cristalinas de forma definida e periódica, na escala nanométrica. Estes pequenos cristais, chamados de sementes, definem a estrutura cristalina do monocristal. Na região meta-estável ocorre a formação das sementes. A temperatura do banho térmico é reduzida a razão de $0,1^\circ/\text{dia}$. Esta mudança na temperatura é necessária para manter a condição de supersaturação. Este processo se estendeu por 50 dias. Depois deste período foram obtidos monocristais com dimensões entre $2,5$ e 1 cm^2 e 1 mm de espessura.

Figura 5.1 – a) Curva que representa a dependência do valor do acoplamento quadrupolar no KClO_3 com a temperatura. b) Curva de solubilidade do KClO_3 em água destilada.

Fonte: Adaptada de LUZNIK; MASCETTA.^{48, 49}

5.1.2 Manipulação da orientação do monocristal de KClO_3

Na secção 2.1.2 mostramos que a posição das linhas do espectro de RQN tem dependência com o ângulo θ , que formam a direção de simetria do gradiente de campo elétrico $\mathbf{G}$, e a direção do campo magnético externo $\mathbf{B}_0$. Para determinar e manipular este ângulo construímos um goniômetro com dois eixos de rotação, h e v (figura 5.2a). A rotação dos eixos é controlada por dois transferidores colocados perpendicularmente aos eixos de rotação do goniômetro. Dentro do goniômetro é colocada a sonda de RQN.

Consideremos o sistema de coordenadas ohv , formado pelos eixos de rotação do goniômetro e um terceiro eixo o , perpendicular a estes eixos (figura 5.2b). Neste sistema de coordenadas podemos definir a direção do gradiente de campo elétrico, $\mathbf{g} = (\sin\theta_g \cdot \cos\phi_g, \sin\theta_g \cdot \sin\phi_g, \cos\theta_g)$, e a direção do campo magnético $\mathbf{b}_0 = (\cos\phi_{b_0}, \sin\phi_{b_0}, 0)$. Aplicando a lei de cossenos no triângulo que formam $\mathbf{g}$ e $\mathbf{b}_0$, obtém-se a expressão $\|\mathbf{g} - \mathbf{b}_0\|^2 = 2 - 2\cos\theta$.

Figura 5.2 – a) Goniômetro utilizado para determinar o ângulo θ . b) Eixos de rotação do goniômetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Substituindo as componenetes de $\mathbf{g}$ e $\mathbf{b}_0$, obtemos

$$\cos \theta = \sin \theta_g \cdot \cos(\phi_g - \phi_{b_0}). \quad (5.1)$$

Uma condição que pode ser facilmente encontrada rotando os eixos h e v é $\theta_g = n \cdot 180^\circ$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), o que resulta em $\cos \theta = 0$, ou seja, $\theta = (2n+1) \cdot 90^\circ$. Como mostramos da secção 2.1.2, para este valor de θ , somente duas linhas espectrais centradas nas frequências $\omega_{31} = \omega_{34}$ e $\omega_{21} = \omega_{24}$ serão observadas. A forma de comprovar se estamos nesta condição é fixar o eixo de rotação h e rotar o eixo v . Não deveriam se observar mudanças na posição, nem desdobramento das linhas espectrais. Outra informação que podemos obter nesta condição é o valor de ω_0 , devido a que a separação entre as duas linhas espectrais será $2|\nu_0|$ ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$). Em nossos experimentos obtivemos que a separação das duas linhas é $\nu_0 \approx 3650\text{Hz}$. Este valor é esperado se considerarmos que o campo magnético que estamos aplicando para desdobrar os níveis de energia degenerados é 8,7 G.

Começando na condição $\theta_g = n \cdot 180^\circ$, giramos o eixo h até $\theta_g = (2n+1) \cdot 90^\circ$. Ou seja, colocamos a direção do gradiente de campo elétrico no plano oh , o que resulta em $\cos \theta = \cos(\phi_g - \phi_{b_0})$. Portanto, a manipulação de θ pode ser realizada rotando somente o eixo v . Nesta condição, as equações das posições das linhas espectrais (2.46) podem ser escritas de maneira mais conveniente como

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{31} &= -\left(\frac{3 \cos \theta + d}{2}\right) \omega_0 = -\left(\frac{3 \cos(\phi_g - \phi_{b_0}) + d}{2}\right) \omega_0, \\ \tilde{\omega}_{21} &= -\left(\frac{3 \cos \theta - d}{2}\right) \omega_0 = -\left(\frac{3 \cos(\phi_g - \phi_{b_0}) - d}{2}\right) \omega_0, \\ \tilde{\omega}_{34} &= \left(\frac{3 \cos \theta - d}{2}\right) \omega_0 = \left(\frac{3 \cos(\phi_g - \phi_{b_0}) - d}{2}\right) \omega_0, \\ \tilde{\omega}_{24} &= \left(\frac{3 \cos \theta + d}{2}\right) \omega_0 = \left(\frac{3 \cos(\phi_g - \phi_{b_0}) + d}{2}\right) \omega_0, \end{aligned} \quad (5.2)$$

em que $d = \sqrt{4 - 3 \cos^2(\phi_g - \phi_{b_0})}$. Existem ângulos que geram duas ($\theta = (2n+1) \cdot 90^\circ, n \cdot 180^\circ$) e três ($\theta \approx 54.74^\circ + n \cdot 90^\circ, 125.26^\circ + n \cdot 90^\circ$) linhas espectrais. Estas condições especiais permitem determinar o ângulo θ . Na figura 5.3a mostramos os resultados experimentais da medida da posição das linhas espectrais de RQN em função do ângulo θ . Para escolher o valor mais conveniente de θ , que será usado nos experimentos de informação quântica via RQN, consideraremos dois critérios. O primeiro critério que devemos considerar é selecionar um θ para o qual as posições das linhas espectrais sejam mais sensíveis às mudanças de θ , e desta forma, minimizar erros na determinação deste ângulo. Por exemplo, na figura 5.3a podemos observar que um intervalo de θ que satisfaz esta condição é $50^\circ < \theta < 120^\circ$.

O segundo critério é obter um ângulo sob o qual o espaçamento entre duas linhas espectrais consecutivas sejam iguais. O objetivo desta escolha é obter uma excitação homogênea entre os níveis de energia. Um ângulo que satisfaz os dois critérios é $\theta \approx 71,3^\circ$. Este foi o valor de θ utilizado em todos nossos experimentos de informação quântica. Para este ângulo, a separação entre as linhas espectrais é aproximadamente 3,5 kHz. Na figura 5.3b mostra-se a forma do espectro de RQN de equilíbrio na condição $\theta \approx 71,3^\circ$.

Embora não seja empregado em nossos experimentos o ângulo ϕ , que formam a direção do campo de rf com o eixo x , é possível utilizar o goniômetro para determinar este ângulo. Tendo o conhecimento de como manipular θ , giramos o eixo v até obter a condição na qual a direção do campo magnético $\mathbf{B}_0$ e a direção do gradiente $\mathbf{G}$ são paralelas ($\theta = n \cdot 180$). No SEP o campo magnético se encontra no plano, xz , com $\mathbf{G}$ na direção z . No goniômetro este plano é perpendicular ao eixo de rotação v . Portanto o eixo y será paralelo a este eixo. Consideraremos que a direção do campo de rf, $\mathbf{B}_{rf}$, forma os ângulo $(\theta_{b_1}, \phi_{b_1})$ no sistema de eixos principais. Estamos interessados em calcular o ângulo que a componente do campo de rf no plano xy forma com o eixo x . Fazendo cálculos geométricos obtemos

$$\phi = \arctan \left(\frac{\cot \theta_{b_1}}{\sin \phi_{b_1}} \right). \quad (5.3)$$

Em nossos experimentos encontramos $\theta_{b_1} \approx 40^\circ$ e $\phi_{b_1} \approx 55^\circ$, substituindo estes valores em (5.3), obtemos que $\phi \approx 55,5^\circ$.

Figura 5.3 – a) Dados experimentais da posição das linhas espectrais de RQN do ^{35}Cl (spin 3/2), em função do ângulo θ . As linhas contínuas representam as simulações das equações (5.2). b) Espectro de RQN de equilíbrio térmico do núcleo de ^{35}Cl para $\theta \approx 71,3^\circ$, adquirido pela aplicação de um pulso de $10\mu\text{s}$, fase 0 e amplitude 64. As linhas espectrais estão centradas em $\tilde{\omega}_{31} \approx -5,2\text{ kHz}$, $\tilde{\omega}_{34} \approx -1,7\text{ kHz}$, $\tilde{\omega}_{21} \approx 1,7\text{ kHz}$, e $\tilde{\omega}_{24} \approx 5,2\text{ kHz}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Calibração e implementação das SMPs

Sequências de pulsos de rf fortemente modulados (SMP) foram utilizadas para obter portas lógicas quânticas. Algumas destas portas lógicas foram empregadas para criar os estados pseudo puros (PPS). Os parâmetros de controle dos pulsos que formam a SMP foram a amplitude, fase e duração. Estes parâmetros foram obtidos numericamente utilizando o SIMPLEX, como foi apresentado na secção 4.1.1.

A amplitude dos pulsos de rf fornecida pelo espectrômetro não corresponde diretamente com uma grandeza física conhecida. Para obter uma equivalência entre esta amplitude e os valores da frequência ω_1 , utilizamos um processo de calibração. A calibração é realizada medindo a variação da intensidade das linhas espectrais em função da mudança da amplitude do pulso de rf de calibração (de 0 a 100), em que mantemos constantes a duração ($t_p = 10\mu s$) e a fase ($\varphi = 0$) do pulso. Na figura 5.4 são mostrados as medidas experimentais das intensidades da linha espectral centrada em $\tilde{\omega}_{34} \approx 3.5$ kHz em função da mudança da amplitude do pulso, na condição $\theta \approx 71,3^\circ$. As outras três linhas espectrais têm comportamento similar. Para obter a curva de ajuste teórica utilizamos a equação do sinal de RQN,

$$S(t) \propto \hat{\rho}_{21}f_+e^{-i\beta_+}e^{i\tilde{\omega}_{21}t} + \hat{\rho}_{31}f_-e^{-i\beta_+}e^{i\tilde{\omega}_{31}t} + \hat{\rho}_{24}f_-e^{i\beta_-}e^{i\tilde{\omega}_{24}t} - \hat{\rho}_{34}f_+e^{i\beta_-}e^{i\tilde{\omega}_{34}t}. \quad (5.4)$$

O estado $\hat{\rho}$ é resultado da aplicação do pulso de calibração no estado de equilíbrio, $\hat{\rho} = U(t_p) \cdot \rho_{eq} \cdot U^\dagger(t_p)$, em que $U(t_p) = \exp[-i(\hat{H}_0 + \hat{H}_{rf})t_p/\hbar]$, e

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -3\omega_0 \cos \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_0 f \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_0 f \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\omega_0 \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

$$\hat{H}_{rf} = -\hbar\omega_1 \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi}f_+ & e^{-i\varphi}f_- & 0 \\ e^{i\varphi}f_+ & 0 & 0 & e^{i\varphi}f_- \\ e^{i\varphi}f_- & 0 & 0 & -e^{i\varphi}f_+ \\ 0 & e^{-i\varphi}f_- & -e^{-i\varphi}f_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Como os dados experimentais são da amplitude da linha espectral centrada em $\tilde{\omega}_{34}$, então da equação do sinal (5.4) obtemos que a curva de ajuste dos dados experimentais será $||\hat{\rho}_{34}f_+||$. Dos dados experimentais obtemos que a intensidade máxima da linha espectral ocorre quando a amplitude fornecida pelo espectrômetro é aproximadamente 64. Na curva de ajuste este máximo sucede quando $\omega_1 \approx 90960$ rad/s.

Figura 5.4 – Calibração da amplitude dos pulsos de rf utilizados na SMP. Os pontos vermelhos são os dados experimentais da intensidade da linha espectral centrada em $\nu_{34} \approx 3,5$ kHz em função da mudança da amplitude do pulso. A curva contínua preta é o ajuste teórico mediante a equação $\|\hat{\rho}_{34}f_+\|$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ou seja, um valor de amplitude A fornecido pelo espectrômetro estará relacionado com a frequência ω_1 no hamiltoniano do pulso de rf como

$$A \approx 7 \times 10^{-4} \omega_1. \quad (5.7)$$

Utilizando esta expressão de conversão podemos passar os valores ω_1 obtidos do processo de implementação, para valores de amplitudes A que serão usados no espectrômetro.

Embora seja possível variar sem limites as amplitude, fase e duração dos pulsos de rf, estabelecemos limites às implementações numéricas. Assim, o intervalo de valores da amplitude A foi de 10 a 80, a fase de 0 a 360° , e a duração do pulso de 2 a $80 \mu s$. Na tabela 5.1, 5.2 e 5.3 mostramos os valores dos parâmetros de controle utilizados para criar as portas lógicas $CNOT_a$, $CNOT_b$ e HD . Cada experimentos de criação de um PPS ou de um estado específico foi realizado resultado de 1600 experimentos (médias), o tempo de espera entre cada um dos experimentos da média temporal foi de 300ms.

Tabela 5.1 – Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP usada para obter a porta lógica $CNOT_a$. A fidelidade desta implementação numérica é 0,999.

Amplitude (de 0 a 100)	Fase ($^\circ$)	Tempo (μs)
36,86	250,86	31,36
36,83	326,53	41,19
20	111,69	63,13
20	0	49,66
38,32	189,82	80
20	51,16	28,54

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.2 – Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP utilizada para obter a porta lógica $CNOT_b$. A fidelidade desta implementação numérica é 0,998.

Amplitude (de 0 a 100)	Fase (°)	Tempo (μs)
20	0	42,55
20	169,05	77,5
21	58,17	45,88
20,67	26,15	51,30
20	238,11	79,96
20,54	25,97	39,73

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.3 – Valores das amplitudes, fases e duração de uma SMP usada para obter a porta lógica HD . A fidelidade desta implementação numérica é 1.

Amplitude (de 0 a 100)	Fase (°)	Tempo (μs)
41,85	94,6	28,59
18,04	181,07	66,98
38,9	90,85	30,21
31,7	236,16	38,73
19,49	148,84	73,4
25,89	233,81	48,51

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Resultados das TEQ

Nesta secção mostraremos os resultados experimentais das tomografias de estado quântico (TEQ) dos estados implementados experimentalmente. A sequência de tomografia está formada por um pulso de rf (pulso de tomografia) aplicado depois das SMPs e que é acompanhada de um processo de evolução livre aplicado entre a SMP e o pulso de tomografia. A sequência de tomografia foi ilustrada na figura 4.4. Como mostramos na secção 4.2, a seleção dos elementos da matriz densidade é realizada mediante ciclagens das fases do pulso de tomografia, o ganho de fase durante a evolução livre, e a fase do receptor. Como mencionamos, durante a aplicação do pulso de tomografia somente será considerado o efeito devido ao pulso de rf. Para analisar o intervalo de valores de amplitude e duração do pulso de tomografia para os quais podemos considerar esta condição analisaremos a fidelidade $Q = |Tr\{U_1^\dagger \cdot U_2\}|^2/16$, entre o operador de evolução de um pulso de tomografia $U_1 = \exp[-i\hat{H}_{rf}t_T/\hbar]$ e o operador de evolução considerando as interações intrínsecas

no sistema de RQN, $U_2 = \exp[-i(\hat{H}_0 + \hat{H}_{rf})t_T/\hbar]$, em que t_T é a duração do pulso de tomografia. Na figura 5.5 mostramos a simulação numérica do valor desta fidelidade. Valores altos da fidelidade representam um grau alto de similaridade entre os operadores de evolução U_1 e U_2 . Observamos que a consideração que desejamos é mais acertada quando a amplitude do pulso de máxima duração é curta, por exemplo menor que $10 \mu s$. Na expressão do sinal de RQN (4.25),

$$S(t) \propto A_{21}e^{i\omega_{21}t} + A_{31}e^{i\omega_{31}t} + A_{24}e^{i\omega_{24}t} + A_{34}e^{i\omega_{34}t}. \quad (5.8)$$

As amplitude A_{21} , A_{31} , A_{24} , A_{34} , contêm senos e cossenos do ângulo $\alpha = \sqrt{3}\omega_1 t_T/2$. Para evitar a influência do ângulo α nas amplitudes das linhas espectrais, escolhemos o valor $\alpha = \pi/4$. Substituindo este valor de α na expressão de conversão (5.7) obtemos $\pi/4 \approx 1237,18 A t_T$. Estamos interessados em obter o menor valor de t_T , portanto maximizamos a amplitude, $A = 100$, consequentemente, a duração do pulso de tomografia será $t_T \approx 6,35 \mu s$. Na figura 5.5b observamos que para este valor de t_T a aproximação de pulso onde é considerado somente o efeito da rf é válida. Com todas estas considerações podemos obter as expressões das amplitudes do espectro de tomografia. Assim

1. Seleção de ρ_{31} , ρ_{34} , ρ_{21} , ρ_{24}

$$A_{31} \approx 0,65 \rho_{31}, \quad (5.9)$$

$$A_{34} \approx -0,76 \rho_{34}, \quad (5.10)$$

$$A_{21} \approx 0,76 \rho_{21}, \quad (5.11)$$

$$A_{24} \approx 0,65 \rho_{24}. \quad (5.12)$$

Figura 5.5 – Variação da fidelidade entre os operadores de evolução $U_{T_1} = \exp[-i\hat{H}_{rf}t_T/\hbar]$ e $U_{T_2} = \exp[-i(\hat{H}_0 + \hat{H}_{rf})t_T/\hbar]$ em função da duração de pulso t_T , para vários valores de amplitude.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2. Seleção de ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33} , ρ_{44}

$$A_{31} \approx 0,42(\rho_{11} - \rho_{33}), \quad (5.13)$$

$$A_{34} \approx 0,58(\rho_{44} - \rho_{33}), \quad (5.14)$$

$$A_{21} \approx 0,58(\rho_{11} - \rho_{22}), \quad (5.15)$$

$$A_{24} \approx 0,42(\rho_{44} - \rho_{22}). \quad (5.16)$$

3. Seleção de ρ_{14}

$$A_{31} \approx 0, \quad (5.17)$$

$$A_{34} \approx -0,49\rho_{14}, \quad (5.18)$$

$$A_{21} \approx 0, \quad (5.19)$$

$$A_{24} \approx 0,49\rho_{14}. \quad (5.20)$$

4. Seleção de ρ_{23}

$$A_{31} \approx -0,49\rho_{32}, \quad (5.21)$$

$$A_{34} \approx 0,49\rho_{32}, \quad (5.22)$$

$$A_{21} \approx -0,49\rho_{23}, \quad (5.23)$$

$$A_{24} \approx 0,49\rho_{23}. \quad (5.24)$$

Para ilustrar o processo de TEQ mostramos na figura 5.6a as componentes absortivas dos espectros de tomografia experimentais do estado que se obtém ao aplicar a porta Hadamard, HD , nos dois q-bits do estado pseudo-puro $|00\rangle$ (HD PPS00). A matriz densidade de desvio teórica que representa o estado HD PPS00 é

$$HD \text{ PPS00} \longrightarrow \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

Na figura 5.6b mostramos a representação em diagrama de barras da matriz densidade obtida pelo processo de TEQ e a matriz densidade teórica. A fidelidade entre o estado teórico, ρ_{teo} , e experimental, ρ_{exp} , pode ser calculado utilizando a equação (4.17), $P = Tr\{\rho_{teo} \cdot \rho_{exp}\} / \sqrt{Tr\{\rho_{teo}^2\}Tr\{\rho_{exp}^2\}}$. A fidelidade da TEQ do estado HD PPS00 foi 0,983.

Figura 5.6 – a) Espectros de TEQ do estado obtido pela aplicação da porta lógica Hadamard, HD , sobre o PPS00. Os pontos azuis são os dados experimentais. A linha preta é o ajuste numérico mediante curvas lorentzianas. b) Representação em barras da matrix densidade resultado da TEQ. A fidelidade obtida do processo de TEQ foi 0,983.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.1 TEQ dos PPSs

Para criar os estado pseudo-puros (PPS) realizamos o processo de média temporal sobre os estado de equilíbrio através da aplicação de transformações unitárias que produziram permutações das populações da matriz densidade de equilíbrio. Por exemplo, como foi mostrado na secção 4.1.2, o estado pseudo-puro $|00\rangle$ (PPS00) pode ser obtido como

$$\text{PPS00} \rightarrow \mathbb{1} + CNOT_a + CNOT_b. \quad (5.26)$$

A porta $CNOT_a$ produz permutação entre as populações $\rho_{33} \leftrightarrow \rho_{44}$, e a porta $CNOT_b$ a permutação entre $\rho_{22} \leftrightarrow \rho_{44}$. Os outros três PPS são criados mediante os processos

$$\text{PPS01} \rightarrow \mathbb{1} + CNOT_a + P_{13}, \quad (5.27)$$

$$\text{PPS10} \rightarrow \mathbb{1} + CNOT_b + P_{12}, \quad (5.28)$$

$$\text{PPS11} \rightarrow \mathbb{1} + P_{13} + P_{12}. \quad (5.29)$$

Em que P_{12} e P_{13} são transformações unitárias que produzem permutações nas populações $\rho_{11} \leftrightarrow \rho_{22}$ e $\rho_{11} \leftrightarrow \rho_{33}$, respectivamente. As portas lógicas quânticas $CNOT_a$, $CNOT_b$, P_{12} e P_{13} são SMP formadas por seis pulsos de rf. Na figura 5.7 mostramos os espectros e as tomografias experimentais dos PPSs. Na tabela 5.4 são mostradas as fidelidades calculadas entre o resultado experimental da TEQ e o resultado teórico esperado.

Tabela 5.4 – Fidelidades entre o resultado experimental da TEQ e o resultado teórico esperado dos estados PPSs.

Pseudo-puro	PPS00	PPS01	PPS10	PPS11
Fidelidade	0,994	0,991	0,973	0,971

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.7 – Espectros e TEQ experimentais dos estados pseudo-puros a) PPS00, b) PPS01, c) PPS10 e d) PPS11. Os espectros são obtidos aplicando um pulso de leitura de amplitude 64, fase 0 e duração $10\mu s$, depois das SMP. O diagrama de barras representa as intensidades das componentes da matriz densidade de desvio dos estados PPSs.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 TEQ da aplicação da porta $CNOT$

Na figura 5.8 são mostrados os resultados experimentais das TEQ dos estados obtidos da aplicação da porta $CNOT_a$ e $CNOT_b$ sobre os PPSs. As fidelidades destes processos são mostradas na tabela 5.5. As SMPs ds portas $CNOT$ são as mesmas utilizadas na criação dos estados PPSs.

Tabela 5.5 – Fidelidades experimentais obtida das TEQ dos estados resultantes da aplicação das portas $CNOT$ nos PPSs.

Pseudo-puro	PPS00	PPS01	PPS10	PPS11
$CNOT_a$	0,929	0,957	0,931	0,946
$CNOT_b$	0,943	0,927	0,924	0,959

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.8 – Representação em diagrama de barras das TEQ dos estados obtidos da aplicação da porta $CNOT$ nos PPSs. As partes imaginárias das matrizes densidade não são mostradas por ter intensidade muito pequena comparadas com as intensidades da parte real.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3 TEQ da aplicação da porta HD

Apresentamos na figura 5.9 as TEQ dos estados que são o resultado da aplicação da porta Hadamard, HD uma e duas vezes sobre os PPSs criados nos experimentos mostrados na subseção anterior. Lembremos que a porta HD aplicada sobre qualquer estado da base computacional produz sobreposição dos estados dos dois qbits. A porta Hadamard aplicada duas vezes retorna o estado de sobreposição ao estado da base computacional original. As fidelidades das TEQ destes experimentos são mostradas na tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Fidelidades experimentais obtida das tomografias de estado quântico da obtenção experimental da aplicação da porta Hadamard HD nos PPSs.

Pseudo-puro	PPS00	PPS01	PPS10	PPS11
HD	0,983	0,947	0,939	0,956
HD^2	0,953	0,937	0,911	0,940

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.9 – Tomografias de estados quânticos dos estados obtidos da aplicação da porta HD nos PPSs. As partes imaginárias são desprezíveis.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.4 TEQ estados de Bell

Os estados de Bell foram criados aplicando a porta HD_a , seguido da porta $CNOT_a$, nos PPSs. Por exemplo, o processo de formação do estado de Bell $|\psi^+\rangle$ começando na matriz densidade de desvio do estado PPS00 é

$$\Delta\rho_{00} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \xrightarrow{HD_a} \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \xrightarrow{CNOT_a} \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 & \frac{2}{3} \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{2}{3} & 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Na figura 5.10 mostramos os resultados das TEQ experimentais e teórica das etapas de criação do estado de Bell $|\psi^+\rangle$. Os resultados das TEQ dos estados da base de Bell são mostrados na figura 5.11. A tabela 5.7 contém a fidelidade destas TEQ.

Tabela 5.7 – Fidelidades experimentais obtidas das tomografias de estado quântico da obtenção experimental dos estados de Bell.

Estado de Bell	$ \psi^+\rangle$	$ \phi^+\rangle$	$ \psi^-\rangle$	$ \phi^-\rangle$
Fidelidade	0,921	0,907	0,914	0,917

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.10 – Etapas da criação do estado de Bell $|\psi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(|00\rangle + |11\rangle)$ iniciando na matriz densidade de desvio do estado PPS00. A fidelidade da TEQ do estado experimental obtido da aplicação da porta hadamard, HD_a PPS00, foi 0,951. A Fidelidade do estado experimental do operador densidade do estado $CNOT_aHD_a$ PPS00 foi 0,921. As componentes da parte imaginária das matrizes densidade experimentais são desprezíveis.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.11 – TEQ dos estados de Bell $|\psi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(|00\rangle + |11\rangle)$, $|\phi^+\rangle = (1/\sqrt{2})(|00\rangle - |11\rangle)$, $|\psi^-\rangle = (1/\sqrt{2})(|00\rangle - |11\rangle)$ e $|\phi^-\rangle = (1/\sqrt{2})(|01\rangle - |10\rangle)$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Experimentos de relaxação

Para realizar estes experimentos foi estabelecido um tempo de evolução livre entre o último pulso da SMP e a sequência de TEQ. O objetivo foi obter curvas das intensidades das linhas espectrais moduladas por funções exponenciais, isto, devido à dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade. Os experimentos de relaxação das populações das matrizes densidade foram realizados nos estados PPSs, o estado *HD* PPS00 e o estado de Bell $|\psi^+\rangle$. Os experimentos de relaxação das coerências foram realizados no estado *HD* PPS00 e no estado de Bell $|\psi^+\rangle$. Os resultados experimentais da relaxação das populações dos PPSs são apresentados na figura 5.12. Nestes experimentos as curvas de ajuste teóricas foram mono-exponenciais. Os tempos de relaxação das curvas de ajuste são mostrados nestas figuras. Não foi possível ajustar curvas de comportamento exponencial nas componentes que possuem população diferente nos PPSs iniciais. Como as condições iniciais das componentes diagonais com populações iguais nos PPSs são as mesmas, era de se esperar que os valores dos tempos de relaxação foram muito próximos para a mesma componente diagonal da matriz densidade, porém, as diferenças que são observadas em nossos experimentos poderiam ser produzidas por mudanças na temperatura. Fazendo a média dos tempos de relaxação dos PPSs, obtemos para ρ_{11} o tempo de decaimento $T_{11} = (24 \pm 1)\text{ms}$, para a componente ρ_{22} o tempo $T_{22} = (22 \pm 1)\text{ms}$, para ρ_{33} obtemos $T_{33} = (26 \pm 1)\text{ms}$, e para ρ_{44} o tempo $T_{44} = (23 \pm 1)\text{ms}$. Os resultados da dinâmica de relaxação das componentes da matriz densidade do estado *HD* PPS00 são mostrados na figura 5.13. Também foram realizados experimentos de relaxação no estado de Bell $|\psi^+\rangle$, que são mostrados na figura 5.14. Os resultados dos experimentos de relaxação do estado de Bell $|\psi^+\rangle$ serão utilizados nos experimentos de correlações.

Todos estes resultados de relaxação podem ser utilizados para determinar o tipo de mecanismo de relaxação e o tipo de regime presente no sistema de RQN.⁵⁰ Não entanto, não foi possível determinar um modelo teórico que possa se adequar aos resultados experimentais.

Figura 5.12 – Experimentos de relaxação das populações dos a) PPS00, b) PPS01, c) PPS10 e d) PPS11. Para todos os dados experimentais as curvas de ajuste foram mono-exponenciais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.13 – Experimentos de dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade do estado *HD* PPS00. As curvas de ajuste teóricas foram mono-exponenciais

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.14 – Experimentos de dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade do estado de Bell $|\psi^+\rangle$. As curvas de ajuste teóricas foram mono-exponenciais

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Experimentos de correlações

O objetivo destes experimentos é mostrar a evolução do tipo de correlação presente em sistemas de núcleos quadrupolares estudados por RQN. Nestes experimentos analisaremos a dinâmica temporal das expressões de correlação utilizando como estado inicial o estado de Bell $|\psi^+\rangle$. Este estado pode ser escrito na forma matricial mostrada na equação (3.57). O estado de Bell $|\psi^+\rangle$ é implementado para obter os valores $c_3(0) = 1/3$, e $c_1(0) = -c_2(0) = 2/6$. Portanto, $|c_3(0)| \geq |c_1(0)|, |c_2(0)|$, e $c_2(0) = -c_1(0)$. Durante o intervalo de tempo de análise da dinâmica das correlações (0 a 2 ms) estas relações ainda podem ser consideradas. Como o tempo de relaxação das populações são muito mais longos que o intervalo de análise da dinâmica das correlações, podemos considerar que os valores dos elementos diagonais evoluem proporcionalmente. Assim, obtemos

$$I(\rho_{ab}) = \frac{1}{4} \{ 2[1 - c_3(t)] \log_2[1 - c_3(t)] + [1 + 2c_1(t) + c_3(t)] \log_2[1 + 2c_1(t) + c_3(t)] + [1 - 2c_1(t) + c_3(t)] \log_2[1 - 2c_1(t) + c_3(t)] \}. \quad (5.31)$$

$$C(\rho_{ab}) = \frac{1 - c_3(t)}{2} \log_2[1 - c_3(t)] + \frac{1 + c_3(t)}{2} \log_2[1 + c_3(t)]. \quad (5.32)$$

A discórdia quântica é obtida da equação $D(\rho_{ab}) = I(\rho_{ab}) - C(\rho_{ab})$. Na figura 5.15 mostramos os resultados experimentais. As linhas contínuas são as curvas de ajuste exponenciais utilizadas no experimento de relaxação do estado de Bell $|\psi^+\rangle$. Observamos que inicialmente o sistema bipartito apresenta discórdia quântica maior que a correlação clássica. Durante o processo de evolução a discórdia quântica decai até se tornar nula. Ou seja, o sistema passará a apresentar somente correlações clássicas.

Figura 5.15 – Dinâmica das correlações obtidas utilizando como estado inicial o estado de Bell $|\psi^+\rangle$. As linhas contínuas foram obtidas das curvas de ajuste monoexponenciais utilizadas para determinar os tempos de relaxação. Observa-se que para tempos maiores de aproximadamente 2 ms a correlação presente no sistema será puramente clássica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6 Estados coerentes de spin

Para abordar o modelo de spin coletivo, descrito na secção 3.5, podemos considerar que em nosso sistema cada partícula com spin nuclear $3/2$ está formado por 3 partículas com spin $1/2$. Embora esta afirmação não seja correta, demonstrou-se que o conceito de estado coerente de spin pode ser adaptado para um sistema de núcleos quadrupolares.^{34,36,37} O estado coerente de spin fundamental $|3/2, 3/2\rangle$, corresponde-se com o estado da base computacional $|0, 0\rangle$. Este estado é representado no *polo norte* sobre a esfera de distribuição de Bloch generalizada. Sobre o estado fundamental aplicamos rotações $R(\theta, \phi) = \exp[-i\theta(I_x \sin\phi - I_y \cos\phi)]$ para obter outros estados coerentes de spin. A forma do operador de rotação é diferente do operador de evolução na aplicação do pulso de rf no sistema de RQN. Para criar o operador de rotação aplicamos uma SMP que represente o comportamento do operador de rotação para θ_{sc} e ϕ_{sc} fixos. Todas as SMP que representam uma rotação estão formadas por 8 pulsos de rf. Na figura 5.16a são mostrados os resultados experimentais das TEQ dos estados coerentes de spin, e sua representação na esfera de Bloch generalizada. As fidelidades destes processos são mostradas na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Fidelidades das TEQ dos experimentos de formação dos estados coerentes de spin.

(θ, ϕ)	$(\pi/4, \pi)$	$(\pi/2, \pi)$	$(3\pi/4, \pi)$	(π, π)	$(\pi/2, 0)$	$(\pi/2, \pi/2)$	$(\pi/2, 3\pi/2)$
Fidelidade	0,980	0,949	0,960	0,959	0,914	0,897	0,919

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.16 – TEQ e representação na esfera de Bloch generalizada da implementação experimental de estados coerentes de spin para ângulo a) polar ($\phi = \pi$), e b) azimutal ($\theta = \pi/2$) fixo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6.1 Estados coerentes de spin comprimidos

Para produzir estados coerentes de spin comprimidos necessitamos aplicar evoluções sob interações não lineares sobre um estado coerente de spin. Assim, podemos aplicar a evolução livre $U_0 = \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar)$, em que $\hat{H}_0$ é dado por

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar}{2}\Delta\omega I_z^2 - \hbar\omega_0 \hat{I}_\theta, \quad (5.33)$$

na qual $\Delta\omega = \omega_Q - \omega$, e

$$\hat{I}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\cos\theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}f\cos\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}f\cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\cos\theta \end{pmatrix}. \quad (5.34)$$

O hamiltoniano 5.33 possui um termo proporcional a I_z^2 , e outro termo proporcional a $\hat{I}_\theta$. O termo proporcional a I_z^2 será o utilizado para gerar os estados coerentes comprimidos.

No entanto, o termo proporcional a $\hat{I}_\theta$ produzirá rotações não desejadas do estado coerente sobre a esfera de distribuição de Bloch generalizada. Para evitar os efeitos aplicamos um tempo de evolução que seja proporcional ao tempo que o estado do sistema sob o termo $\hat{I}_\theta$, refocaliza novamente em um estado coerente. Podemos calcular este tempo com

$$t_e = \left| \frac{2\pi}{\omega_0 \left[\left(\hat{I}_{\theta_{11}} - \hat{I}_{\theta_{22}} \right) - \left(\hat{I}_{\theta_{22}} - \hat{I}_{\theta_{33}} \right) \right]} \right| = \left| \frac{2\pi}{\frac{3}{2}\omega_0 (1-f) \cos \theta} \right|, \quad (5.35)$$

em que $\hat{I}_{\theta_{ij}}$ ($i, j = 1, 2, 3, 4$) são os elementos de matriz de $\hat{I}_\theta$. Substituindo em (5.35) os valores de $\omega_0 \approx 22,9 \text{ rad} \cdot \text{kHz}$ e $\theta \approx 71,3^\circ$, obtemos $t_e \approx 114,1 \mu\text{s}$. Na figura 5.17 mostramos sobre a esfera de Bloch generalizada as evoluções do estado coerente $(\pi/2, 0)$ para tempos que são múltiplos de t_e . Observamos que o periodo necessário para que o estado dos spins refocalize muito próximo ao estado coerente inicial $(\pi/2, 0)$ é $5t_e$ (aproximadamente $570,51 \mu\text{s}$). Para produzir os estados coerentes de spin comprimidos, fixamos a evolução do estado coerente de spin em $5t_e$, e mudamos o valor de $\Delta\omega$. Na figura 5.18a apresentamos os resultados experimentais. Aqui o estado coerente inicial é $(\pi/2, 0)$. Podemos calcular a curva teórica do parâmetro de compressão utilizando a equação (3.107). Como o estado coerente de spin $(\pi/2, 0)$ tem a direção média dos spins sobre o eixo x , então a medida do parâmetro de compressão é realizada para operadores no plano yz , portanto a equação (3.107) se reduz a

$$\zeta = \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \langle I_z^2 + I_y^2 \rangle - \frac{1}{2} \sqrt{\langle I_z^2 - I_y^2 \rangle^2 + \langle I_z I_y + I_y I_z \rangle^2}}}{\sqrt{I/2}}. \quad (5.36)$$

Na figura 5.18b é mostrado o gráfico como os valores experimentais do parâmetro de compressão e a curva teórica calculada usando a expressão acima. Na tabela 5.9 são mostrados os valores das fidelidades e os parâmetros de compressão experimentais.

Tabela 5.9 – Fidelidades das TEQ dos estados coerentes de spin comprimidos e valores dos parâmetros de compressão.

$\Delta\nu$ (kHz)	0,09	0,18	0,27	0,35	0,44	0,53	0,62	0,70	0,80	0,88
Fidelidade	0,951	0,940	0,963	0,975	0,926	0,923	0,950	0,921	0,972	0,959
ζ	0,865	0,752	0,534	0,686	0,558	0,752	0,939	0,878	0,925	1,083
$\Delta\nu$ (kHz)	0,97	1,05	1,15	1,23	1,33	1,40	1,51	1,58	1,68	1,75
Fidelidade	0,976	0,976	0,968	0,931	0,968	0,949	0,964	0,944	0,953	0,952
ζ	0,955	0,923	0,879	0,728	0,658	0,697	0,651	0,961	0,992	0,989

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.17 – Evolução do estado coerente de spin $(\pi/2, 0)$ na presença do termo linear $\hat{I}_\theta$, do hamiltoniano de RQN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.18 – Resultados da criação de estados coerentes de spin comprimidos, obtidos pela variação de $\Delta\omega$ para um tempo de evolução do sistema de $5t_e \approx 570.51\mu s$. a) Esfera de Bloch generalizada teórica e experimental dos estados coerentes de spin comprimidos. b) Dados experimentais (pontos vermelhos) e curva teórica (linha azul) do parâmetro de compressão. Os pontos vermelhos encerrados por círculos pretos são os valores dos parâmetros de compressão dos estados mostrados em a).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

O objetivo deste trabalho foi mostrar que a RQN pode ser utilizada como ferramenta teórico-experimental em estudos de informação quântica (IQ). Conforme mostrado, foi possível criar estados pseudo-puros (PPS) de dois q-bits, com altos valores de fidelidade experimental. O método utilizado para criar os PPS foi o procedimento de média temporal de estados que são o resultado de aplicar transformações unitárias sobre a matriz densidade de equilíbrio térmico. Estas transformações unitárias foram otimizadas mediante implementação numérica de pulsos de rf fortemente modulados (SMP). Também foram experimentalmente implementados estados que são o resultado de aplicar as portas *CNOT* e *HD* (estado de superposição) nos PPS, e estados de Bell (estados emaranhados). A reconstrução da matriz densidade dos estados foi possível aplicando o método de tomografia de estado quântico (TEQ). A TEQ utilizou combinações de ciclagem das fases de um pulso de rf não seletivo, um ganho de fase por evolução livre e a fase do receptor. Todos os estados implementados apresentaram fidelidades satisfatórias (maiores de 90%). O método de TEQ também foi aplicado nos experimentos da dinâmica de relaxação dos elementos da matriz densidade. A relaxação das populações evidenciaram comportamento mono-exponencial. Não foi possível encontrar condições iniciais nas quais as populações apresentassem curvas de relaxação com comportamento multi-exponencial. A dinâmica de relaxação das coerências da matriz densidade mostraram comportamento mono-exponencial. Também foi possível obter a dinâmica das correlações quânticas e clássicas presentes na relaxação das componentes da matriz densidade do estado de Bell ψ^+ .

Por outro lado, mostramos a formação experimental de estados coerentes de spin por meio de rotações polares e azimutais do estado coerente fundamental $|00\rangle$. Também foi mostrada a criação experimental de estados coerentes de spin comprimidos, mediante a evolução de um estado coerente sob a interação quadrupolar.

Nossa proposta principal para futuros trabalhos estará focada em explorar conceitos teóricos recentes em sistemas bosônicos,^{51,52} que ainda não foram verificados experimentalmente, e que podem ser implementadas mediante simulação quântica utilizando sistema de núcleos quadrupolares. Também estamos interessados em estudar a aplicação do conceito de informação de Fisher, no contexto de metrologia quântica.^{53,54} Este estudo é direcionado à determinação da precisão pela qual uma mudança de fase pode ser detectada por algum dispositivo de medida. Finalmente, propomos simular o efeito de conversão de alinhamento para orientação em sistemas de átomos sob o efeito Stark,⁵⁵ utilizando sistemas quadrupolares. Esta proposta inclui a comprovação experimental deste fenômeno, e a obtenção de estados comprimidos. Finalmente, em função do amplo desenvolvimento da técnica experimental apresentada neste trabalho de doutorado, também propomos explorar melhor a utilização da RQN como ferramenta espectroscópica para o estudo de materiais, aprimorando as técnicas existentes uni e bidimensionais, que deixaram de ser desenvolvidas há muito tempo, não seguindo as evoluções observadas em RMN.

Referências

- 1 DAS, T. P.; HAHN, E. L. *Nuclear quadrupole resonance spectroscopy*. New York: Academic Press, 1958.
- 2 DEHMELT, H. G. Nuclear quadrupole resonance. *American Journal of Physics*, v. 22, n. 3, p. 110-120, 1954.
- 3 KRISHNAN, M. S.; TEMME, F. P.; SANCTUARY, B. C. Theory of pulses in nuclear quadrupole resonance spectroscopy. *Molecular Physics*, v. 78, n. 6, p. 1385-1404, 1993.
- 4 ERNST, R. R.; BODENHAUSEN, G.; WOKAUN, A. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- 5 SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- 6 FREITAS, J.C.C.; BONAGAMBA, T. J. *Fundamentos e aplicações de ressonância magnética nuclear: os núcleos atômicos e a RMN*. Rio de Janeiro: AU-REM, 1999.
- 7 ABRAGAM, A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1961.
- 8 BENENTI, G.; CASATI, G.; STRINI, G. *Principles of quantum computation and information: basic concepts*. London: World Scientific, 2007. v. 1.
- 9 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum computation and quantum information*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- 10 DIVINCENZO, D. P. The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte Der Physik*, v. 48, n. 9-11, p. 771-783, 2000.
- 11 WERNER, R. F. Quantum states with Einstein-Podolsky-Rosen correlations admitting a hidden-variable model. *Physical Review A*, v. 40 n. 8, p. 4277-4281, 1989.
- 12 BENNETT, C. H.; BERNSTEIN, H. J.; POPESCU, S.; SCHUMACHER, B. Concentrating partial entanglement by local operations. *Physical Review A*, v. 53, n. 4, p. 2046-2052, 1996.
- 13 HENDERSON, L.; VEDRAL, V. Classical, quantum and total correlations. *Journal of Physics A: mathematical and general*, v. 34, n. 35, p. 6899-6905, 2001.

- 14 OLLIVIER, H.; ZUREK, W. Quantum discord: a measure of the quantumness of correlations. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 1, p. 017901-017901-4, 2002.
- 15 GROISMAN, S.; POPESCU, S.; WINTER, A. Quantum, classical, and total amount of correlations in a quantum state. *Physical Review A*, v. 72, n.3, p. 032317-1-032317-11, 2005.
- 16 LUO, S. Quantum discord for two-qubit system. *Physical Review A*, v. 77 n. 4, p. 042303-1-042303-6, 2008.
- 17 VANDERSYPEN, L. M. K.; CHUANG, I. L. NMR techniques for quantum control and computation. *Reviews of Modern Physics*, v. 76, n. 4, p. 1037-1069, 2005.
- 18 RAMANATHAN, C.; BOULANT, N.; CHEN, Z.; CORY, D. G.; CHUANG, I.; STEFFEN, M. NMR quantum information processing. *Quantum Information Processing*, v. 3, n. 1, p. 15-44, 2004.
- 19 SUTER, D.; MAHESH, T. Spins as qubits: quantum information processing by nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 5, p. 052206-052206-14, 2008.
- 20 CHUANG, I. L.; GERSHENFELD, N.; KUBINEC, M. G.; LEUNG, D. W. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. *Royal Society of London Proceedings Series A*, v. 454, n.1969, p. 447-467, 1969.
- 21 PRICE, M.D.; SOMAROO, S.S.; DUNLOP, A.E.; HAVEL, T.F.; CORY, D.G. Generalized methods for the development of quantum logic gates for an NMR quantum information processor. *Physical Review A*, v. 60, n. 4, p. 2777-2780, 1999.
- 22 KHITRIN, A. K.; FUNG, B. M. Nuclear magnetic resonance quantum logic using quadrupole nuclei. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 16, p. 6963-6965, 2000.
- 23 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.
- 24 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. 16-24, 2003.
- 25 MANGOLD, O.; HEIDEBRECHT, A.; MEHRING, M. NMR tomography of the three-qubit Deutsch-Jozsa algorithm. *Physical Review A*, v. 70, n. 4, 042307, 2004.
- 26 KAMPERMANN, H.; VEEMAN, W. S. Characterization of quantum algorithms by quantum process tomography using quadrupolar spins in solid-state nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 21, p. 214108-214108-6, 2005.

- 27 TELES, J.; DEAZEVEDO, E. R.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 15, p. 154506-154506-8, 2007.
- 28 OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; SARTHOUR, R. S.; FREITAS, J.C.C.; DEAZEVEDO, E. R. *NMR quantum information processing*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- 29 GLAUBER, R. J. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, v. 130, n. 6, p. 2529-2539, 1963.
- 30 SCULLY, M. O.; ZUBAIRY, M. S. *Quantum optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- 31 ARECCI, F. T.; COURTENS, E.; GILMORE, R.; THOMAS, H. Atomic coherent states in quantum optics. *Physical Review A*, v. 6, n. 6, p. 2211-2237, 1972.
- 32 KITAKAWA, M.; MASAHITO, U. Squeezed spin states. *Physical Review A*, v. 47, n. 2, p. 5138-5143, 1993.
- 33 LEE, C. T. Q representation of the atomic coherent states and the origin of fluctuations in superfluorescence. *Physical Review A*, v. 30, n. 6, p. 6-8, 1984.
- 34 AUCCAISE, R.; DEAZEVEDO, E. R.; DUZZIONI, E. I.; BONAGAMBA, T. J.; MOUSSA, M. H. Y. Spin coherent states in NMR quadrupolar system: experimental and theoretical applications. *European Physical Journal D*, v. 67, n. 6, p. 127-135, 2013.
- 35 MA, J.; WANG, X.; SUN, C. P.; NORI, F. Quantum spin squeezing. *Physics Reports*, v. 509, n. 2, p. 89-165, 2011.
- 36 AUCCAISE, R.; ARAUJO-FERREIRA, A. G.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; RODITI, I. Spin squeezing in a quadrupolar nuclei NMR system. *Physical Review Letters*, v. 114, n. 4, p. 1-5, 2015.
- 37 ARAUJO-FERREIRA, A. G.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; RODITI, I. Classical bifurcation in a quadrupolar NMR system. *Physical Review A*, v. 87, n. 5, p. 1-5, 2013.
- 38 FURMAN, G. B.; GOREN, S. D.; MEEROVICH, V. M.; SOKOLOVSKY, V. L. Two qubits in pure nuclear quadrupole resonance. *Journal of Physics: condensed matter*, v. 14, n. 37, p. 8715-8723, 2002.
- 39 POSSA, D.; GAUDIO, A. C.; FREITAS, J. C. C. Numerical simulation of NQR/NMR: applications in quantum computing. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 209, n. 2, p. 250-260, 2011.
- 40 TELES, J.; RIVERA-ASCONA, C.; POLLI, R. S.; OLIVEIRA-SILVA, R.; VIDOTO, E.L.G.; ANDREETA, J. P.; BONAGAMBA, T. J. Experimental implementation of quantum information processing by Zeeman perturbed nuclear quadrupole resonance. *Quantum Information Processing*, v. 14, n. 87, p. 1889-1906, 2015.

- 41 FORTUNATO, E. M.; PRAVIA, M. A.; BOULANT, N. 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.
- 42 DIVINCENZO, D. P. The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte Der Physik-Progress of Physics*, v. 48, p. 771-783, 2000.
- 43 BONK, F. A.; SARTHOUR, R. S.; DEAZEVEDO, 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 application on a two-qubit system. *Physical Review A*, v. 69, n. 4, p. 042322-1, 2004.
- 44 RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*. New York: William Andrew, 2001.
- 45 BAIN, A. D.; KHASAWNEH, M. From NQR to NMR the complete range of quadrupole interactions. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 22, n. 2, p. 69-78, 2004.
- 46 UTTON, D. B. Temperature dependence of the nuclear quadrupole resonance frequency of ^{35}Cl in KClO_3 between 12 and 90 K. *Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 2, p. 371-373, 1967.
- 47 MULLIN, J. W. *Crystallization*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- 48 LUZNIK, J.; PIRNAT, J.; TRONTELJ, Z. Measurement of temperature and temperature gradient in millimeter samples by chlorine NQR. *Applied Physics A*, v. 96, n. 4, p. 1023-1026, 2009.
- 49 MASCETTA, J. A. *Chemistry the easy way*. New York: Barrons, 2003.
- 50 AUCCAISE, R.; TELES, J.; SARTHOUR, R. S.; BONAGAMABA, T. J.; OLIVEIRA, I. S.; DEAZEVEDO, 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.
- 51 AGARWAL, G. S.; PURI, R. R.; SINGH, R. P. Atomic Schrodinger cat states. *Physical Review A*, v. 56, n. 3, p. 2249-2254, 1997.
- 52 HE, Q. Y.; DRUMMOND, P. D.; OLSEN, M. K.; REID, M. D. Einstein-Podolsky-Rosen entanglement and steering in two-well Bose-Einstein-condensate ground states. *Physical Review A*, v. 86, n. 2, p. 1-14, 2012.
- 53 BENATTI, F.; FLOREANINI, R.; MARZOLINO, U. Sub-shot-noise quantum metrology with entangled identical particles. *Annals of Physics*, v. 325, n. 4, p. 924-935, 2010.
- 54 BENATTI, F.; BRAUN, D. Sub-shot-noise sensitivities without entanglement. *Physical Review A*, v. 87, n. 1, p. 1-11, 2013.
- 55 ROCHESTER, S. M.; LEDBETTER, M. P.; ZIGDON, T.; WILSON-GORDON, A. D.; BUDKER, D. Orientation-to-alignment conversion and spin squeezing. *Physical Review A*, v. 85, n. 2, p.1-7, 2012.