**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Isabela Almeida Silva

**Correlações quânticas de caráter geral em sistemas de
ressonância magnética nuclear**

São Carlos

2017

Isabela Almeida Silva

**Correlações quânticas de caráter geral em sistemas de
ressonância magnética nuclear**

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

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo

Coorientador: Prof. Dr. Diogo Oliveira Soares Pinto

Versão corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

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

Silva, Isabela Almeida

Correlações quânticas de caráter geral em sistemas de ressonância magnética nuclear / Isabela Almeida Silva; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo; co-orientador Diogo Oliveira Soares Pinto - versão corrigida -- São Carlos, 2017.
108 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Discórdia quântica. 2. Coerência quântica. 3. Decoerência. 4. Ressonância Magnética Nuclear. I. de Azevedo, Eduardo Ribeiro, orient. II. Soares Pinto, Diogo Oliveira, co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

"Porque Dele, e por meio Dele, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a glória eternamente. Amém." (Rm. 11:36) Louvo a Deus que me capacitou e fortaleceu para percorrer e concluir mais essa etapa.

Agradeço aos meus orientadores, Eduardo (chefe) e Diogo. Após seis anos de convivência, concluo esta etapa com a certeza de que não poderia ter orientadores melhores, mais gentis e compreensivos. Não sendo apenas doutores capacitados para me orientar, mas exemplos de professores, preocupados com a minha formação e crescimento como profissional e também como pessoa. Nunca mediram esforços para que eu tivesse as melhores oportunidades na realização deste trabalho. Obrigada pelo apoio, compreensão e conselhos nos momentos difíceis. E pelos ótimos momentos de descontração que sempre fizeram parte do dia a dia no laboratório.

À todos os colegas com quem tive oportunidade de trabalhar e conviver durante estes anos: Márcio, Oigres, Fabiana, Giovanni, Charlie, Diego, Jefferson, Tatiana e tantos outros. Pessoas que marcaram esta trajetória e foram importantes para tornar esta chegada possível. Em especial, aos amigos Márcio e Giovanni. Palavras não são suficientes para expressar minha gratidão pelo cuidado que sempre tiveram comigo. Obrigada pelas risadas, conversas e companhia. E não poderia deixar de agradecer o suporte da Cobo Corp.

Ao Instituto de Física de São Carlos e à todos os funcionários e professores que contribuíram para a realização deste trabalho. Bem como aos colaboradores do CBPF (Dr. Ivan Oliveira, Dr. Roberto Sarthour, Dr. Alexandre Souza), que tiveram grande participação na realização deste trabalho e com quem sempre foi um prazer trabalhar. E aos demais colaboradores brasileiros, Prof. Dr. Marcelo Sarandy e grupo na Universidade Federal Fluminense, Prof. Dr. Felipe Fanchini da Unesp e Prof. Dr. Ruben Auccaise da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ao Prof. Dr. Gerardo Adesso pela colaboração ao longo de todos estes anos e por me orientar durante o período de doutorado sanduíche, mas também por me receber com muita alegria na Universidade de Nottingham e sempre estar aberto para conversar e sugerir novas idéias. Minha gratidão à todos os colegas da Universidade de Nottingham que contribuíram para o sucesso do trabalho e tornaram este período inesquecível. Em especial aos amigos Andrea, Kleyton, Leo e Jessica, o pedacinho do Brasil que encontrei na Inglaterra e que foram como uma família para mim.

Ao Prof. Dr. Steffen Glaser e ao Dr. Raimund Marx, bem como todos os colegas de grupo, que me receberam e apoiaram meu trabalho na Universidade Tecnológica de Munique. Obrigada pela oportunidade, confiança e simpatia.

Aos meus pais, Dário e Vera, e à minha irmã Rebeca, que sempre me apoiaram e incentivaram. Se cheguei até aqui devo isso ao amor e cuidado que vocês sempre me dedicaram. Obrigada pelos conselhos, puxões de orelha, orações e por estarem sempre presentes, mesmo que à distância.

À minha prima Esther, por aguentar ser minha *flatmate* por tanto tempo. Obrigada pela paciência nos dias ruins, apoio nos dias difíceis e companheirismo nos momentos engraçados. Bem como à toda minha família (avós, tios e primos), que sempre me incentivaram e são parte importante da minha vida. Obrigada pelo apoio e orações.

À todos os amigos que tive o prazer de conhecer nos seis anos que morei em São Carlos. Foi um caminho longo e muitas vezes difícil e eu não teria conseguido sem vocês. Em especial aos amigos da Igreja Presbiteriana Central de São Carlos, de onde sempre me lembrarei com saudades. Um agradecimento especial as amiguinhas, companheiras de oração e gordices. Também aos amigos de Brasília, e aqueles que se espalharam pelo Brasil. Em especial minhas irmãs de coração Rayssa, Natália, Manuele, Márcia, Livia e Aline.

Um dito popular diz que *mais importante que o destino é a viagem*. Sou grata por, apesar dos momentos de dificuldade, encerrar esta etapa com tantas lembranças boas, histórias para contar e amigos inesquecíveis.

RESUMO

SILVA, I. A. **Correlações quânticas de caráter geral em sistemas de ressonância magnética nuclear**. 2017. 108p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A existência de Correlações Quânticas de Caráter Geral (CQCGs) - discórdia e coerência quântica, baseadas em argumentos entrópicos e geométricos, tem sido extensamente investigada e caracterizada nas últimas décadas. Estudar o efeito dinâmico da decoerência sobre estas medidas é um ponto chave em teoria de informação quântica, já que fenômenos de mudança súbita (*sudden-change*) e congelamento (*freezing*) na dinâmica das CQCGs podem ser úteis na exploração destes recursos. Do ponto de vista experimental, spins nucleares se apresentam como excelentes candidatos para testar fenômenos relacionados às CQCGs, tendo em vista a sua fácil manipulação através do método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Além disso, neste contexto, os spin nucleares estão naturalmente sujeitos a ambientes bem caracterizados pelos canais de atenuação de fase (PD) e atenuação de amplitude generalizada (GAD). A proposta deste trabalho consiste em, a partir de uma revisão teórica dos desenvolvimentos na área de caracterização da decoerência das CQCGs, fornecer provas experimentais destas previsões empregando-se o método de RMN. O foco do trabalho se baseia em estados Bell diagonais (sistemas de 2 q-bits), ou, para casos mais gerais, em estados M_3^N . Primeiramente, investigamos o fenômeno de duplo *sudden-change* em dois sistemas distintos de 2 q-bits, mas cada um sujeito ao efeito de um dos canais de atenuação: PD ou GAD. Estes sistemas permitiram a observação do aparecimento da base ponteiro quando o canal PD atua sobre o sistema. Em segundo lugar, as condições para o aparecimento do fenômeno de *freezing* são investigadas para sistemas contendo 2, 3 e 4 q-bits, todos associados à spins nucleares distintos e sujeitos a canais de PD independentes. O fenômeno de *freezing* foi observado nos casos de sistemas com número par de q-bits. Para medidas de dicórdia quântica, o *freezing* permanece constante por um período de tempo determinado pelas características do estado inicial, já para medidas de coerência, o *freezing* se mantém por tempo indeterminado. Todos estes resultados estão de acordo com as previsões teóricas encontradas na literatura. Com o objetivo de generalizar estes resultados, demonstramos ainda que estados Bell diagonais fornecem um limite inferior para a coerência presente em estados mais gerais.

Palavras-chave: Discórdia quântica. Coerência quântica. Decoerência. Ressonância magnética nuclear.

ABSTRACT

SILVA, I. A. **General quantum correlations in nuclear magnetic resonance systems.** 2017. 108p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Recently, the different formulations of General Quantum Correlations (GQCs) - quantum discord and quantum coherence, based on entropic and geometric arguments, have been extensively investigated and characterized. Following their behavior under decoherence is one of the remarkable points in quantum information theory, as the presence of surprisingly phenomena like sudden-change and freezing can be useful to exploit those resources. From the experimental side, nuclear spins appear as excellent candidates to test benching GQCs related phenomena, since they are easily manipulated by the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) method and, in this context, are naturally subject to well characterized environments equivalent to Phase Damping (PD) and Generalized Amplitude Damping (GAD) Channels. Our proposal here is, after an overview of theoretical developments in GQCs decoherence characterization, provide experimental proofs through NMR. All the characterization is made for Bell diagonal states (2 qubit systems), or, in more general cases, for M_3^N states. First of all, the double sudden-change phenomenon is investigated in two different 2 qubit systems, each one affected by PD and GAD separately. This allowed the observation of the pointer basis emergence in the PD case, as theoretically predicted. Second, the freezing phenomenon appearance conditions are investigated in 2, 3 and 4 qubit systems, where heteronuclear molecules were employed as setup and independent PD channels act on. The freezing phenomenon is experimentally observed in systems with an even number of qubits. For discord-like measures, the freezing remains constant an amount of time determined by the initial state, however in the coherence-like case it endures forever. All those results agree with the theoretical predictions. To generalize those results, it was also proved that Bell diagonal states provide a lower bound of coherence to general states that are characterized for the same correlation triple.

Keywords: Quantum discord. Quantum coherence. Decoherence. Nuclear magnetic resonance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geometria dos estados Bell diagonais.	23
Figura 2 – Dinâmica das correlações de um estado sujeito ao canal de atenuação de fase	29
Figura 3 – Representação esquemática do conjunto de estados para os quais o fenômeno de <i>freezing</i> é observado.	31
Figura 4 – Gradiente de campo magnético	36
Figura 5 – Esquema dos níveis de energia de um sistema sujeito ao acoplamento escalar J.	37
Figura 6 – Esquema dos níveis de energia de um sistema sujeito à interação quadrupolar.	39
Figura 7 – Relação entre as populações de dois estados e a magnetização longitudinal.	41
Figura 8 – Transições nucleares para um sistema de dois spins acoplados via acoplamento J	44
Figura 9 – Esquema gráfico para a transformação de um operador sob o efeito do acoplamento escalar J.	45
Figura 10 – Forma dos espectros observados a partir de termos em fase e anti-fase.	46
Figura 11 – Funcionamento de um processo de ciclagem de fase.	47
Figura 12 – Sequência de duplo quanta.	48
Figura 13 – Representação esquemática do método de tomografia para um sistema de dois spins 1/2 acoplados via acoplamento J.	52
Figura 14 – Representação esquemática do método de tomografia para um sistema de spin 3/2 sujeito ao acoplamento quadrupolar.	53
Figura 15 – Sequência de pulsos para realização do método de medida direta.	55
Figura 16 – Estrutura da molécula de Clorofórmio e do cristal líquido SDS.	60
Figura 17 – Fórmula estrutural da molécula de Dietil 2-Fluoromalonate-2- ¹³ C.	63
Figura 18 – Fórmula estrutural da molécula de ¹³ C ^o - ¹⁵ N-dietil-(dimetilcarbamil)fluormetil-fosfonato.	64
Figura 19 – Resultados experimentais da observação do fenômeno de duplo <i>sudden-change</i> no sistema de dois spins acoplados via interação escalar J.	67
Figura 20 – Evolução do operador densidade em termos de operadores produto para a sequência de pulsos aplicada no experimento de duplo sudden-change.	68
Figura 21 – Resultados experimentais da observação do fenômeno de duplo <i>sudden-change</i> no sistema spin quadrupolar.	69
Figura 22 – Sequência de pulsos empregada na observação experimental do fenômeno de <i>freezing</i> em um sistema de dois q-bits.	71

Figura 23 – Resultados da observação experimental do fenômeno de freezing em um sistema de dois q-bits.	72
Figura 24 – Sequência de pulsos empregada na observação experimental do limite inferior fornecido pela Coerência presente em estados Bell diagonais. . .	74
Figura 25 – Sequência de pulsos empregada para a observação experimental de Coerência e correlações quânticas em um sistema de três q-bits.	76
Figura 26 – Evolução do operador densidade em termos de operadores produto para o sistema de 3 q-bits.	78
Figura 27 – Dinâmica dos quantificadores de dicórdia e Coerência quânticas para um sistema de três q-bits.	79
Figura 28 – Sequência de pulsos empregada para a observação experimental do fenômeno de <i>freezing</i> em um sistema de quatro q-bits.	80
Figura 29 – Resultados da observação experimental do fenômeno de freezing em um sistema de quatro q-bits.	82
Figura 30 – Otimização de pulsos fortemente modulados.	100
Figura 31 – Tomografia de estado quântico para um sistema de 2 spins 1/2 acoplados via acoplamento escalar J.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Comparação entre os elementos fundamentais da teoria de recursos para as teorias de emaranhamento e Coerência quântica.	28
Tabela 2	– Base de operadores para um sistema de dois spins $1/2$ acoplados. . . .	42
Tabela 3	– Determinação da fase do receptor em um processo de ciclagem de fase. . . .	48
Tabela 4	– Ângulos e fases para os pulsos de rotação no método de medida direta dos elementos da matriz de correlação.	54
Tabela 5	– Dinâmica dos elementos da matriz de correlações $\{c_1(t), c_2(t), c_3(t)\}$ para os canais de atenuação de fase e amplitude generalizada, em termos dos valores no instante inicial $c_i = c_i(0)$ e τ_D	61
Tabela 6	– Pontos críticos t_1^* e t_2^* em termos dos parâmetros $\{\varsigma_1, \varsigma_2, \varsigma_3, \tau_D\}$ para os canais de atenuação de fase e amplitude generalizada. As condições fornecidas em cada um dos casos mais a condição $\varsigma_1 \neq \varsigma_2 \neq \varsigma_3 \neq 0$ são necessárias e suficientes para a ocorrência do duplo <i>sudden-change</i>	65
Tabela 7	– Ciclagem de fase presente na sequência de preparação do estado inicial para o experimento em 3 q-bits.	78
Tabela 8	– Ciclagem de fase presente na sequência de preparação do estado inicial para o experimento em 4 q-bits.	81
Tabela 9	– Resultados de cada etapa da ciclagem de fase da Figura 28	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	CORRELAÇÕES QUÂNTICAS DE CARÁTER GERAL	19
2.1	Discórdia Quântica	20
2.2	Coerência Quântica	26
2.3	Ação de Canais de Decoerência sobre as CQCGs	28
3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	33
3.1	Fundamentos Teóricos	33
3.1.1	Interação com Campos Magnéticos Externos	33
3.1.2	Interações com Campos Magnéticos Internos	35
3.2	Operador Densidade e os Observáveis de RMN	39
3.3	Formalismo de Operadores Produto	41
3.3.1	Seleção de Coerência	46
3.4	RMN e o Processamento de Informação Quântica	49
3.4.1	Preparação de Estados Quânticos	49
3.4.2	Tomografia de Estado Quântico	50
3.5	Descrição dos Processos de Relaxação via Operações Quânticas	55
3.6	Considerações Finais	57
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	59
4.1	Caracterização das Amostras	59
4.1.1	Sistemas de Dois Q-bits	59
4.1.2	Sistema de Três Q-bits	62
4.1.3	Sistema de Quatro Q-bits	62
4.2	Fenômeno de Duplo <i>Sudden-Change</i>	64
4.2.1	Análise do Efeito do Canal de Atenuação de Fase	66
4.2.2	Análise do Efeito do Canal de Atenuação de Amplitude Generalizada	66
4.3	Universalidade do Fenômeno de <i>Freezing</i>	70
4.3.1	Sistema de Dois Q-bits	70
4.3.2	Sistemas com $N > 2$ q-bits	75
5	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	87

APÊNDICES	93
APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DE ESTADOS PSEUDO-PUROS	95
APÊNDICE B – PULSOS FORTEMENTE MODULADOS	99
APÊNDICE C – TOMOGRAFIA DE ESTADO QUÂNTICO	101
APÊNDICE D – DESCRIÇÃO DA SEQUÊNCIA DE PULSOS DO EXPERIMENTO EM 4 Q-BITS	107

1 INTRODUÇÃO

As bases da computação clássica são estabelecidas em função de dígitos binários, ou bits, que podem assumir os valores lógicos 0 ou 1. Analogamente, a chamada Computação Quântica (ou mesmo o estudo de Informação Quântica) é baseada em unidades de informação denominadas de bits quânticos, ou q-bits. Ao contrário dos bits clássicos que podem assumir apenas um dos dois valores possíveis, q-bits podem estar em qualquer estado da combinação linear

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle, \quad (1.1)$$

onde α e β são números complexos tais que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. O poder da computação quântica deriva justamente da existência destes estados de superposição.

A aplicação de recursos de origem quântica em tecnologia de informação e comunicação exige a formulação de uma teoria matematicamente rigorosa, que estabeleça a caracterização, quantificação e manipulação destes recursos de forma confiável. Do ponto de vista de Teoria dos Recursos (QRT*) (1,2), são definidos três ingredientes fundamentais que caracterizam os processos de utilização de recursos em protocolos de informação quântica:

- i Estados Livres: Estados produzidos sem custo, mas que não possibilitam a realização de certas operações. Estão limitados por um conjunto de restrições. Na teoria de emaranhamento, correspondem aos estados separáveis.
- ii Estados Recurso: São capazes de ultrapassar as limitações impostas aos estados livres, no entanto este recurso será consumido no processo. Por exemplo, estados emaranhados.
- iii Operações Livres: Operações incapazes de criar recursos a partir de estados livres. Na teoria de emaranhamento, estas operações correspondem às operações locais e comunicação clássica (LOCC[†]).

Durante muito tempo acreditou-se que a vantagem dos protocolos quânticos em relação aos seus análogos clássicos se devia a utilização de estados quânticos emaranhados. Esta crença era sustentada pela demonstração de que as desigualdades de Bell não poderiam ser violadas simplesmente por superposições de estados, fossem elas clássicas ou quânticas, mas de que a presença de emaranhamento era fundamental. (3)

* Sigla para a expressão em inglês *Quantum Resource Theory*.

† Sigla para a expressão em inglês *Local Operations and Classical Communication*.

No entanto, em 1998, Knill e Laflamme apresentaram o modelo de computação quântica denominado *Deterministic Quantum Computation with one Qubit* (DQC1) (4), onde um algoritmo quântico utilizando estados de alta mistura estatística e baixo grau de emaranhamento para a determinação do traço normalizado de uma matriz fornecia um ganho exponencial de eficiência em relação à algoritmos clássicos. Posteriormente, em 2001, Henderson e Vedral (5) e Ollivier e Zurek (6), mostraram que estados separáveis podem apresentar correlações não-clássicas diferentes do emaranhamento, o que foi denominado Discórdia Quântica. Esta primeira definição baseia-se na definição da entropia de von Neumann e na realização de uma medida sobre o sistema. Tal definição não é facilmente calculável para a maioria dos sistemas, principalmente para sistemas com um número N de q-bits maior do que 2. Por esta razão, um grande número de quantificadores distintos pode ser encontrado na literatura. (3) Uma classe destes quantificadores baseia-se em argumentos geométricos, isto é, medidas de distância entre estados no espaço de Hilbert. E a diferença entre estes quantificadores está na escolha da métrica adotada (por exemplo, distância de traço, distância de Bures e etc.).

Além de definir quantificadores capazes de fornecer o grau de discórdia de um sistema, torna-se interessante estudar como esta característica quântica sobrevive aos efeitos do ambiente (processos de decoerência). Em geral, observa-se que a discórdia tende a desaparecer monotonicamente com o tempo, conforme o ambiente atua sobre o sistema. No entanto, sob certas condições, algumas transições abruptas podem ser observadas durante o decaimento. À estas propriedades peculiares denomina-se *sudden-change*. (7) Em um caso ainda mais particular, onde a presença da discórdia permanece inalterada pela decoerência sem que seja necessário a aplicação de qualquer controle externo, denomina-se *freezing*[‡]. (8)

Apesar destas propriedades interessantes observadas em seu comportamento dinâmico, bem como sua importância para a realização de protocolos tipo DQC1, o significado físico por trás da definição de discórdia quântica permanece nebuloso. Por esta razão, em 2014, Baumgratz, Cramer e Plenio (2) definiram outra característica quântica para os sistemas físicos e denominaram de Coerência Quântica. Esta definição baseia-se na existência de superposição de estados, possuindo, portanto, uma motivação mais física (real) que a definição de discórdia quântica.

Da mesma maneira que para discórdia quântica, uma gama de quantificadores de Coerência quântica foi proposta na literatura (2) e estudar o efeito do ambiente sobre esta característica quântica também é de fundamental importância para que a mesma possa ser utilizada como um recurso em protocolos de informação quântica.

O objetivo deste trabalho consiste, então, em investigar experimentalmente a presença de discórdia e Coerência quântica na classe de estados conhecida como estados

[‡] Termo em inglês para *congelamento*, fazendo referência à invariância temporal.

Bell diagonais (e sua versão generalizada para $N > 2$ q-bits), bem como a relação entre os diversos quantificadores geométricos propostos na literatura. Assim, utilizaremos o termo Características Quânticas de Caráter Geral (CQCGs) para nos referir à discórdia e Coerência quântica.

Como mencionado, as CQCGs estão presentes em estados separáveis e, portanto, é possível estudar suas propriedades a partir de sistemas com alto grau de mistura estatística. Assim sendo, sistemas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) são os mais indicados para este tipo de investigação, já que esta técnica fornece um alto controle sobre os spins nucleares (ente que representa os q-bits lógicos neste caso). Além disso, sistemas de RMN estão sujeitos a ambientes reais que já possuem ampla caracterização experimental e descrição matemática na literatura. Por exemplo, o canal de *phase flip* (ou *phase damping*), comumente encontrado na literatura, corresponde ao processo de relaxação transversal, caracterizado pelo tempo de relaxação T_2 , amplamente caracterizado em sistemas de RMN.

(9)

Assim, este trabalho se divide em 4 capítulos. No capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica das formulações matemáticas envolvendo as CQCGs, bem como a teoria por trás do aparecimento dos fenômenos de *sudden-change* e *freezing*. Uma revisão de alguns princípios e técnicas de RMN que foram empregadas na realização dos experimentos é apresentada no capítulo 3. E, no capítulo 4, apresenta-se a descrição dos experimentos realizados e os resultados obtidos. Com isto, fica claro que a imunidade das CQCGs à ação do ambiente (fenômeno de *freezing*) é, não somente possível teoricamente, mas pode ocorrer espontaneamente em sistemas físicos reais.

2 CORRELAÇÕES QUÂNTICAS DE CARÁTER GERAL

A possibilidade de utilização de recursos quânticos em aplicações fisicamente surpreendentes, como por exemplo a realização de teleporte, fez com que um grande esforço fosse aplicado no desenvolvimento de uma teoria que explicasse o fenômeno de emaranhamento. Por esta razão, o emaranhamento é a característica quântica com a teoria matematicamente mais bem estabelecida e que tem sido utilizada para o estabelecimento das bases matemáticas para as CQCGs.

Os principais axiomas que devem ser satisfeitos por qualquer função E real e não-negativa sobre um conjunto de estados ρ , para que esta seja considerada uma medida de emaranhamento válida são (10, 11):

i Se ρ é um estado separável,

$$\rho = \sum_i p_i \rho_i^A \otimes \rho_i^B, \quad (2.1)$$

então $E(\rho) = 0$.

ii E é invariante sob a aplicação de operações unitárias locais, ou seja $E((U_A \otimes U_B)\rho(U_A^\dagger \otimes U_B^\dagger)) = E(\rho) \forall \rho$ e U_i atuando no subsistema i .

iii E é monotonicamente não-crescente sob operações LOCC, ou seja $E(\Lambda_{LOCC}(\rho)) \leq E(\rho) \forall \rho$ e canal Λ_{LOCC} .

Um grande número de quantificadores diferentes de emaranhamento pode ser encontrado na literatura, baseados em processos de destilabilidade, argumentos geométricos, negatividade dos autovalores da transposição parcial, entre outros, bem como outras inúmeras testemunhas de emaranhamento. Para estes diferentes tipos de quantificadores foram propostas e discutidas relações de hierarquia e conversibilidade entre elas. (10, 12)

De maneira análoga, foram propostos diversos quantificadores para as CQCGs, muitos deles em analogia à estas medidas de emaranhamento propostas anteriormente. Assim, tendo como base a teoria que descreve o emaranhamento quântico, as seções a seguir trazem uma revisão bibliográfica das principais definições e apresentam as previsões teóricas do que será demonstrado experimentalmente no capítulo 4.

2.1 Discórdia Quântica

A fronteira entre o clássico e o quântico estão bem estabelecidas para estados puros, onde as desigualdades de Bell podem ser aplicadas de modo a garantir se um estado é ou não emaranhado. No entanto, isto não é diretamente aplicável quando consideramos estados mistos.

Estados mistos podem ser escritos como a soma dos i microestados $|\psi_i\rangle$, com peso q_i (probabilidade do estado ser encontrado), que compõe o sistema (13),

$$\rho = \sum_i q_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.2)$$

de forma que toda a informação do sistema está contida neste operador e sua obtenção depende da realização de medidas sobre ele. Por exemplo, a medida da magnetização M de um sistema de spins nucleares em RMN é dada por

$$M = \text{Tr}\{\rho I\}, \quad (2.3)$$

onde I corresponde ao operador momento angular de spin do sistema.

A realização de medidas sobre um dos subsistemas de um sistema bipartido inicialmente emaranhado afeta o sistema como um todo, já que, por definição, um estado bipartido ρ_{AB} é dito emaranhado se não pode ser escrito na forma separável,

$$\rho_{AB} \neq \sum_i p_i \sigma_i^A \otimes \sigma_i^B, \quad (2.4)$$

onde σ_i são as matrizes de Pauli, definidas como

$$\sigma_1 \equiv \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 \equiv \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 \equiv \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Esta perturbação no estado pode ser entendida em termos de relações de incerteza, previstas na mecânica quântica como limitações intrínsecas ao sistema (e não ao aparato de medida) quando efetua-se a medida de dois observáveis locais que não comutam entre si. Somente estados não-correlacionados (clássicos), definidos como,

$$\chi = \sum_{i,j} p_{ij} |i\rangle \langle i| \otimes |j\rangle \langle j|, \quad \chi \in \Omega_{CC}, \quad (2.6)$$

onde Ω_{CC} é o conjunto de estados puramente clássicos e p_{ij} representa uma distribuição de probabilidade conjunta, enquanto que $\{|i\rangle^A\}$ e $\{|j\rangle^B\}$ representam bases ortonormais para os subsistemas A e B^* , respectivamente, possuem ao menos um observável local que

* Definição de um estado clássico-clássico (Ω_{CC}). Também é possível definir estados tipo clássico-quânticos (Ω_{CQ}) $\chi = \sum_i p_i |i\rangle \langle i|^A \otimes \sigma_j^B$ que podem ser associados a medidas assimétricas de discórdia quântica, como será mencionado em seguida.

pode ser medido com máxima precisão. No entanto, o que foi posteriormente demonstrado por Henderson e Vedral (5) e Ollivier e Zurek (6), é que mesmo estados separáveis podem apresentar correlações que são perturbadas quando medidas são efetuadas sobre um dos subsistemas. A quantificação deste tipo de correlação é feita partindo-se da definição de entropia, que quantifica a quantidade de informação contida em um sistema.

Em teoria de informação clássica, a quantidade de informação que se adquire, em média, quando uma variável aleatória A é conhecida é dada pela entropia de Shannon[†] (9),

$$H(A) = - \sum_{a \in A} P(a) \log_2 P(a). \quad (2.7)$$

Para sistemas quânticos, define-se a entropia de von Neumann,

$$S(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho). \quad (2.8)$$

Assim, conhecendo-se a quantidade inicial de informação contida em um sistema é possível saber quanto de informação foi perdida após uma medida ser realizada sobre ele. Observa-se que ao medir a quantidade total de informação contida em um estado bipartido separável ρ_{AB} , denominada de Informação Mútua

$$I(\rho_{AB}) = S(\rho_A) + S(\rho_B) - S(\rho_{AB}), \quad (2.9)$$

e a Correlação Clássica (informação que permanece no sistema após uma medida ser realizada sobre um dos subsistemas),

$$J(\rho_{AB}) = S(\rho_A) - S_{\Pi_j^B}(\rho_{A/B}), \quad (2.10)$$

onde $S_{\Pi_j^B}(\rho_{A/B}) = \sum_j q_j S(\rho_A^j)$, para $q_j = \text{Tr}_{AB}[(I_A \otimes \Pi_j^B)\rho_{AB}(I_A \otimes \Pi_j^B)]$ e ρ_A^j a matriz densidade da partição A após a realização da medida j , pode existir uma discrepância que não é explicada por teorias de probabilidade clássicas[‡]. À esta discrepância denominou-se Discórdia Quântica,

$$D(\rho_{AB}) = I(\rho_{AB}) - J(\rho_{AB}). \quad (2.11)$$

Somente estados com discórdia quântica nula ($D(\chi) = 0$, para χ definido como na equação (2.6)) podem ser completamente observados com máxima precisão e isto levou à demonstração de que a quantidade de discórdia presente em um estado garante a precisão mínima que será obtida ao se utilizar este estado em um protocolo de estimativa de

[†] Outra forma de se definir está relacionada a incerteza sobre esta variável A antes de se conhecê-la.

[‡] Com base na regra de Bayes (9), $P(A \cap B) = P(A/B)P(B)$, classicamente é possível introduzir o conceito de entropia condicional de um estado. No entanto, no caso de um estado quântico, conhecer o valor de uma variável A implicaria em realizar medidas sobre o estado inicial e, consequentemente perturbá-lo. (5,6)

fase, por exemplo. Este tipo de aplicação foi teoricamente discutido e experimentalmente observado nas Ref. (14, 15) Portanto, estados discordantes desempenham um papel de fundamental importância no contexto de metrologia quântica.

Em sistemas de dois q-bits, uma importante classe de estados a ser considerada são os estados Bell diagonais (BD)[§] (estados cujos subsistemas são maximamente misturados, o que denotaremos por estados M_2^3 [¶]),

$$\rho = \frac{1}{4} \left(I + \sum_{i=1}^3 c_i (\sigma_i \otimes \sigma_i) \right), \quad (2.12)$$

que podem ser completamente caracterizados pelo tripleto de correlações $\vec{c} = \{c_1, c_2, c_3\}$, onde $c_i = \text{Tr}\{\rho(\sigma_i \otimes \sigma_i)\}$.

Geometricamente, no espaço do tripleto de correlações, estes estados estão contidos em um tetraedro dentro do qual os estados separáveis formam um octaedro, como ilustrado na Figura 1. E em termos matriciais, estes estados possuem a forma X, ou seja, com elementos não-nulos apenas nas diagonais principal e secundária,

$$\rho = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1+c_3 & 0 & 0 & c_1-c_2 \\ 0 & 1-c_3 & c_1+c_2 & 0 \\ 0 & c_1+c_2 & 1-c_3 & 0 \\ c_1-c_2 & 0 & 0 & 1+c_3 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Para esta classe de estados, Luo (18) encontrou expressões analíticas para os quantificadores entrópicos propostos por Henderson e Vedral (5) e Ollivier e Zurek. (6) À saber,

$$\begin{aligned} I(\rho_{AB}) &= 2 + \sum_{l=0}^3 \lambda_l \log_2 \lambda_l, \\ C(\rho_{AB}) &= \frac{1-c}{2} \log_2(1-c) + \frac{1+c}{2} \log_2(1+c), \\ D_E(\rho_{AB}) &= I(\rho_{AB}) - C(\rho_{AB}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde λ_l são os autovalores da matriz densidade^{||} e $c = \max\{|c_1|, |c_2|, |c_3|\}$.

Estas expressões analíticas são de grande importância já que podem ser escritas de forma simples em termos do tripleto de correlações (7, 8, 19, 20), e serem associadas a observáveis de RMN, como será discutido nas seções a seguir.

[§] Estados diagonais na base de Bell. A base de Bell é formada pelos estados maximamente emaranhados: $|\psi^\pm\rangle = (|01\rangle \pm |10\rangle)/\sqrt{2}$, $|\phi^\pm\rangle = (|00\rangle \pm |11\rangle)/\sqrt{2}$ e foram considerados como peças centrais de importantes protocolos como o teleporte quântico. (9)

[¶] Notação introduzida na Ref. (16). O termo M^3 refere-se à expressão em inglês *maximally mixed marginals* e o índice subscrito 2 refere-se à dimensão do sistema. Posteriormente nos referiremos aos estados maximamente misturados de dimensão N como M_N^3 .

^{||} Os autovalores podem ser expressos em termos dos elementos do tripleto de correlações: $\lambda_0 = \frac{1}{4}(1-c_1-c_2-c_3)$, $\lambda_1 = \frac{1}{4}(1-c_1+c_2+c_3)$, $\lambda_2 = \frac{1}{4}(1+c_1-c_2+c_3)$, $\lambda_3 = \frac{1}{4}(1+c_1+c_2-c_3)$.

Figura 1 – O tetraedro corresponde ao conjunto de estados Bell diagonais físicos. O octaedro, em verde, caracterizado por $|c_1| + |c_2| + |c_3| \leq 1$ ($\lambda_l \leq 1/2$), corresponde ao conjunto de estados Bell diagonais separáveis. As regiões do tetraedro fora do octaedro correspondem a estados emaranhados, para os quais o maior valor de autovalor encontra-se em um dos vértices (estados de Bell maximamente emaranhados). Os estados clássicos (diagonais na base produto) estão contidos nos eixos cartesianos.

Fonte: LANG. (17)

Recentemente, uma grande atenção tem sido dada aos estados discordantes e suas possíveis aplicações. (4, 21–24) Por esta razão, um grande número de quantificadores diferentes vem sendo proposto, principalmente com base em argumentos geométricos, já que expressões analíticas como as equações (2.15) só são conhecidas para algumas poucas classes de estados. Em analogia ao proposto na teoria de emaranhamento^{**}, o cálculo geométrico da discórdia é feito calculando-se a distância entre o estado e o estado clássico ($\chi \in \Omega_{CC}$) mais próximo. (3) Assim, baseado nas Proposições apresentadas no início deste capítulo, as seguintes condições devem ser satisfeitas para que qualquer quantificador de discórdia quântica Q_D seja considerado confiável (11):

- i $Q(\rho) = 0$ se, e somente se, $\rho \in \Omega_{CC}$ onde Ω_{CC} é o conjunto de estados clássicos;
- ii Q é invariante sob operações locais unitárias, ou seja $Q((U_A \otimes U_B)\rho(U_A^\dagger \otimes U_B^\dagger)) = Q(\rho)$, para qualquer estado ρ e qualquer operação unitária local $U_A(U_B)$ atuando no subsistema A (B);
- iii Q é monotonicamente não-crescente sob canais quânticos que preservam a comutatividade local, isto é $Q((\Lambda_A \otimes \Lambda_B)\rho) \leq Q(\rho)$, para qualquer estado ρ e quaisquer mapas $\Lambda_{A(B)}$ que satisfaçam $[\Lambda_{A(B)}\rho_{A(B)}, \Lambda_{A(B)}\sigma_{A(B)}] = 0$, quando $[\rho_{A(B)}, \sigma_{A(B)}] = 0$ para estados marginais arbitrários $\rho_{A(B)}$ e $\sigma_{A(B)}$;
- iv Q se reduz à uma medida de emaranhamento para estados puros.

^{**} A quantidade de emaranhamento contida em um sistema é geometricamente calculada a partir da distância entre o estado e o estado separável (não-emaranhado) mais próximo.

Como a definição de um quantificador geométrico depende da escolha de uma métrica, é conveniente ressaltar as condições mínimas que uma distância D deve satisfazer para gerar um quantificador que obedeça as proposições à cima. Destacamos então (9, 11),

- i Contratividade quando qualquer mapa CPTP^{††}, Λ , é aplicado, isto é, $D(\Lambda(\rho), \Lambda(\sigma)) \leq D(\rho, \sigma)$;
- ii Invariância sob transposição, isto é, $D(\rho^T, \sigma^T) = D(\rho, \sigma)$
- iii Convexidade, tal que

$$D(q\rho + (1-q)\sigma, q\tau + (1-q)\varsigma) \leq qD(\rho, \sigma) + (1-q)D(\tau, \varsigma), \forall q \in [0, 1].$$

Outro ponto importante é determinar, de acordo com a métrica escolhida, o estado clássico mais próximo. (26, 27) Na Ref. (11) foi demonstrado que, para qualquer distância contractiva e conjuntamente convexa, um dos estados clássicos χ_ρ mais próximos à um estado ρ da forma BD (caracterizado por $\vec{c} = \{c_1, c_2, c_3\}$) corresponde à projeção euclidiana ortogonal de ρ sobre o eixo- c mais próximo, ou seja, $\chi_\rho = \frac{1}{4}(I + c_i(\sigma_i \otimes \sigma_i))$ onde $c_i = \max\{|c_1|, |c_2|, |c_3|\}$. Assim, dentre os quantificadores mais conhecidos, destacamos (28):

- Entropia Relativa

$$D_{RE}(\rho_{AB}) = \min_{\chi_{AB} \in \Omega_{CC}} S(\rho_{AB} || \chi_{AB}), \quad (2.15)$$

onde $S(\rho_{AB} || \sigma) = \text{Tr}[\rho(\log_2 \rho - \log_2 \sigma)]$.

- Distância de Traço (ou norma-1 de Schatten)

$$D_1(\rho_{AB}) = \min_{\chi_{AB} \in \Omega_{CC}} \|\rho_{AB} - \chi_{AB}\|_1, \quad (2.16)$$

onde $\|A\|_1 = \text{Tr}[\sqrt{A^\dagger A}]$.

Para estados BD, esta medida se reduz à

$$D_1(\rho_{AB}^{\vec{c}}) = \varsigma_2, \quad (2.17)$$

onde renomeamos os elementos do tripleto de correlações, $\{c_1, c_2, c_3\}$, por $\{\varsigma_1, \varsigma_2, \varsigma_3\}$, de forma que $\varsigma_1 \leq \varsigma_2 \leq \varsigma_3$. Ou seja, $\varsigma_1 = \min\{c_1, c_2, c_3\}$, $\varsigma_2 = \text{interm}\{c_1, c_2, c_3\}$ e $\varsigma_3 = \max\{c_1, c_2, c_3\}$.

^{††} Sigla da expressão em inglês *Completely Positive and Trace Preserving*. Um mapa linear Λ é dito positivo se, e somente se, puder ser escrito na forma de Kraus $\rho \rightarrow \Lambda(\rho) = \sum_i A_i \rho A_i^\dagger$, onde ρ é uma matriz densidade. Este mapa será dito completamente positivo se para qualquer extensão k -dimensional do espaço de Hilbert o mapa $\Lambda \otimes I_k$ é positivo. E preservará o traço se, e somente, $\sum_i A_i^\dagger A_i = I_N$. O que implica em (i) $\Lambda(\rho) = [\Lambda(\rho)]^\dagger$; (ii) $\text{Tr}[\Lambda(\rho)] = 1$; (iii) $\Lambda(\rho) \geq 0$. (25)

Analogamente, definimos o cálculo da correlação clássica como

$$C(\rho) = \|\chi_\rho - \pi_\rho\|_1, \quad (2.18)$$

o que para estados BD se reduz à

$$C(\rho) = \varsigma_3. \quad (2.19)$$

- Distância de Bures

$$D_B(\rho_{AB}) = \{(2 + \sqrt{2})[1 - \sqrt{F_{\max}(\rho_{AB})}]\}^{1/2}, \quad (2.20)$$

onde $F_{\max}(\rho_{AB}) = \max_{\chi_{AB} \in \Omega_{CC}} F(\rho_{AB}, \chi_{AB})$ e $F(\rho, \sigma) = \{\text{Tr}[(\sqrt{\rho}\sigma\sqrt{\rho})^{1/2}]\}^2$ é a fidelidade de Uhlmann.

- Distância baseada na Fidelidade

$$D_F(\rho_{AB}) = 2[1 - F_{\max}(\rho_{AB})], \quad (2.21)$$

onde $F_{\max}$ é dado pela expressão do item anterior.

Já a conhecida distância de Hilbert-Schmidt (norma-2, bem como as demais norma- l para $l \geq 2$ de Schatten) não satisfaz a propriedade de contratividade. (29) Esta é a causa da criação de discórdia quântica de forma reversível, sem custo sobre a correlação total do sistema (30), apontada por Piani (31), e das demais críticas encontradas na literatura à utilização da discórdia geométrica baseada na norma-2 (D_2). (32, 33) Apesar da proposta de renormalização da D_2 apresentada na Ref. (34) assegurar sua confiabilidade como testemunha da presença de discórdia, sua utilização caiu em desuso devido a facilidade de cálculo fornecida pela norma-1.

Para sistemas com $N > 2$ q-bits, Xu, J. (35) definiu um quantificador de discórdia através da generalização da definição de discórdia entrópica. Este quantificador foi denominado Discórdia Quântica Global (GQD^{‡‡}) e para estados maximamente misturados de dimensão N (M_N^3),

$$\rho = \frac{1}{2^N} \left(I^{\otimes N} + \sum_{i=1}^3 c_i \sigma_i^{\otimes N} \right), \quad (2.22)$$

este quantificador assume a forma,

$$D_{\text{GQD}}(\rho) = f(\rho) - g(\rho), \quad (2.23)$$

onde

$$f(\rho) = -\frac{1+c}{2} \log_2 \frac{1+c}{2} - \frac{1-c}{2} \log_2 \frac{1-c}{2}, \quad (2.24)$$

sendo $c = \max\{|c_1|, |c_2|, |c_3|\}$.

^{‡‡} Sigla da expressão em inglês *Global Quantum Discord*.

- Para N ímpar,

$$g(\rho) = -\frac{1+d}{2} \log_2 \frac{1+d}{2} - \frac{1-d}{2} \log_2 \frac{1-d}{2}, \quad (2.25)$$

onde $d = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$.

- Para N par,

$$g(\rho) = -1 - \sum_{j=1}^4 \lambda_j \log_2 \lambda_j, \quad (2.26)$$

onde λ_i são os autovalores do sistema, que podem ser escritos em termos do tripleto de correlação: $\lambda_1 = [1 + c_3 + c_1 + (-1)^{N/2}c_2]/4$, $\lambda_2 = [1 + c_3 - c_1 - (-1)^{N/2}c_2]/4$, $\lambda_3 = [1 - c_3 + c_1 - (-1)^{N/2}c_2]/4$, $\lambda_4 = [1 - c_3 - c_1 + (-1)^{N/2}c_2]/4$.

Apesar de toda a teoria apresentada até aqui fornecer uma boa estrutura para a teoria de correlações quânticas, a não-convexidade do conjunto de estados clássicos impede a completa formulação de uma teoria do tipo QRT para medidas de discórdia. Neste sentido, a quantificação das características quânticas do sistema através de medidas de coerência quântica ganha importância, já que possuem um significado físico amplamente fundamentado e se apresentam como um recurso matematicamente mais robusto.

2.2 Coerência Quântica

A presença de coerência nos sistemas físicos desempenha papel central quando se deseja explorar fenômenos quânticos, já que está associada à superposição de múltiplos estados. No contexto de RMN, este termo já é adotado desde os primórdios da utilização da técnica, bem como em outras técnicas experimentais. Em informação quântica, Baumgratz, Cramer, e Plenio (2) propuseram associar a quantificação da coerência quântica de um sistema com os elementos fora da diagonal de uma matriz densidade em uma certa base de referência. A escolha desta base é feita a partir do problema físico sob investigação ou com base no protocolo onde a coerência quântica será explorada. Como será apresentado no capítulo 3, as definições de coerência nos contextos de RMN e IQ são diferentes. Por esta razão, adotaremos o termo Coerência (em maiúsculo) para denotar a coerência quântica no contexto de IQ (como será matematicamente definido a seguir) e coerência (em minúsculo) para coerência de spin nuclear tal como definido na comunidade de RMN.

Em analogia ao já definido para discórdia quântica, define-se a medida de entropia relativa para Coerência (2), como sendo

$$C_{RE}(\rho) = S(\rho_{diag}) - S(\rho), \quad (2.27)$$

onde S é a entropia de von Neumann e ρ_{diag} corresponde à matriz densidade diagonal obtida a partir dos elementos diagonais de ρ quando escrita na base de referência. De forma análoga ao proposto para emaranhamento e discórdia quântica, uma medida qualquer $\mathcal{C}$ de Coerência será confiável se for nula apenas para estados incoerentes $\delta \in \mathcal{I}$ e satisfizer as propriedades de contratividade mencionadas anteriormente (Proposições da seção 2.1).

Assim, todas as métricas utilizadas para definir quantificadores confiáveis para a discórdia podem ser empregados em medidas geométricas de Coerência. É importante ressaltar que para qualquer distância contractiva e convexa, um dos estados incoerentes mais próximos a um estado M_2^3 na base do operador σ_1 , $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, é sempre um estado incoerente M_2^3 na forma $\delta = \frac{1}{4}I + s(\sigma_1 \otimes \sigma_1)$, para $s \in [-1, 1]$, como demonstrado por Bromley, Cianciaruso e Adesso. (16)

Dentre as medidas geométricas de Coerência, destacamos

- Distância de Traço (norma-1 de Schatten)

$$C_{l_1}(\rho) = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} |\rho_{i,j}|. \quad (2.28)$$

- Distância baseada na Fidelidade

$$C_{\text{Fid}}(\rho, \delta) = 1 - F_{\text{Uhl}}(\rho, \delta), \quad (2.29)$$

onde

$$F_{\text{Uhl}}(\rho, \delta) = \{\text{Tr}[(\sqrt{\rho}\delta\sqrt{\rho})^{1/2}]\}^2 \quad (2.30)$$

é a fidelidade de Uhlmann.

Para estados M_N^3 de N par, para qualquer distância contractiva e convexa, o estado incoerente δ_N mais próximo é sempre um estado M_N^3 . (16) Escolhendo-se a base do operador σ_1 , este estado será da forma

$$\delta_N = \frac{1}{2^N}(1^{\otimes N} + s\sigma_1^{\otimes N}). \quad (2.31)$$

Em termos de uma teoria de recursos (QRT), os estados livres correspondem à estados diagonais na base de escolha, denominados estados incoerentes. Os estados recurso são todos aqueles que possuem elementos fora da diagonal e as operações livres, denominadas operações incoerentes, são aquelas incapazes de levar um estado incoerente a um estado coerente, como definido na Ref. (1) A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os elementos QRT para a teoria de emaranhamento e Coerência quântica.

Onde $|\pm\rangle = (|0\rangle \pm |1\rangle)/\sqrt{2}$.

Apesar das recentes propostas feitas na literatura para QRT de Coerência quântica (1,2,36,37), ainda encontra-se em discussão a consistência física das definições para operações incoerentes, ou seja, a capacidade de se implementar estas operações sem que seja necessário consumir recursos adicionais. (38)

Tabela 1 – Comparação entre os elementos fundamentais da teoria de recursos para as teorias de emaranhamento e Coerência quântica.

QRT	Emaranhamento	Coerência
Estado Livre	Separável $\sigma = \sum_{ij} p_{ij} \sigma_i^A \otimes \sigma_j^B$	Incoerente $\delta = \sum_i p_i i\rangle \langle i , \delta \in \mathcal{I}$
Recurso	Emaranhado	Coerente
Operação Livre	LOCC	Incoerente $K_l \rho K_l^\dagger \in \Delta, \forall l \text{ e } \rho \in \mathcal{I}$

Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Ação de Canais de Decoerência sobre as CQCGs

A criação e detecção de características quânticas é um passo essencial para a aplicação de sistemas quânticos em protocolos de informação quântica, tais como criptografia, metrologia, entre outros. No entanto, a forma como estes sistemas reagem a ação de ambientes reais é de fundamental importância. Alguns estados emaranhados, por exemplo, podem apresentar o fenômeno de morte súbita, no qual a presença desta característica quântica desaparece de forma abrupta do sistema. (39)

A ação do ambiente sobre sistemas quânticos pode ser convenientemente descrita em termos do formalismo de operadores de Kraus (9,40), onde a evolução temporal de um sistema quântico aberto é matematicamente descrita como

$$\rho \rightarrow \varepsilon(\rho) = \text{Tr}_{amb}[U(\rho \otimes \rho_{amb})U^\dagger], \quad (2.32)$$

de onde define-se

$$\varepsilon(\rho) = \sum_i E_i \rho E_i^\dagger, \quad (2.33)$$

para $E_i = \langle a_i | U | a_0 \rangle$ e os estados do ambiente $|a_i\rangle$ com $i = 0$ como estado inicial. Desta forma, os operadores de Kraus E_k descrevem a dinâmica do sistema principal sem considerar explicitamente as propriedades do ambiente.

Em termos de operadores de Kraus, para um sistema de dois q-bits, os canais de decoerência Markovianos locais de maior interesse na literatura podem ser descritos como

$$\rho(t) = \sum_{\alpha, \beta=0}^3 K_\alpha \otimes K_\beta \rho(0) K_\alpha^\dagger \otimes K_\beta^\dagger, \quad (2.34)$$

onde

$$K_0 = \sqrt{1 - \frac{q(t)}{2}} I, K_i = 0, K_j = 0, K_k = \sqrt{\frac{q(t)}{2}} \sigma_k, \quad (2.35)$$

Figura 2 – Exemplo da dinâmica das correlações (Informação Mútua - linha azul, Correlação Clássica - tracejado vermelho e Discórdia Entrópica - pontilhado verde) de um sistema de 2 q-bits sob o efeito do canal de atenuação de fase, para $T_2^A = 1.2$ e $T_2^B = 0.19$. a) Dinâmica para o regime 1: $c_1 = 0.2, c_2 = -0.2, c_3 = 0.25$. b) Regime 2: $c_1 = 0.4, c_2 = -0.2, c_3 = 0$. c) Regime 3: $c_1 = 0.4, c_2 = -0.2, c_3 = 0.2$.

Fonte: SILVA. (41)

sendo σ_k as matrizes de Pauli e $q(t)$ a taxa de decoerência para: o canal de *bit flip* se $k = 1$, *bit-phase flip* se $k = 2$ e *phase flip* se $k = 3$, como definidos na Ref. (9) Neste trabalho daremos maior ênfase ao canal de *phase flip* tendo em vista que este coincide com o canal de atenuação de fase, que descreve o processo de relaxação transversal em sistemas de RMN, como será discutido no capítulo 3. No entanto, vale ressaltar que vários dos resultados teóricos aqui apresentados foram propostos considerando-se os três canais supra citados.

Apesar dos processos de decoerência, em geral, se caracterizarem por destruir as características quânticas dos sistemas, ou seja, a estatística das medições destes sistemas se torna clássica, nem todo estado quântico é afetado da mesma maneira. A partir da descrição da ação do canal de *phase flip* sobre o triplete de correlações dada por

$$c_1(t) = e^{-\gamma t} c_1(0), c_2(t) = e^{-\gamma t} c_2(0), c_3(t) = c_3(0), \quad (2.36)$$

Maziero e colaboradores (7) identificaram três comportamentos dinâmicos distintos para a informação mútua e as correlações clássica e quântica (tipo discórdia entrópica),

1. $|c_3(0)| \geq |c_1(0)|$ e $|c_2(0)|$. Como $c_3(t)$ é constante ao longo do tempo, então neste caso $c = c_3(0)$ na equação (2.15), o que faz com que a correlação clássica permaneça constante durante toda a evolução temporal, enquanto a Informação Mútua e a Discórdia Entrópica decaem monotonicamente, Figura 2-a.
2. $|c_3(0)| = 0$. Os três tipos de correlação tendem assintoticamente para zero, Figura 2-b.
3. $|c_3(0)| < |c_1(0)|$ e/ou $|c_2(0)|$. Neste caso, a correlação clássica decai monotonicamente até o ponto em que $|c_3(0)| \geq |c_1(0)|, |c_2(0)|$, onde passa a ser constante. Neste mesmo instante de tempo a discórdia sofre uma mudança em sua taxa de decaimento, fenômeno conhecido como “*sudden-change*”. Observa-se, portanto, neste caso, uma transição do regime de decoerência clássico para o quântico, Figura 2-c.

Posteriormente, Mazzola, Piilo e Maniscalco (8) mostraram que muito além de uma mudança súbita no comportamento da discórdia, para estados satisfazendo a condição,

$$c_1(0) = \pm 1, c_2(0) = \mp c_3(0), |c_3| < 1 \quad (2.37)$$

a discórdia quântica permanece invariante por um período $0 < t < \bar{t}$, tal que

$$\bar{t} = -\frac{\ln(|c_3|)}{2\gamma}, \quad (2.38)$$

onde γ corresponde a taxa de decaimento do canal de *phase flip*. Para os canais de *bit flip* e *bit-phase flip* observa-se comportamentos dinâmicos similares trocando-se c_1 por c_3 e c_2 por c_3 , respectivamente.

Este fenômeno foi denominado de *freezing* da correlação quântica e despertou grande interesse da comunidade já que garante a preservação da característica quântica do sistema mesmo sob a ação de canais de decoerência por um tempo bem determinado. Sua primeira observação experimental foi realizada por Silva e colaboradores empregando-se um sistema de RMN de dois q-bits. (42)

Inicialmente, alguns trabalhos se dedicaram a encontrar as condições necessárias que um estado deveria satisfazer para que o fenômeno de *freezing* fosse observado sob a ação de um canal de decoerência não-dissipativo quando uma medida específica de discórdia era escolhida. (20, 43) Aaronson, LoFranco e Adesso (28) mostraram então que para algumas classes específicas de estados de dois q-bits sob os canais de decoerência locais não-dissipativos descritos pela equação (2.35), este fenômeno era observado independente do quantificador escolhido, ou seja de forma universal (o que foi formalmente demonstrado posteriormente por Cianciaruso e colaboradores. (11)). A condição é que o quantificador geométrico deveria respeitar as condições de confiabilidade. Para estados BD a condição de universalidade coincide com a condição da equação (2.37) e o fenômeno de *freezing*

Figura 3 – Superfície contendo os estados para os quais o fenômeno de *freezing* será observado quando da ação do canal de atenuação de fase sobre estados M_2^3 , representados no espaço $\{c_1, c_2, c_3\}$. A superfície corresponde, portanto, a estados da forma $\{c_1, -c_1 c_3, c_3\}$. Os eixos, formados pelas linhas sólidas pretas, correspondem aos estados M_2^3 clássicos. As linhas pontilhadas vermelhas representam os pontos na superfície onde $|c_1| = |c_3|$, o que corresponde aos pontos de *sudden change*. A linha azul tracejada corresponde à evolução do estado $\vec{c} = \{1, -0, 6, 0, 6\}$ em direção ao estado clássico localizado do eixo- c_3 . Os quantificadores confiáveis de discórdia quântica permanecem congelados durante o início da trajetória, até cruzar a linha vermelha, a partir da qual seu comportamento passa a ser um decaimento exponencial.

Fonte: CIANCARUSO. (11)

perdurará até $\bar{t} = -\frac{\ln(|c_3|)}{2\gamma}$, como previsto por Mazzola, Piilo e Maniscalco. A partir deste instante de tempo, a discórdia decairá exponencialmente com taxa de decaimento que depende do quantificador adotado.

Como discutido na Ref. (11), a causa do aparecimento deste fenômeno pode ser facilmente entendida do ponto de vista geométrico. A Figura 3 representa o conjunto de estados Bell diagonais que satisfazem a condição de *freezing*. Os estados clássicos estão contidos nos eixos que passam pelo ponto $\vec{c} = \{0, 0, 0\}$. A linha azul tracejada apresenta o exemplo da dinâmica de um estado inicial sob o efeito do canal PD, movendo-se em direção ao eixo- c_3 . Nos instantes iniciais, o estado clássico mais próximo encontra-se sobre o eixo- c_1 e, por esta razão, é constante, até que o estado atravessa a linha pontilhada vermelha, para a qual $|c_1| = |c_3|$, e a partir de então o estado clássico mais próximo passa a estar sobre o eixo- c_3 , de forma que a distância irá decrescer juntamente com o movimento do estado. Em resumo, para qualquer distância convexa e contractiva, um dos estados clássicos mais próximos χ_ρ a um estado BD da forma $\{c_1, -c_1 c_3, c_3\}$ é $\{c_1, 0, 0\}$, para $|c_1| \geq |c_3|$ e $\{0, 0, c_3\}$, para $|c_3| \geq |c_1|$. Assim, o fenômeno de *freezing* ocorre para qualquer quantificador confiável baseado em uma distância convexa, contractiva e invariante sob transposições.

Um resultado semelhante foi encontrado por Bromley, Cianciaruso e Adesso (16)

para o congelamento da Coerência quântica presente no sistema. Neste caso foram considerados os mesmo canais Markovianos descritos na equação (2.35), bem como as medidas confiáveis de Coerência descritas anteriormente. Para estados BD, a condição

$$c_2(0) = -c_1(0)c_3(0) \quad (2.39)$$

garante que a Coerência quântica será preservada por tempo indeterminado. É importante ressaltar que por se tratar de Coerência quântica esta medida depende da base de referência escolhida. Por tanto, o fenômeno de *freezing* será observado indeterminadamente desde que a base de referência seja apropriadamente escolhida. Para o canal de *phase damping*, por exemplo, essa base corresponde aos autoestados do operador σ_1 . Como o estado incoerente mais próximo à um estado BD (M_2^3) da forma $\{c_1, -c_1c_3, c_3\}$ é um estado $\{c_1, 0, 0\}$ (16), então para qualquer medida confiável de Coerência vale

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(\rho(q)) &= D(\{(1-q)^2c_1(0), -(1-q)^2c_1(0)c_3(0), c_3(0)\}, \\ &\quad \{(1-q)^2c_1(0), 0, 0\}) = \mathcal{C}(\rho(0)), \end{aligned} \quad (2.40)$$

o que implica no congelamento da Coerência para todo instante de tempo.

Bromley, Cianciaruso e Adesso generalizaram estes resultados para estados M_3^N . (16) Primeiramente, demonstraram que para um estado de 1 q-bit, a universalidade do fenômeno de *freezing* da Coerência quântica não é possível, exceto em casos triviais onde o estado é inicialmente incoerente ou invariante sob a ação do canal escolhido. Em seguida, demonstraram que estados com $N > 2$ par apresentam *freezing* de forma universal quando a condição

$$c_2(0) = (-1)^{N/2}c_1(0)c_3(0) \quad (2.41)$$

é satisfeita, tendo em vista a equivalência entre este sistema de N q-bits e um sistema de um único q-bit de dimensão $d = 2^N$. Por outro lado, estados M_3^N de N ímpar nunca apresentarão tal fenômeno, visto que suas propriedades dinâmicas são completamente análogas as de um sistema de um único q-bit.

3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

No contexto de Informação Quântica (IQ), a RMN passou a ser utilizada a partir de 1997, após a descoberta da possibilidade de utilização de estados pseudo-puros. (44,45) Já que spins nucleares se mostram como bons representantes para q-bits e pulsos de radiofrequência (RF) uma excelente maneira de implementar transformações unitárias (46), a RMN se apresentou como um dos candidatos mais promissores para a realização de experimentos em IQ. O fato dos sistemas de RMN não serem formados por spins isolados é ainda vantajoso do ponto de vista em que permitem o estudo dos efeitos da interação com ambientes reais sobre estados quânticos de interesse. Embora não seja possível produzir estados verdadeiramente puros e emaranhados em sistemas convencionais de RMN, esta técnica continua sendo uma excelente candidata para a realização de simulações de sistemas quânticos, sendo ainda de grande valia na comprovação de princípios relativos às CQCGs, onde estados puros não são requeridos.

3.1 Fundamentos Teóricos

O fenômeno de RMN baseia-se na interação de spins nucleares com campos magnéticos que podem ter origem externa ao sistema de spins, como por exemplo a interação Zeeman nuclear entre o momento magnético do núcleo e um campo magnético constante. E campos de origem interna, como por exemplo o campo que um spin induz na posição de outro (acoplamento dipolar). (47,48)

3.1.1 Interação com Campos Magnéticos Externos

Neste trabalho será utilizada RMN dita de alto campo, onde a amostra é inserida em uma região de campo magnético constante ($\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$) da ordem de Tesla, o que implica em interação Zeeman com frequência da ordem de MHz, ou seja

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hbar\gamma B_0 I_z, \quad (3.1)$$

onde $\omega_L = \gamma B_0$ é denominado frequência de Larmor, γ é o fator giromagnético e I_z o operador de spin nuclear na direção $\hat{z}$. As autoenergias de um sistema deste tipo são então

proporcionais aos autovalores do operador I_z ,

$$E_m = -m\hbar\omega_L. \quad (3.2)$$

Assim, a presença da interação Zeeman transforma os níveis de energia nucleares de um certo spin I em $2I + 1$. A excitação destes spins nucleares entre os níveis pode ser induzida através da aplicação de campos de RF com direção perpendicular ao campo B_0 , por exemplo

$$\vec{B}_1(t) = B_1[\cos(\Omega t)\hat{x} + \sin(\Omega t)\hat{y}]. \quad (3.3)$$

Como $\vec{B}_1(t)$ apresenta dependência temporal alternada, a equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B})\psi, \quad (3.4)$$

onde $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$, só será facilmente resolvida em um referencial girante (47), onde o campo efetivo é então dado por,

$$\vec{B}_{efetivo} = \hat{z} \left(B_0 + \frac{\Omega}{\gamma} \right) + \hat{x} B_1, \quad (3.5)$$

consequentemente o hamiltoniano total do sistema é dado por

$$H = -\hbar\gamma \left[\left(B_0 + \frac{\Omega}{\gamma} \right) I_z + B_1 I_x \right]. \quad (3.6)$$

Sendo o propagador de evolução temporal dado por $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$, então apesar da baixa intensidade dos campos de RF ($B_1 \ll B_0$), se a condição de ressonância for satisfeita ($\Omega = -\gamma B_0$), apenas este campo afetará o estado do spin nuclear (no referencial girante), ou seja, $H \approx -\hbar\gamma B_1 I_x$. Assim, dado um spin nuclear em um estado inicial $\psi(0)$, a ação do campo de RF é descrita por

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\gamma B_1 I_x t} |\psi(0)\rangle. \quad (3.7)$$

Com isto, combinando-se offsets de frequência com fases arbitrárias do campo de RF, é possível generalizar este resultado e mostrar que a interação entre os spins nucleares e os campos de RF pode ser escrita em termos de operadores de rotação (48),

$$R_{\hat{n}}(\theta) = e^{-i\theta \hat{n} \cdot \vec{I}}, \quad (3.8)$$

onde $\hat{n}$ é o vetor unitário que define o eixo de rotação e $\theta = \gamma B_1 t$ o ângulo de rotação.

Como os operadores de spin respeitam a relação de comutação $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, onde o conjunto $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}$ corresponde a uma rotação cíclica do conjunto $\{I_x, I_y, I_z\}$, então vale a relação

$$e^{-i\theta \hat{A}} \hat{B} e^{i\theta \hat{A}} = \hat{B} \cos \theta + \hat{C} \sin \theta, \quad (3.9)$$

ou seja, dado um estado inicial proporcional a I_z , a aplicação de um pulso de RF de direção $\hat{x}$ pode ser escrita como

$$e^{-i\theta I_x} I_z e^{i\theta I_x} = I_z \cos \theta - I_y \sin \theta. \quad (3.10)$$

Além dos campos de RF descritos acima, também é possível aplicar campos magnéticos com dependência espacial, denominados de gradientes de campo magnético, como ilustrado na Figura 4-A e B. (48, 49) Por exemplo, dado um certo gradiente de campo com dependência ao longo do eixo-z e intensidade G_z (48),

$$\vec{B}(\vec{r}) = B_0 \hat{z} + G_z(t) z \hat{z}, \quad (3.11)$$

o hamiltoniano de interação com este campo externo é dado por

$$H(z, t) = -\hbar (\omega_0 + \gamma G_z(t) z) I_z. \quad (3.12)$$

Sendo $G_z(t)$ uma função como ilustrado na Figura 4-C. Assim, o propagador de evolução temporal corresponde a uma rotação na forma

$$U_G(z)[\tau] = R_z(\Phi_G), \quad (3.13)$$

onde $\Phi_G = -\gamma G_z z \tau$. Ou seja, de um ponto de vista clássico (vetorial), a aplicação do gradiente de campo faz com que cada conjunto de momentos magnéticos sofra uma rotação distinta, de forma que uma defasagem controlada é criada no plano transversal. Observando-se o *ensemble* de spins nucleares como um todo, spins em diferentes regiões da amostra apresentarão ganhos de fase distintos, produzindo a perda de coerência de fase, como ilustrado na Figura 4-D.

3.1.2 Interações com Campos Magnéticos Internos

Interação Escalar J

Em líquidos isotrópicos, a interação direta entre os momentos de dipolo magnético de dois núcleos possui média nula. No entanto, a nuvem eletrônica ao redor de dois núcleos vizinhos pode mediar a interação entre eles, o que é denominado acoplamento spin-spin indireto ou acoplamento-J. (46–48) Como este acoplamento depende da ligação química entre os núcleos, este tipo de interação é observada mesmo em líquidos isotrópicos, com intensidade da ordem de zero a centenas de Hz. De forma geral, o hamiltoniano da interação J entre os spins I_j e I_k é dado por

$$H_J = 2\pi \hat{I}_j \cdot J_{jk} \cdot \hat{I}_k, \quad (3.14)$$

Figura 4 – **A, B** - Linhas representando o fluxo de campo magnético em uma região sob a ação de um campo B_0 intenso ao longo da direção z e um gradiente de campo ao longo das direções x e z , respectivamente. **C** - Função que representa um pulso de gradiente de campo magnético retangular de duração τ . **D** - Representação da evolução temporal do vetor magnetização transversal em diferentes regiões ao longo do eixo- z quando um gradiente de campo na forma G_z é aplicado.

Fonte: Adaptada de LEVITT. (48)

onde J_{jk} é o tensor que descreve a dependência do acoplamento com a orientação molecular. Em líquidos isotrópicos, o intenso movimento molecular substitui este tensor por seu valor médio, o que é denominado de acoplamento escalar J ,

$$H_J^{iso} = 2\pi J_{jk} \hat{I}_j \cdot \hat{I}_k. \quad (3.15)$$

No caso heteronuclear, a forma secular deste hamiltoniano se reduz para

$$H_J^{sec} = 2\pi J_{IS} I_z S_z. \quad (3.16)$$

A Figura 5 apresenta o efeito deste acoplamento sobre os níveis de energia de um sistema de dois spins heteronucleares, regido pelo hamiltoniano Zeeman + acoplamento escalar J ,

$$H = -\hbar\omega_L^A I_z - \hbar\omega_L^B S_z + 2\pi J_{IS} I_z S_z, \quad (3.17)$$

onde $\omega_L^{A(B)}$ e $I(S)_z$ são a frequência de Larmor e o operador de spin de cada núcleo*. Observa-se que a presença do acoplamento produz o deslocamento das transições entre

* Os operador de spin se relacionam com as matrizes de Pauli pela relação $\vec{I} = \vec{\sigma}/2$.

Figura 5 – Representação esquemática da molécula de Clorofórmio marcada em Carbono-13 e dos níveis de energia decorrentes da interação deste sistema com um campo magnético estático (efeito Zeeman), bem como do deslocamento destes níveis de energia devido a presença da interação escalar J . Destaca-se ainda a associação entre cada nível de energia e a base binária de dois q-bits e os espectros obtidos via RMN.

Fonte: Adaptada de SILVA. (41)

os níveis Zeeman, de forma que é possível observar o desdobramento da linha espectral referente a cada um dos spins nucleares.

Aplicaremos este sistema para o estudo de IQ em dois q-bits, de forma que cada um dos níveis de energia será associado a um elemento da base computacional,

$$|00\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, |01\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, |10\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, |11\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (3.18)$$

e a presença de quatro transições distintas permite que estes estados possam ser manipulados através de pulsos de RF ou evolução sob as interações internas.

Interação Quadrupolar

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico existente devido à distribuição de cargas ao redor dele é denominada de interação quadrupolar. Este tipo de interação é observada para núcleos com $I > 1/2$ (situação onde o momento de quadrupólo $\vec{Q} \neq 0$) e pode alcançar intensidades de até centenas de MHz. (46–48, 50)

No caso geral, o hamiltoniano desta interação é dado por

$$H_Q = \vec{I} \cdot (e\overleftrightarrow{q}) \cdot \left[\frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \vec{I} \right], \quad (3.19)$$

onde $\overleftrightarrow{q}$ representa o tensor gradiente de campo elétrico e define a forma do gradiente de campo. É possível mostrar que sempre existe um sistema de eixos, denominado sistema de eixos principais (PAS[†]), onde este tensor é diagonal, com componentes $\{q_{xx}, q_{yy}, q_{zz}\}$.

Definindo-se a constante de acoplamento quadrupolar $\chi = e^2 q Q / \hbar$, o hamiltoniano secular[‡] para 1ª ordem de perturbação é dado por

$$H_Q^{sec} = \frac{\chi}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{\eta_Q}{2}(\sin^2 \theta \cos 2\phi) \right\} (3I_z^2 - I^2), \quad (3.20)$$

onde η_Q é o parâmetro de assimetria quadrupolar, que mede o desvio em relação a simetria axial e q é o parâmetro de anisotropia, que mede o desvio em relação ao valor isotrópico.

Neste trabalho, o sistema utilizado possui acoplamento quadrupolar fraco (~ 10 kHz), podendo ser tratado como uma perturbação à interação Zeeman, onde apenas a aproximação em 1ª ordem precisa ser considerada. Além disso, a amostra utilizada será um cristal líquido liotrópico em fase nemática. Isto significa que o sistema possui um eixo de orientação preferencial. Sendo este eixo mais longo que os outros dois (definido como eixo-z do referencial PAS), que são equivalentes entre si, é possível aproximar a simetria do sistema por uma simetria cilíndrica e, portanto, $\eta_Q = 0$ e $eq = q_{zz}$. O ângulo θ na equação (3.20) corresponde ao ângulo entre a direção de $\vec{B}_0$ e o eixo- z_{PAS} , assim, define-se (46, 48)

$$H_Q^{sec} = \hbar \omega_Q (3I_z^2 - I(I+1)\mathbb{1}), \quad (3.21)$$

onde $\omega_Q = (3 \cos^2 \theta - 1)\chi / [8I(2I-1)\hbar]$ é a frequência do acoplamento quadrupolar.

Portanto, o hamiltoniano total pode ser aproximado por $H_Z + H_Q$,

$$H = -\hbar \omega_L I_z + \hbar \omega_Q [3I_z^2 - I(I+1)\mathbb{1}]. \quad (3.22)$$

A Figura 6 apresenta uma representação esquemática do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), um cristal líquido liotrópico a base de Sódio-23 ($I = 3/2$) que ao ser colocado na presença de um campo magnético possui alto grau de orientação espacial. Desta forma, a dependência angular em θ implícita na frequência quadrupolar ω_Q passa a depender de um único valor e, conseqüentemente, o espectro observado possui linhas espectrais bem definidas e três transições podem ser observadas no espectro de RMN.

Mais detalhes sobre as amostras utilizadas neste trabalho serão apresentados na seção 4.1.

[†] Sigla da expressão em inglês *Principal Axis System*.

[‡] A parte secular do hamiltoniano, em sistemas de RMN, corresponde aos termos que comutam com o hamiltoniano Zeeman do sistema (H_Z) e, conseqüentemente, contribuem para os níveis de energia do sistema, bem como alteram o espectro observado. Os demais termos, apesar de não afetarem diretamente os níveis de energia, induzem transições entre eles contribuindo, portanto, para os mecanismos de relaxação do sistema.

Figura 6 – Representação esquemática do cristal líquido SDS e dos níveis de energia Zeeman, bem como o deslocamento destes níveis devido à interação quadrupolar. Destaca-se ainda a associação entre cada nível de energia e a base binária de dois q-bits e o espectro característico do sistema obtido via RMN.

Fonte: Adaptada de SILVA. (41)

3.2 Operador Densidade e os Observáveis de RMN

A amostra de RMN é formada por um *ensemble* de momentos magnéticos nucleares, ou seja, uma mistura estatística dos microestados da amostra. Portanto, como mencionado no capítulo 2, o sinal detectado (magnetização) corresponde a uma média sobre este conjunto, o que torna interessante a utilização do formalismo de operador densidade. (13) De acordo com a equação (2.3), a magnetização do sistema é dada por

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{I} \rangle = \sum_i q_i \langle \psi_i | \mathbf{I} | \psi_i \rangle, \quad (3.23)$$

ou seja,

$$\mathbf{M} \propto \text{Tr}\{\rho \mathbf{I}\}. \quad (3.24)$$

Em termos matriciais, observa-se que os elementos diagonais correspondem à probabilidade de se encontrar um certo estado do spin nuclear, o que é denominado de *população*. Logo, por definição, a soma das populações de uma matriz densidade é sempre igual a 1, ou seja, sempre há uma probabilidade de encontrar o spin em algum dos estados possíveis do sistema. Já os elementos fora da diagonal estão relacionados à existência de superposição de estados, o que é denominado de *coerência*. Assim, dado um sistema de spins 1/2 não-interagentes, a matriz densidade é dada por

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

e os seus elementos podem ser classificados de acordo com a diferença entre os momentos angulares-z de dois estados conectados, ou seja, a ordem de coerência p do elemento

$\rho_{rs} = \langle r | \rho | s \rangle$ é dada por

$$p = q_r - q_s \quad (3.26)$$

onde $I_z |i\rangle = q_i |i\rangle$. Logo, um elemento de matriz deste sistema terá ordem de coerência -1 , 0 ou 1 , onde 0 é a ordem de coerência atribuída as populações.

Fisicamente, a existência de coerência de ordem ± 1 em sistemas de RMN de um spin isolado, indica a existência de magnetização no plano transversal a $\vec{B}_0$, ou seja, a existência de superposição de autoestados de I_z .

No equilíbrio térmico, o operador densidade de um sistema é função de seu Hamiltoniano e função de partição $Z = \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{H}{k_B T}} \right\}$ (46),

$$\rho_0 = \frac{e^{-\frac{H}{k_B T}}}{Z}. \quad (3.27)$$

Neste caso, as populações satisfazem a distribuição de Boltzmann e não há coerências.

No caso de um ensemble constituído de uma única espécie nuclear I , na aproximação de altas temperaturas ($k_B T \gg \hbar \omega_L$), é possível mostrar que a equação (3.27) se reduz a

$$\rho_0 = \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \left(\frac{\epsilon}{2I+1} \right) I_z, \quad (3.28)$$

onde $\mathbb{1}$ é a matriz identidade e $\epsilon = \hbar \omega_L / k_B T$.

É importante ressaltar que, sendo proporcional ao operador identidade, o primeiro termo da equação (3.28) não é sensível à aplicação de operações unitárias, como os pulsos de RF (rotações descritas pela equação (3.8)) e por isso não contribui na preparação de estados quânticos, como será discutido nas seções que se seguem. Por esta razão, qualquer operador densidade pode ser escrito na forma geral

$$\rho = \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon \Delta \rho, \quad (3.29)$$

onde o termo $\Delta \rho$ é denominado matriz de desvio e possui traço nulo.

Na prática, os campos magnéticos em espectrômetros de RMN são gerados a partir de um magneto principal, responsável pela aplicação do campo estático B_0 . No caso de experimentos de alta resolução (alto campo) são utilizados eletromagnetos onde campos magnéticos de até algumas dezenas de Tesla são produzidos a partir da circulação de uma corrente da ordem de centenas de Ampères em uma espira supercondutora. Um conjunto adicional de bobinas (bobinas de *shimming*) é utilizado para garantir uma melhor homogeneidade de campo. A sonda, onde a amostra de RMN é introduzida, possui as bobinas responsáveis por irradiar a amostra com os campos de RF e, em seguida, detectar o sinal emitido por ela. As direções axiais destas bobinas estão localizadas no plano transversal ao campo B_0 , de forma que o sinal detectado será proporcional aos operadores $I_{+\{-\}} = I_x + \{-\} i I_y$, dependendo da escolha da fase de detecção.

Figura 7 – Esquema da relação entre as populações de dois estados $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ de um sistema de um spin não-interagente com a direção da magnetização longitudinal em relação ao campo B_0 .

Fonte: Adaptada de LEVITT. (48)

Supondo que a bobina de RF esteja localizada ao longo do eixo- x , então matematicamente, a magnetização média nesta direção é proporcional ao operador I_x , de forma que

$$\begin{aligned}
 M_x &\sim \langle I_x \rangle \\
 &= \text{Tr}\{\rho I_x\} \\
 &= \left(\frac{1}{2I + 1} \right) \text{Tr}\{\mathbb{1} I_x\} + \epsilon \text{Tr}\{\Delta\rho I_x\} \\
 &= \epsilon \text{Tr}\{\Delta\rho I_x\},
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

portanto, sendo proporcional ao operador identidade, o primeiro termo da equação (3.28) também não contribui para a magnetização (sinal de RMN).

Fisicamente, a magnetização observada corresponde, então, à diferença de população entre os estados do sistema e é matematicamente descrita pela matriz de desvio $\Delta\rho$. A Figura 7 indica as possibilidades de magnetização longitudinal paralela ou anti-paralela ao campo principal B_0 e destaca-se a diferença de população entre os níveis de energia $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$.

3.3 Formalismo de Operadores Produto

Como apresentado anteriormente, os sistemas de RMN (de spins isolados ou interagentes), bem como a aplicação de rotações unitárias (pulsos de RF), podem ser descritos em termos de operadores de spin $\mathbf{I} = \{I_x, I_y, I_z\}$. O formalismo de operador produto pode ser aplicado à sistemas de spins acoplados e auxiliar na compreensão dos efeitos dos acoplamentos spin-spin, oferecendo uma ferramenta que permite calcular a

Tabela 2 – Base de operadores para um sistema de dois spins 1/2 acoplados e suas respectivas nomenclaturas no formalismo de operadores produto.

Descrição	Operador
Identidade	$\frac{1}{4}\mathbb{1}_{4\times 4}$
Magnetização longitudinal para o 1º spin	I_{1z}
Magnetização transversal em fase para o 1º spin	I_{1x}, I_{1y}
Magnetização longitudinal para o 2º spin	I_{2z}
Magnetização transversal em fase para o 2º spin	I_{2x}, I_{2y}
Magnetização transversal anti-fase para o 1º spin	$2I_{1x}I_{2z}, 2I_{1y}I_{2z}$
Magnetização transversal anti-fase para o 2º spin	$2I_{1z}I_{2x}, 2I_{1z}I_{2y}$
Coerência de duplo quantum	$2I_{1x}I_{2x}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}$
População de não-equilíbrio	$2I_{1z}I_{2z}$

Fonte: Adaptada de KEELER. (52)

dinâmica de sistemas de spins acoplados através de argumentos geométricos e cálculos matemáticos simples. Nesta seção, abordaremos este formalismo para sistemas de spin 1/2 fracamente acoplados. Este tipo de abordagem pode ser estendido para spins de ordem superior, no entanto cálculos mais complexos são introduzidos. (51) Já sistemas envolvendo acoplamentos fortes, em geral, apresentam evoluções mais complicadas que necessitam de análise computacional e aproximações numéricas. (51)

A partir de um sistema de um spin 1/2 isolado, cuja base que expande o sistema é dada pelo conjunto de quatro operadores: $\frac{1}{2}\{\mathbb{1}_x, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ [§], é possível construir uma base que descreve um sistema de N spins a partir do produto direto entre estes operadores. Ou seja, um sistema de dois spins acoplados pode ser descrito por um conjunto de 16 operadores, como descrito na Tabela 2. (52) Matricialmente estes termos são dados por,

- Magnetização Longitudinal

$$I_{1z} = I_{1z} \otimes \mathbb{1}_{2\times 2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, I_{2z} = \mathbb{1}_{2\times 2} \otimes I_{2z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

- População de não-equilíbrio

$$2I_{1z}I_{2z} = I_{1z} \otimes I_{2z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

[§] Vale ressaltar que os operadores de spin são proporcionais as matrizes de Pauli, tal que $I_i = \frac{1}{2}\sigma_i$.

- Magnetização Transversal (coerência de *single-quantum*)

Em fase

$$I_{1x} = I_{1x} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{1y} = I_{1y} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

$$I_{2x} = \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes I_{2x} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{2y} = \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes I_{2y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

Anti-fase

$$I_{1x}I_{2z} = I_{1x} \otimes I_{2z} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{1y}I_{2z} = I_{1y} \otimes I_{2z} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

$$I_{1z}I_{2x} = I_{1z} \otimes I_{2x} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{1z}I_{2y} = I_{1z} \otimes I_{2y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

- Coerências de *multi-quantum*

$$I_{1x}I_{2x} = I_{1x} \otimes I_{2x} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{1y}I_{2y} = I_{1y} \otimes I_{2y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$I_{1x}I_{2y} = I_{1x} \otimes I_{2y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_{1y}I_{2x} = I_{1y} \otimes I_{2x} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

A Figura 8 apresenta a relação entre a nomenclatura dos operadores de multi-quantum e as respectivas transições entre os níveis de energia nucleares do sistema. É fácil compreender a nomenclatura utilizada quando os operadores relacionados a cima são escritos em termos dos operadores de levantamento e abaixamento, a saber

$$I_+ = I_x + iI_y \quad \text{e} \quad I_- = I_x - iI_y, \quad (3.39)$$

onde I_+ possui ordem de coerência +1 e I_- ordem de coerência -1. Assim, dado que

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad \text{e} \quad I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-), \quad (3.40)$$

Figura 8 – Esquema das transições possíveis entre os níveis de energia nucleares e sua associação com a nomenclatura de operadores de multi-quantum.

Fonte: Elaborada pela autora.

um operador do tipo $I_{1x}I_{2x}$ é dado por

$$2I_{1x}I_{2x} = \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2+} + I_{1-}I_{2-}) + \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}), \quad (3.41)$$

logo, o primeiro e o segundo termo correspondem a coerências de duplo quantum, e o terceiro e quarto termos a coerências de zero quantum. Por esta razão, denominaremos termos desta forma como operadores de multiquantum (neste exemplo, correspondendo a zero + duplo quantum).

Considerando-se um sistema de dois spins nucleares sujeitos a interação escalar J , ou seja, ao hamiltoniano da equação (3.17), a evolução do sistema será dada por

$$\rho(t) = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt} \quad (3.42)$$

$$= e^{-i\theta_A I_{1z}} e^{-i\theta_B I_{2z}} e^{i\theta_J I_{1z} I_{2z}} \rho(0) e^{-i\theta_J I_{1z} I_{2z}} e^{i\theta_B I_{2z}} e^{i\theta_A I_{1z}}, \quad (3.43)$$

já que os operadores $\{I_{1z}, I_{2z}, I_{1z}I_{2z}\}$ comutam entre si e, portanto, vale a relação $e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{B}}e^{\hat{A}}$. Consequentemente, as rotações podem ser aplicadas em qualquer ordem. Aqui, identifica-se $\theta_{A\{B\}} = \hbar\omega_L^{A\{B\}}t$ e $\theta_J = 2\pi\hbar Jt$.

Figura 9 – Esquema gráfico para a determinação do efeito da transformação de um operador qualquer sob o efeito do acoplamento escalar J, que é descrito pelo operador $I_{1z}I_{2z}$.

Fonte: Adaptada de KEELER. (52)

Assim, de forma similar à relação da equação (3.9) obtida para operações de rotação, a evolução temporal sob a ação da interação escalar J obedece a relação,

$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} I_{2z}} \cos(\pi J \tau) I_{1x} + \sin(\pi J \tau) 2I_{1y} I_{2z}, \quad (3.44)$$

ou seja, neste caso, a ação do acoplamento escalar J transforma o operador inicial em duas componentes, uma dada pelo operador inicial multiplicada por cosseno e outra dada por um operador produto multiplicada pelo seno. Ou ainda,

$$2I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} I_{2z}} \cos(\pi J \tau) 2I_{1y} I_{2z} + \sin(\pi J \tau) I_{1x}. \quad (3.45)$$

Portanto, permitindo que um sistema evolua sob a ação da interação J é possível criar termos de multi-quantum, como os de interesse para a preparação de estados Bell diagonais. A Figura 9 apresenta um esquema de rotação cíclica do conjunto de operadores para a determinação destas transformações para quaisquer conjuntos de operadores sob a ação do acoplamento escalar J.

A Figura 10 apresenta a forma dos espectros para este tipo de sistema, quando a magnetização detectada origina-se de termos em fase e anti-fase. Em **A**, o estado inicial antes da aquisição é descrito pelo operador I_x , portanto, durante a aquisição a evolução do sistema é dada de acordo com a equação (3.44), assim, o sinal detectável (operador I_x) será proporcional à função cosseno, cuja transformada de Fourier fornecerá o espectro em fase mostrado na figura. Em **B**, o estado antes da aquisição corresponde ao operador $I_y S_z$, logo, de acordo com a equação (3.45), o sinal detectável será proporcional à função seno e, consequentemente, o espectro observado apresentará dois picos em anti-fase.

É interessante destacar que a transformação provocada pela ação da interação J pode ser refocalizada através da aplicação de uma sequência de *spin echo*[¶] ($\pi/2 - \pi$).

[¶] Proposta inicialmente por Erwin Hanh, na forma $\pi/2 - \pi/2$, onde foi observado o surgimento de um eco da magnetização após um certo período de relaxação. Sugerindo que, de alguma maneira, a sequência produzia a recuperação da coerência de fase entre os spins nucleares. (47)

Figura 10 – Exemplo da forma dos espectros de RMN para um sistema de dois spins acoplados via acoplamento J , quando a magnetização é adquirida a partir de termos em fase e anti-fase.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.1 Seleção de Coerência

Na preparação de estados iniciais para estudos de IQ é interessante manipular a matriz densidade de um sistema de forma a selecionar certas ordens de coerência e suprimir outras. A maneira tradicionalmente utilizada para realização de seleção de coerência é o método de ciclagem de fase. Este método baseia-se na repetição de um mesmo experimento várias vezes combinando-se as fases dos pulsos da sequência com a fase do receptor de forma a selecionar a ordem (ou as ordens) de coerência desejada e eliminar as demais.

A Figura 11 ilustra esta idéia. Supondo um sistema inicialmente com magnetização no estado de equilíbrio, I_z , e que, no primeiro caso, um pulso $\pi/2$ é aplicado com fase: $\{x, y, -x, -y\}$ em cada uma das quatro repetições do experimento. A fase do receptor é variada seguindo a mesma ordem, ou seja $\{x, y, -x, -y\}$. Assim, como a diferença de fase entre pulso e receptor é sempre a mesma em todas as repetições, o espectro obtido apresentará a mesma forma de linha em todos os casos e, portanto, o resultado obtido é a soma do sinal. No entanto, no segundo caso, a fase do pulso é mantida em x e a fase do receptor varia como anteriormente. Observa-se, então, uma mudança na forma de linha de maneira que o sinal resultante se anula.

A construção de uma sequência de ciclagem de fase baseia-se nas seguintes regras

Figura 11 – Funcionamento de um processo de ciclagem de fase. No primeiro caso a fase do receptor (indicado pelo ponto ao longo de um dos eixos) varia juntamente com a fase de um pulso $\pi/2$ aplicado a magnetização de equilíbrio I_z . Assim, a diferença de fase entre pulso e receptor é sempre a mesma (90°), de forma que o resultado é a soma de quatro sinais idênticos. No segundo caso, a fase do pulso é mantida constante e a fase do receptor varia, de forma que o sinal resultante se anula.

Fonte: Adaptada de KEELER. (52)

gerais (52):

- Evoluções livres não alteram a ordem de coerência do sistema.
- Em geral, pulsos de RF alteram a ordem de coerência. Sendo que um pulso de $\pi/2$ sobre a magnetização de equilíbrio cria apenas quantidades iguais de $p = \pm 1$. E pulsos de π alteram o sinal da ordem de coerência.
- Se a fase de um pulso que causa uma mudança na ordem de coerência de Δp é alterada de ϕ , então a coerência adquirirá uma fase $-\Delta p \phi$.
- Apenas a ordem de coerência $p = -1$ é observável.

Aplicando-se estas regras é fácil construir a sequência de ciclagem de fase de forma a selecionar a ordem de coerência desejada. Por exemplo, supondo que deseja-se sair de

Figura 12 – Sequência de pulsos para a observação de duplo quanta e o seu respectivo caminho de transferência de coerência, para uma escolha apropriada de ciclagem de fase.

Fonte: Adaptada de KEELER. (52)

Tabela 3 – Determinação da fase do receptor em um processo de ciclagem de fase.

Passo	Fase do pulso	Mudança na fase da coerência ($-\Delta p \phi$)	Fase do receptor
1	0	0	0
2	90	270	270
3	180	540	180
4	270	810	90

Fonte: Adaptada de KEELER. (52)

$p = +2$ para $p = -1$, então a ordem da transferência corresponde à $\Delta p = [-1 - (2)] = -3$. Se o pulso responsável por esta transferência variar em 4 passos: $\{x, y, -x, -y\}$ que correspondem à $\{0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ\}$, então considerando que a coerência adquirirá uma fase $-\Delta p \phi = -(-3)\phi = 3\phi$, então a fase do receptor deverá ser implementada de acordo com a Tabela 3.

A Figura 12 apresenta um exemplo de ciclagem de fase para uma sequência de observação de duplo quantum. Os primeiros 3 pulsos são aplicados de forma a obter uma transformação com variação total de $\Delta p = \pm 2$, ou seja, partindo-se do estado de equilíbrio cria-se elementos de duplo quantum. É possível, então, variar a fase dos três pulsos em um ciclo de 4 passos: $\{x, y, -x, -y\}$ com o receptor variando em $\{x, -x, x, -x\}$. É possível ainda incluir o último pulso no ciclo $\{x, y, -x, -y\}$, variando-se a fase do receptor para $\{x, -y, -x, y\}$, no entanto, como apenas $p = -1$ é observável, este ciclo pode ser dispensado.

3.4 RMN e o Processamento de Informação Quântica

3.4.1 Preparação de Estados Quânticos

Como o segundo termo da equação (3.28) é proporcional ao operador I_z , ou seja, um estado misto, então não é possível produzir estados puros em sistemas de RMN empregando-se apenas pulsos de RF. No entanto, a partir da aplicação de operações não-unitárias ou da realização de médias sobre diferentes estados mistos é possível transformar a matriz de desvio em um estado efetivamente puro, o que é denominado de *Estado Puro Efetivo* ou *Pseudo-Puro*. (44, 45)

Neste trabalho foram empregadas duas técnicas para a produção deste tipo de estado (mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice A) (46, 49):

1. Média Temporal

Neste caso, um conjunto de N estados mistos é criado a partir de operações unitárias (em N experimentos diferentes). O estado pseudo-puro desejado corresponderá a soma dos N resultados. Matematicamente,

$$\begin{aligned}\bar{\rho} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i^\dagger(t) \rho_0 U_i(t) \\ &= \frac{1}{N} \left[\left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon \sum_{i=1}^N U_i^\dagger(t) \Delta \rho_0 U_i(t) \right] \\ &= \frac{1}{N} \left[\left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon \Delta \rho_{pps} \right],\end{aligned}\tag{3.46}$$

onde $\Delta \rho_{pps}$ é a matriz de desvio do estado pseudo-puro desejado.

As operações U_i podem ser definidas diretamente através de sequências de pulsos de RF (como ilustrado no exemplo do Apêndice A) ou a partir de sequências de pulsos numericamente otimizadas. Neste trabalho foi utilizado o método conhecido como SMP^{||}. (49, 53–55) Detalhes sobre este método podem ser encontrados no Apêndice B.

2. Média Espacial

Neste caso, a aplicação de pulsos de RF é combinada com gradientes de campo magnético. (46) Desta forma, o gradiente de campo age como se o sistema estivesse espacialmente dividido em vários *sub-ensembles* que irão adquirir evoluções distintas pela ação do gradiente de campo, como ilustrado na Figura 4-D.

^{||} Sigla da expressão em inglês *Strong Modulated Pulses* (Pulsos Fortemente Modulados).

Assim, é possível manipular as populações da matriz densidade (através da aplicação de pulsos de RF) e eliminar os termos fora da diagonal através da criação de decoerência no plano transversal aplicando-se o gradiente de campo por um tempo suficientemente longo. Ou seja,

$$\begin{aligned}
 \bar{\rho} &= \int U^\dagger(z, t) \rho_0 U(z, t) dz \\
 &= \int [U_G(z)[\tau] U^\dagger(t)] \rho_0 [U(t) U_G(z)[\tau]] dz \\
 &= \int \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon [U_G(z)[\tau] U^\dagger(t)] \Delta \rho_0 [U(t) U_G(z)[\tau]] dz \\
 &= \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon \Delta \rho_{pps},
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

onde $U(z, t) = U(t) U_G(z)[\tau]$, sendo $U(t)$ uma operação que pode envolver evoluções temporais e pulsos de RF e $U_G(z)[\tau]$ a evolução sob a ação do gradiente de campo magnético (como definido na equação (3.13)). A integral sob a variável z indica que cada região da amostra, ao longo do eixo- z , estará sujeita a uma evolução distinta e que o estado obtido corresponde a média sobre estes *subensembles*. A partir da equação (3.47), fica claro que a grande vantagem deste método em relação ao método de média temporal é que o estado alvo é obtido após uma única aplicação da sequência de pulsos. Um exemplo de aplicação deste método é apresentado no Apêndice A.

3.4.2 Tomografia de Estado Quântico

A matriz densidade de um sistema contém toda a informação sobre este sistema. Assim, no estudo de informação quântica, a extração da informação contida neste operador é de fundamental importância. O processo de tomografia de estado quântico consiste na completa reconstrução (observação) da matriz densidade. Assim, considerando-se um sistema de dois q-bits (dois spins 1/2 heteronucleares acoplados), cuja matriz de desvio, na forma geral, é dada por

$$\Delta \rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{41} & \rho_{42} & \rho_{43} & \rho_{44} \end{bmatrix}, \tag{3.48}$$

se o sinal é detectado escolhendo-se fase +, então a magnetização observada para o primeiro q-bit será

$$\begin{aligned}
 M_{1+} &\propto \text{Tr}\{\Delta\rho(I_+ \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2})\} \\
 &= \text{Tr}\left\{ \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13} & \rho_{23} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14} & \rho_{24} & \rho_{34} & \rho_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= \rho_{13} + \rho_{24}.
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

E para o segundo q-bit,

$$\begin{aligned}
 M_{2+} &\propto \text{Tr}\{\Delta\rho(\mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes I_+)\} \\
 &= \text{Tr}\left\{ \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13} & \rho_{23} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14} & \rho_{24} & \rho_{34} & \rho_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \\
 &= \rho_{12} + \rho_{34}.
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

Ou seja, a intensidade do sinal obtido a partir da aquisição do espectro de RMN para o primeiro spin, correspondente a magnetização M_{1+} , fornece uma equação (3.49) associada aos elementos de matriz ρ_{13} e ρ_{24} . Assim, para este tipo de sistema, apenas os elementos ρ_{12} , ρ_{13} , ρ_{24} , ρ_{34} (elementos de *single-quantum*) são observáveis diretos de RMN, também chamados de Posições de Leitura.

No entanto, para se obter toda a informação contida em um sistema faz-se necessário determinar toda a matriz de desvio. Assim, o método de tomografia de estado quântico (TEQ) consiste em aplicar transformações unitárias (pulsos de RF) de forma que os elementos das demais posições (outras ordens de coerência) sejam transferidos para as posições de leitura (9). Desta maneira, os espectros obtidos após cada rotação fornecem novas equações envolvendo outros elementos da matriz de desvio.

A Figura 13 apresenta um esquema do método de tomografia empregado em sistemas de spin 1/2. Como proposto na Ref. (56), um conjunto de quatro rotações é aplicado (cada um em um experimento distinto), onde I representa o operador identidade (ou seja, nenhuma rotação é aplicada) e $\{X, Y\}$ representam pulsos $\pi/2$ com fase $\{X, Y\}$ aplicados no primeiro spin quando em azul e no segundo quando em vermelho. Além dos quatro espectros obtidos a partir deste procedimento, faz-se necessária a aquisição de um

Figura 13 – Representação esquemática da técnica de tomografia de estado quântico para um sistema de dois spins 1/2 acoplados via acoplamento escalar J . Os gráficos em barra no centro da figura representam as partes real e imaginária da matriz de desvio reconstruída. Ao redor são apresentados os espectros obtidos após a aplicação das rotações em destaque. O símbolo I representa o operador identidade (ou seja, nenhuma rotação é aplicada) e $\{X, Y\}$ representam as fases dos pulsos $\pi/2$. Em azul{vermelho} estão as fases dos pulsos a serem aplicados no primeiro{segundo} q-bit. Os espectros em azul (lado esquerdo da figura) indicam que a aquisição ocorreu no primeiro e em vermelho (lado direito) no segundo q-bit.

Fonte: Elaborada pela autora.

espectro de equilíbrio para normalização. A partir da magnitude de cada linha espectral, um conjunto de equações será obtido (equações similares a equação (3.49)). A resolução deste sistema de equações fornecerá a matriz de desvio desejada. (57) Um conjunto maior de equações pode ser obtido através da aplicação de um conjunto extra de rotações. Neste caso, obtém-se equações redundantes, mas que podem ser importantes para aumentar a fidelidade na preparação do estado desejado. O Apêndice C apresenta mais detalhes sobre este método mais robusto.

A escolha do conjunto de operações unitárias utilizadas no método de TEQ depende do sistema de RMN utilizado, já que a aplicação das transformações na matriz densidade depende das restrições impostas pelo hamiltoniano do sistema. Além disso, fatores como o tempo de decoerência do sistema também devem ser considerados.

Para o caso de um sistema de spin $\geq 3/2$ desacoplado, o método mais eficiente de reconstrução do operador densidade foi proposto por Teles e colaboradores. (49, 58, 59) Neste caso, o método de seleção de coerências é aplicado de forma que, para cada etapa

Figura 14 – Representação esquemática da técnica de tomografia de estado quântico para um sistema de spins $3/2$. À esquerda gráficos em barras representam as partes real e imaginária da matriz de desvio reconstruída neste exemplo. No centro, apresenta-se os espectros obtidos após a realização do processo de média temporal para cada ordem de coerência, bem como o espectro de equilíbrio utilizado para normalização. À direita destaca-se os elementos de uma matriz densidade geral e suas relações com as ordens de coerência para este sistema.

Fonte: Adaptada de SILVA. (41)

do método, o sinal de RMN passa a ser proporcional à uma ordem de coerência específica. Ou seja, em cada etapa uma ordem de coerência (Δp) específica é selecionada através da combinação de rotações com o processo de média temporal e a matriz densidade é reconstruída em etapas definidas pela ordem de coerência.

A Figura 14 apresenta um exemplo da aplicação deste método de TEQ para um sistema de spins $3/2$. Neste caso, o processo é dividido em 5 etapas, onde obtém-se espectros associados a cada uma das 4 ordens de coerência $p = \{0, 1, 2, 3\}$ e um espectro da situação de equilíbrio para normalização. Os detalhes teóricos acerca deste método podem ser encontrados no Apêndice C e mais detalhes nas Refs. (49, 57, 58)

Método de Medida Direta

Apesar da completa reconstrução de uma matriz densidade fornecer toda a infor-

mação possível sobre um sistema quântico, algumas vezes só parte desta informação é de interesse. Além disso, em casos onde $N > 2$ q-bits, a implementação do método de TEQ pode se tornar experimentalmente dispendiosa.

No estudo de CQCGs em estados M_3^N , a informação de interesse (para se quantificar discórdia ou Coerência quântica) está toda contida nos elementos da matriz de correlação. Como demonstrado na Ref. (42)**, estes elementos são proporcionais a operadores de multi-quantum (por exemplo, $c_1 = \text{Tr}\{(\sigma_1 \otimes \sigma_1)\rho\}$, onde $\sigma_1 \otimes \sigma_1 \propto I_{1x}I_{2x}$). Assim, a observação direta destes elementos depende da transformação de elementos de multi-quantum em single-quantum, já que a magnetização observável de RMN (proporcional a intensidade do sinal adquirido) é dada por $M_\phi \sim \text{Tr}\{\rho(I_\phi \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2})\}$ (equação (3.31)), onde ϕ é a fase de detecção. Matematicamente, dado um estado na forma da equação (2.22), então vale

$$c_i = \text{Tr}\{(\sigma_i \otimes \sigma_i)\rho\} = \text{Tr}\{(\sigma_i \otimes \mathbb{1})\xi_i\}, \quad (3.51)$$

$$= 2\text{Tr}\{(I_i \otimes \mathbb{1})\xi_i\} \sim M_i, \quad (3.52)$$

onde $\xi_i = U_i \rho U_i^\dagger$ corresponde à matriz densidade transformada pela aplicação do operador $U_i = \text{CNOT}_{A \rightarrow B} R_{\phi_i}(\theta_i)$, para $R_{\phi_i}(\theta_i) = R_{\phi_i}^A(\theta_i) \otimes R_{\phi_i}^B(\theta_i)$, sendo $R_{\phi_i}^{A\{B\}}(\theta_i)$ uma rotação como a descrita pela equação (3.8). Para os elementos diagonais da matriz de correlação, as fases e ângulos de rotação estão apresentados na Tabela 4. $\text{CNOT}_{A \rightarrow B}$ representa a porta lógica CNOT quando o primeiro q-bit (A) funciona como controle. A sequência de pulsos para a implementação experimental deste método é apresentado na Figura 15, onde destaca-se a sequência utilizada para a implementação da porta lógica $\text{CNOT}_{A \rightarrow B}$. É importante destacar que a presença da porta CNOT permite que os espectros detectados estejam em fase.

Tabela 4 – Ângulos e fases para os pulsos de rotação no método de medida direta dos elementos da matriz de correlação.

i	θ_i	ϕ_i
1	0	x
2	$\pi/2$	z
3	$\pi/2$	y

Fonte: SILVA. (42)

Estes resultados podem ser generalizados para quaisquer sistemas de N q-bits. Nos casos de interesse (elementos da matriz de correlação proporcionais à $\sigma_i^{\otimes N}$, $i = \{1,2,3\}$), basta que pulsos $\pi/2$ sejam aplicados com fase apropriada de forma a criar termos de *single-quantum* ($\sigma_i \otimes \sigma_z^{\otimes(N-1)}$, $i = \{1,2\}$). No entanto, os espectros detectados neste caso estarão na forma anti-fase.

** Mais detalhes na Ref. (41).

Figura 15 – Representação esquemática da sequência de pulsos para medição de coerências de zero e duplo quantum através de medidas locais. As barras vermelhas vazadas representam pulsos de ângulo θ e fase ϕ que dependem dos índices $i, j = 1, 2, 3$, de forma que $\phi_1 = x$, $\phi_2 = z$ e $\phi_3 = y$ e os ângulos de rotação θ estão descritos na Tabela 4. As barras azuis cheias representam pulsos $\pi/2$ com a respectiva fase indicada na figura, o conjunto delas compõem a porta lógica CNOT.

Fonte: Adaptada de SILVA. (41)

3.5 Descrição dos Processos de Relaxação via Operações Quânticas

Em RMN, os spins estão imersos em um banho de campos magnéticos oscilantes e aleatórios oriundos dos campos individuais gerados pelos outros spins da rede. A característica aleatória destes campos se deve ao movimento molecular (agitação térmica). Assim, cada spin da rede está sujeito a campos ligeiramente distintos de forma que $\vec{B}_{efetivo} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{local}$. Aplicando-se uma aproximação semi-clássica, é possível entender que o estabelecimento da situação de equilíbrio, onde a distribuição de populações é descrita pela distribuição de Boltzmann, se deve a presença destes campos locais. Se o sistema for retirado da situação de equilíbrio, o retorno à esta situação pode ser descrito por dois efeitos distintos, mas que ocorrem simultaneamente (46–48,52):

- Relaxação Transversal:

A presença de campos locais oscilantes com componentes na direção- z , ou seja, paralelas ao campo B_0 , induz a perda de coerência de fase no plano transversal. Desta forma, a magnetização transversal (média sobre as componentes transversais de cada microestado) irá desaparecer com o tempo. Por ocorrer devido a variação dos campos no sítio de cada spin ocasionada pela presença dos outros spin, denomina-se este processo de relaxação spin-spin.

- Relaxação Longitudinal:

Se estes campos locais resultarem em componentes transversais com frequência próxima a frequência de Larmor, este campo local atuará induzindo transições entre os estados $+z$ e $-z$ do sistema. Devido a presença do campo B_0 , o estado de população anti-paralela ao campo ($-z$) possui maior energia e, portanto, o fluxo de energia de $-z$ para $+z$ (dissipação de energia do sistema para a rede) é mais favorável que o processo inverso (dissipação da rede para o spin). Consequentemente, a componente longitudinal da magnetização tende a retornar ao seu valor de equilíbrio. Por esta razão, este processo é conhecido como relaxação spin-rede.

A partir de argumentos fenomenológicos (envolvendo as populações e taxas de transição entre os níveis de energia do sistema), é possível deduzir as equações de Bloch (47),

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = -\frac{M_\alpha}{T_2} \longrightarrow M_\alpha = M_0 e^{-t/T_2} \quad (3.53)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_0 - M_z}{T_1} \longrightarrow M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}), \quad (3.54)$$

onde $M_\alpha = M_x, M_y$, M_0 é a magnetização do equilíbrio térmico e T_2 e T_1 são os tempos característicos das relaxações transversal e longitudinal, respectivamente.

Esta descrição é válida para um sistema de spins não-interagentes, podendo ser estendida para algumas situações de spins interagentes a partir das equações de Solomon (52). No entanto, em casos mais complexos, esta análise fenomenológica não é suficiente. Um formalismo bastante robusto utilizado nestes casos é o Formalismo de Redfield. Nos casos de acoplamento sistema-rede fraco e no regime de altas temperaturas, Soares-Pinto, D.O. e colaboradores (40) mostraram que a utilização do formalismo de operações quânticas (operadores de Kraus) é completamente equivalente.

Assim, o processo de relaxação transversal que ocorre na maioria dos sistemas de RMN pode ser associado ao canal *phase-flip*, como descrito pela equação (2.35) para $k = 3$. No contexto de RMN, este canal é denominado de canal de atenuação de fase^{††} (PD). Neste caso, a taxa de decoerência é definida como $\gamma = 1/T_2$.

A descrição matemática do processo de relaxação longitudinal é feita através do canal de atenuação de amplitude generalizada^{‡‡} (GAD) (9), definido como

$$K_0 = \sqrt{p} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\gamma} \end{bmatrix}, K_1 = \sqrt{p} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\gamma} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

$$K_2 = \sqrt{1-p} \begin{bmatrix} \sqrt{1-\gamma} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, K_3 = \sqrt{1-p} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{\gamma} & 0 \end{bmatrix}.$$

^{††} Termo traduzido do inglês *Phase Damping Channel*.

^{‡‡} Termo traduzido do inglês *Generalized Amplitude Damping Channel*.

onde $\gamma = 1 - e^{-t/T_1}$, T_1 é o tempo característico de relaxação deste processo e $p \approx (1 - \alpha)/2$ para $\alpha = \hbar\omega_L/k_B T$.

Neste trabalho, a descrição da relaxação utilizando-se este formalismo será estendida para sistemas de até 4 q-bits (4 spins heteronucleares $S = 1/2$ interagindo via acoplamento escalar J), através da generalização da equação (2.34).

No caso em que associamos um sistema de dois q-bits à um sistema quadrupolar (onde o sistema é representado por um único spin nuclear), a aplicação do canal de atenuação de fase agindo localmente em cada q-bit não é capaz de reproduzir os efeitos da perda de coerência de fase. Por esta razão, definiu-se o canal global de atenuação de fase (GPD) (60),

$$K_0 = \sqrt{1 - \lambda} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad K_1 = \sqrt{\lambda} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

para o qual $\lambda = \frac{1}{2}(1 + e^{-t/\tau_D})$. A constante τ_D depende das constantes C e J_0 definidas pelo processo de relaxação do sistema. (47) Para os objetivos deste trabalho, nos preocuparemos apenas em determinar a constante de decaimento τ_D . Apesar do canal GAD também possuir efeito local, ao aplicá-lo na forma generalizada para 2 q-bits (equação (2.34)), este continua descrevendo bem os resultados obtidos experimentalmente. Por esta razão, não se fez necessário a definição de um canal global de atenuação de amplitude generalizada.

Como mencionado anteriormente, o foco deste trabalho será em estados M_N^3 , que são estados que apresentam a forma X. Aplicando-se os operadores de Kraus associados ao GPD observa-se que este não afeta os elementos não nulos deste tipo de estado. Esta observação será importante para a observação do efeito do canal GAD de forma independente, como será apresentado na seção 4.2.2 dos resultados experimentais.

3.6 Considerações Finais

As metodologias introduzidas neste capítulo para a preparação e tomografia de estados quânticos, bem como os conhecimentos a cerca dos processos de relaxação que afetam sistemas de RMN, serão aplicados no capítulo 4 para a observação experimental dos fenômenos de *sudden change* e *freezing* que afetam a evolução de estados quânticos Bell diagonais, como sugerido pela revisão bibliográfica realizada no capítulo 2.

Neste ponto é importante ressaltar que parte dos erros experimentais estão relacionados aos erros inerentes a calibração de cada pulso da sequência empregada. Aplicando-se

o método convencional de calibração de pulso, que consiste na variação da largura de um pulso de 180° e, em seguida, realizar o *fitting* da intensidade da magnetização obtida, obtém-se um erro tipicamente menor que 3%. Simulações computacionais considerando um erro para cada pulso desta magnitude revelam que o erro associado a cada ponto em uma curva de relaxação para os elementos c_i da matriz de correlação, por exemplo, são inferiores as dimensões dos símbolos nos gráficos. Assim, neste trabalho, a qualidade dos resultados experimentais será analisada a partir da fidelidade dos estados obtidos via tomografia de estado quântico (em relação ao estado alvo) e a comparação das curvas de relaxação experimental com simulações computacionais.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A partir das formulações matemáticas para CQCGs descritas no capítulo 2 e da técnica de RMN voltada para o contexto de informação quântica, cujas bases foram discutidas no capítulo 3, serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente. Primeiramente serão apresentadas as amostras e aparatos experimentais utilizados para a realização de experimentos em 2, 3 e 4 q-bits. Em seguida, as medidas e discussões dos resultados obtidos para as comprovações experimentais dos fenômenos de *sudden-change* e *freezing* das CQCGs.

4.1 Caracterização das Amostras

4.1.1 Sistemas de Dois Q-bits

Sistemas físicos de quatro níveis de energia podem ser associados a sistemas de 2 q-bits, como esquematizado nas Figuras 5 e 6. Neste trabalho utilizamos um sistema onde dois spins nucleares $S = 1/2$ interagem via acoplamento escalar J. Para isto foi utilizada a molécula de Clorofórmio marcada com carbono-13* (CHCl_3), onde os núcleos de spin 1/2, ^1H e ^{13}C , fazem o papel de q-bits lógicos. A Figura 16-A apresenta o arranjo molecular desta amostra.

A amostra utilizada foi preparada misturando-se 100 mg de CHCl_3 marcado em carbono-13 a 99% em 0,7 mL de CDCl_3 a 99,8%. Os dois compostos foram fornecidos pela *Cambridge Isotope Laboratories Inc.*. O uso do CDCl_3 é necessário para realizar *locking* de campo magnético, ou seja, para garantir que durante a realização de um experimento o campo magnético B_0 aplicado estará o mais estável possível. Em geral, isto é feito monitorando-se a frequência de ressonância do núcleo de deutério (escolhido como referência) e deslocando a frequência base de acordo com as variações nesta frequência do espectrômetro.

Neste caso, os experimentos foram realizados em um espectrômetro Varian 12 T *Premium Shielded* equipado com uma sonda de 5 mm de dupla ressonância com bobinas de gradiente de campo, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, Rio de

* O átomo de carbono-12, naturalmente mais abundante, não é detectável em RMN por possuir spin nuclear nulo. Ao acrescentar um próton, esse átomo (carbono-13) passa a ter spin nuclear 1/2.

Figura 16 – A - Arranjo molecular da molécula de Clorofórmio marcado em Carbono-13. B - Estrutura do cristal líquido liotrópico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

Adaptado de SILVA (41); AUCCAISE. (57)

Janeiro)[†]. Para este sistema $\omega_H/2\pi = 500$ MHz e $\omega_C/2\pi = 125$ MHz, com J medido em 215.1 Hz.

Experimentos tradicionais de inversão e recuperação (47,48) forneceram $T_1^H \approx 7.53$ seg e $T_1^C \approx 12.46$ seg. Já o experimento de CPMG[‡], tradicionalmente usado para medir o tempo de relaxação transversal T_2 do sistema, fornece $T_2^H \approx 1.2$ seg e $T_2^C \approx 0.19$ seg. (42) Portanto, para este sistema, $T_2 \ll T_1$ e, conseqüentemente, os efeitos do GAD podem ser desprezados.

No entanto, ao contrário do que é feito nos experimentos de CPMG, não são aplicados pulsos de refocalização durante os períodos de evolução livre presentes nos experimentos realizados neste trabalho. Por esta razão, a taxa de relaxação que de fato é observada nestes experimentos é a constante T_2^* (como conhecida na literatura de RMN), que depende das flutuações termicamente induzidas no campo longitudinal local (correspondente ao valor real de T_2), produzido pelo ambiente ao redor do spin, mais os efeitos das inomogeneidades de campo. (48) Sendo assim, ao nos referirmos à T_2 neste trabalho, estamos de fato tratando do valor de T_2^* ($T_2^* < T_2$). Por esta razão, para comparação entre resultados teóricos e experimentais, os valores de T_2 são estimados a partir da dinâmica dos elementos da matriz de correlação c_1 e c_2 . Vale ressaltar ainda que, estes elementos são proporcionais a operadores de *multiquantum* e que medidas de CPMG fornecem os valores de T_2 para operadores de *singlequantum* que, em geral, possuem relaxação mais lenta.

Assim, aplicando-se o canal de PD, como indicado na equação (2.35), de forma independente para cada q-bit, os elementos da matriz de correlação evoluem de acordo com a Tabela 5, onde, para PD, o tempo característico de relaxação é dado por $\tau_D = (T_2^H T_2^C)/(T_2^H + T_2^C)$, ao que nos referiremos como T_2 efetivo.

[†] Parceria com o grupo de informação quântica do Dr. Ivan Oliveira.

[‡] Sigla para a sequência de trem de ecos desenvolvida por Car-Purcell-Meiboom-Gil.

Tabela 5 – Dinâmica dos elementos da matriz de correlações $\{c_1(t), c_2(t), c_3(t)\}$ para os canais de atenuação de fase e amplitude generalizada, em termos dos valores no instante inicial $c_i = c_i(0)$ e τ_D .

Canal	$c_1(t)$	$c_2(t)$	$c_3(t)$
PD	$c_1 \exp[-t/\tau_D]$	$c_2 \exp[-t/\tau_D]$	c_3
GAD	$c_1 \exp[-t/2\tau_D]$	$c_2 \exp[-t/2\tau_D]$	$c_3 \exp[-t/\tau_D]$

Fonte: PAULA. (61)

O outro sistema utilizado para representar um sistema de 2 q-bits é uma amostra de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), um cristal líquido liotrópico em fase nemática contendo núcleos de Sódio-23, como apresentado na Figura 16-B. Este sistema possui spin nuclear $S = 3/2$ e, portanto, como descrito na seção 3.1.2, está sujeito à interação quadrupolar. A classificação de fase nemática significa que o cristal possui um eixo de orientação preferencial (mais longo quando comparado com os outros dois). A escolha do SDS como amostra para experimentos em informação quântica se deve ao fato deste sistema apresentar alto grau de orientação espacial em torno deste eixo principal, de maneira que, sendo a orientação dos sítios de Sódio-23 sempre a mesma, a interação quadrupolar para este sistema possui um único valor e linhas espectrais bem definidas são observadas (como ilustrado na Figura 6). A obtenção de uma determinada fase cristalina depende do solvente e da concentração do soluto utilizado. Para a preparação da amostra na fase nemática foram utilizados a amostra de SDS diluída em água deuterada e decanol em proporções de 21,28%, 3,56% e 75,16% respectivamente. A caracterização da fase de um cristal líquido não é uma tarefa simples, a descrição completa da preparação desta amostra bem como a caracterização da fase do sistema pode ser encontrada na Ref. (57)

Para o SDS, a interação quadrupolar é fraca e foi medida em aproximadamente $\omega_Q/2\pi = 10.4$ kHz. Portanto, $\omega_Q \ll \omega_L$ e a interação quadrupolar pode ser tratada como uma perturbação à interação Zeeman.

Estes experimentos foram realizados em um espectrômetro Varian 9 T (400 MHz) equipado com uma sonda 7 mm, localizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC - USP, São Carlos).

Neste caso, um único spin nuclear (q-bit físico) faz o papel de 2 q-bits efetivos. Por esta razão, para obtenção de curvas teóricas para o comportamento dinâmico do sistema estima-se apenas o valor para o T_2 efetivo. (61)

4.1.2 Sistema de Três Q-bits

Devido a uma parceria com o grupo do Prof. Dr. Steffen Glaser da Universidade Tecnológica de Munique, o sistema físico escolhido para representar o sistema de 3 q-bits foi uma amostra de *Dietil 2-Fluoromalonate-2-¹³C* dissolvida em CDCl₃, onde os q-bits podem ser associados aos núcleos de ¹H, ¹⁹F e ¹³C. O acoplamento escalar entre os núcleos foi medido através de experimentos tipo E-COSY[§] fornecendo $J_{HF} \approx +48.2$ Hz, $J_{HC} \approx +159.7$ Hz e $J_{FC} \approx -196.7$ (62), como ilustrado na Figura 17. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema pode ser aproximado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar\omega_H I_z^H + \hbar\omega_F I_z^F + \hbar\omega_C I_z^C + \\ & + 2\pi\hbar J_{HC} I_z^H I_z^C + 2\pi\hbar J_{HF} I_z^H I_z^F + 2\pi\hbar J_{FC} I_z^F I_z^C. \end{aligned}$$

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Bruker AVIII 14 T (600 MHz) equipado com uma sonda de 5 mm de 4 canais, localizado no Instituto de Química da Universidade Tecnológica de Munique. A descrição completa da síntese e dos experimentos para determinação das constantes de acoplamento podem ser encontradas na Ref. (62)

Medidas de T_1 e T_2 utilizando as técnicas tradicionais de CPMG e Inversão e Recuperação, respectivamente, forneceram $T_1^H \approx (3.69 \pm 0.06)$ seg, $T_2^H \approx (3.33 \pm 0.01)$ seg, $T_1^F \approx (6.0 \pm 0.2)$ seg, $T_2^F \approx (4.93 \pm 0.06)$ seg, $T_1^C \approx (5.6 \pm 0.2)$ seg e $T_2^C \approx (4.310 \pm 0.004)$ seg[¶].

4.1.3 Sistema de Quatro Q-bits

Um dos grandes desafios encontrados no estudo de IQ através de RMN é a manipulação de sistemas com muitos q-bits. Algoritmos quânticos já foram implementados em RMN para até 7 q-bits e estados pseudo-puros criados para até 14, no entanto, para estes casos os q-bits lógicos não foram associados a espécies nucleares distintas (caso homonuclear), o que torna o controle individual de cada q-bit complicado e só podendo ser realizado aproximadamente, através de pulsos compostos ou modulados em fase/frequência. (64)

Devido à uma parceria com o grupo do Prof. Dr. Steffen Glaser da Universidade Tecnológica de Munique tivemos acesso à uma molécula especialmente construída para

[§] Sigla da expressão em inglês *Exclusive correlation spectroscopy*.

[¶] Neste caso nos referimos ao T_2 real e não ao T_2^* como discutido anteriormente. Ou seja, T_2^* continua sendo muito menor que T_1 e a aproximação de que apenas o canal de fase atua sobre o sistema continua válida.

Figura 17 – Fórmula estrutural da molécula de Dietil 2-Fluoromalonate-2- ^{13}C utilizada como sistema de 3 qubits, associados aos núcleos de ^1H , ^{19}F e ^{13}C . Em destaque, observe a topologia do acoplamento escalar entre estes núcleos com seus respectivos valores assinalados.

Fonte: SILVA. (63)

fornecer 5 q-bits heteronucleares representados por núcleos de spin $-1/2$, a saber ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P . (64) A estrutura molecular é apresentada na Figura 18.

Esta molécula foi utilizada para realização de experimentos em 4 q-bits, por esta razão as sequências de pulso envolvem o desacoplamento do núcleo de ^{15}N através da aplicação de pulsos *cw* (*continuous wave*), como será descrito em detalhes na seção 4.3.2. Assim, considerando-se apenas os núcleos de interesse, o Hamiltoniano do sistema pode ser aproximado por

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \hbar\omega_H I_z^H + \hbar\omega_F I_z^F + \hbar\omega_C I_z^C + \hbar\omega_P I_z^P + \\
 & + 2\pi\hbar J_{HC} I_z^H I_z^C + 2\pi\hbar J_{HF} I_z^H I_z^F + 2\pi\hbar J_{HP} I_z^H I_z^P + \\
 & + 2\pi\hbar J_{FC} I_z^F I_z^C + 2\pi\hbar J_{FP} I_z^F I_z^P + 2\pi\hbar J_{PC} I_z^P I_z^C,
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde ω_k é a frequência de Larmor de cada spin nuclear medidas em $\omega_H = 600$ MHz, $\omega_F = 565$ MHz, $\omega_C = 151$ MHz, $\omega_P = 243$ MHz. Os elementos J_{kl} representam as constantes do acoplamento escalar J medidos em $J_{HF} = +46,45$ Hz, $J_{HP} = -9,64$ Hz, $J_{HC} = -3,99$ Hz, $J_{FC} = +19,3$ Hz, $J_{FP} = +73,1$ Hz, $J_{PC} = +1,8$ Hz através de experimentos tipo E-COSY, como descrito na Ref. (64)

Estes experimentos foram realizados em um espectrômetro Bruker AVIII 600 MHz, equipado com uma sonda-protótipo de seis canais, o que permite completo controle sobre os 5 q-bits presentes na amostra descrita a cima. O desenvolvimento desta sonda caracteriza-se como um importante avanço na manipulação de sistemas heteronucleares por RMN. Detalhes a cerca de sua estrutura podem ser encontrados na Ref. (64)

Figura 18 – Fórmula estrutural da molécula de $^{13}\text{C}^\alpha$ - ^{15}N -dietil-(dimetilcarbamil)fluormetil-fosfonato utilizada como sistema de 4 q-bits, associados aos núcleos de ^1H , ^{19}F , ^{13}C e ^{31}P . Em destaque, observa-se a topologia do acoplamento escalar entre os núcleos de interesse. Devido ao acoplamento fraco entre o núcleo de ^{15}N e os demais, este será escolhido para ser desacoplado e fornecer a molécula de 4 q-bits ativos, como desejado.

Fonte: Adaptada de MARX. (64)

4.2 Fenômeno de Duplo *Sudden-Change*

Apesar dos processos de decoerência se caracterizarem por afetar a estatística das medições realizadas sobre sistemas quânticos, nem todo estado quântico é afetado da mesma maneira devido a ação do ambiente. Alguns estados, quando afetados por certos tipos de decoerência, podem apresentar, por exemplo, mudanças na dinâmica das correlações presentes no sistema. (7,8) Em alguns casos, como demonstraremos a seguir, a interação com o ambiente seleciona um conjunto de estados, denominados de estados ponteiro, de forma que a partir do momento em que o sistema evoluído esteja nesses estados, a correlação clássica presente não sofrerá mais a ação da decoerência no tempo. (65)

Em seu trabalho, Cornelio e colaboradores (66) mostraram que o surgimento da base ponteiro (ou conjunto de estados ponteiro) se dá em um instante de tempo bem-definido, τ_E , e que pode ser associado justamente ao ponto onde a correlação clássica presente no sistema passa a ser constante. No caso de estados Bell diagonais na presença de canais de decoerência como PD e GAD, a forma Bell diagonal é preservada (não ocorre o aparecimento de coerências fora das diagonais principal e secundária). Por esta razão, a dinâmica da discórdia quântica e da correlação clássica, quantificadas pela distância de traço, podem ser obtidas diretamente pelas equações (2.17) e (2.19), ou seja

$$D_1(t) = \varsigma_2(t) \text{ e } C(t) = \varsigma_3(t), \quad (4.2)$$

onde ς_i são os elementos da matriz de correlação tal que $\varsigma_1 \leq \varsigma_2 \leq \varsigma_3$.

A Tabela 5 apresenta os efeitos dos canais PD e GAD sobre os elementos do

Tabela 6 – Pontos críticos t_1^* e t_2^* em termos dos parâmetros $\{\varsigma_1, \varsigma_2, \varsigma_3, \tau_D\}$ para os canais de atenuação de fase e amplitude generalizada. As condições fornecidas em cada um dos casos mais a condição $\varsigma_1 \neq \varsigma_2 \neq \varsigma_3 \neq 0$ são necessárias e suficientes para a ocorrência do duplo *sudden-change*.

Canal	t_1^*	t_2^*	Condições
PD	$\tau_D \ln[\varsigma_2/ c_3]$	$\tau_D \ln[\varsigma_3/ c_3]$	$ c_3 = \varsigma_1$
GAD	$2\tau_D \ln[c_3 /\varsigma_2]$	$2\tau_D \ln[c_3 /\varsigma_1]$	$ c_3 = \varsigma_3$

Fonte: Adaptada de PAULA. (61)

triplete de correlação. Fica claro, então, que por possuírem taxas de decaimento idênticas, τ_D , não é possível que haja cruzamentos entre os elementos $c_1(t)$ e $c_2(t)$. No entanto, dependendo das condições iniciais do estado, é possível que até dois cruzamentos (duplo *sudden-change*) sejam observados na dinâmica da discórdia, a saber, nos instantes de tempo onde $|c_3(t)| = |c_1(t)|$ e $|c_3(t)| = |c_2(t)|$. Por outro lado, para a correlação clássica, apenas um ponto de analiticidade é possível, caracterizando o duplo *sudden change*, nestas condições, como um fenômeno puramente quântico. A Tabela 6 apresenta os instantes de tempo t_1^* e t_2^* em termos dos parâmetros $\{\varsigma_1, \varsigma_2, \varsigma_3, \tau_D\}$ para os canais de PD e GAD.

Como o surgimento da base ponteiro está associado ao instante de tempo onde a correlação clássica torna-se constante, é fácil concluir pela Tabela 5 que para PD, este instante de tempo (τ_E), é dado por

$$\tau_E = \tau_D \ln[\varsigma_3/|c_3|], \quad (\varsigma_3 > |c_3| \neq 0), \quad (4.3)$$

mas que o GAD não permite o aparecimento de tal fenômeno.

Com o intuito de observar este fenômeno realizamos experimentos em RMN para 2 q-bits. De forma geral, os experimentos são divididos em três etapas principais:

1. Preparação do estado inicial;
2. Período de evolução temporal do sistema sob a ação de um canal de decoerência;
3. Aquisição dos dados (tomografia de estado quântico ou medida direta).

Para o sistema de 2 spins-1/2, $T_2 \ll T_1$ e por esta razão podemos considerar que apenas o canal PD tem efeito sobre o sistema. Já no caso de spin quadrupolar, como mencionado anteriormente, o canal de fase aplicado é o canal global que não afeta os elementos de matriz das diagonais (primária e secundária), por esta razão, para estados Bell diagonal podemos considerar que apenas o canal GAD tem efeito sobre o sistema. (61)

4.2.1 Análise do Efeito do Canal de Atenuação de Fase

Como descrito na seção anterior, o sistema físico utilizado neste caso foi o Clorofórmio marcado em Carbono-13. O experimento foi realizado à temperatura ambiente e os tempos de relaxação transversal estimados em $T_2^H \approx 0.27$ seg e $T_2^C \approx 0.15$ seg, garantindo, portanto, $T_2 \ll T_1$ em ambos os casos. O estado inicial escolhido é um estado na forma Bell diagonal caracterizado pelo tripleto de correlações $\vec{c} = \{0.49, 0.20, 0.067\}$, que satisfaz a condição $c_1 \geq c_2 \geq c_3$ para que o fenômeno de duplo sudden-change fosse observado.

A Figura 19—*a* apresenta a sequência de pulsos aplicada para a obtenção do estado Bell diagonal inicial, onde o estado pseudo-puro $|00\rangle\langle 00|$ foi preparado a partir do estado de equilíbrio térmico aplicando-se pulsos de SMP (outras maneiras de preparação deste estado podem ser encontradas em (9, 46, 67)). Segue-se, então, a aplicação de pulsos de duração correspondentes aos valores de θ e α , escolhidos de forma que $c_1 = -2 \cos \theta$, $c_2 = -2 \cos \alpha$, $c_3 = -2 \cos \theta \cos \alpha$. A Figura 20 apresenta um diagrama de evolução da matriz densidade de desvio em termos de operadores produto para esta sequência e a Figura 19—*b* apresenta o diagrama de blocos da reconstrução da matriz de desvio inicial.

Após a preparação do estado inicial permitimos que o sistema evolua livremente por um tempo τ_n , após o qual foi realizado o processo de tomografia de estado quântico de quatro etapas, como descrito na seção 3.4.2. (68) Este processo foi repetido para diferentes intervalos de tempo τ_n , com o intuito de monitorar a completa relaxação do sistema. Como a evolução livre deste sistema está sob o efeito do acoplamento escalar J entre ^1H e ^{13}C , os intervalos de tempo τ_n são escolhidos como múltiplos da constante de acoplamento: $\tau_n = 2n/J$ para evitar que as oscilações no sinal provenientes da evolução dos spins sob a ação desta interação sejam observadas. Com isto é possível ver na Figura 19—*c* a dependência temporal para as correlações geométricas quântica e clássica, bem como para as funções de correlação individualmente. Observa-se que a correlação quântica apresenta um fenômeno de duplo *sudden-change* nos instantes $t_1^* = (0.107 \pm 0.006)$ seg e $t_2^* = (0.198 \pm 0.006)$ seg, o que é compatível com os valores calculados a partir das equações fornecidas pela Tabela 6, $t_1^* = 0.105$ seg e $t_2^* = 0.192$ seg. No caso da correlação clássica, o aparecimento da base ponteiro é evidente para $\tau_E = t_2^*$.

4.2.2 Análise do Efeito do Canal de Atenuação de Amplitude Generalizada

O experimento foi realizado à temperatura ambiente utilizando-se a amostra de cristal líquido à base de Sódio-23, como descrito na seção anterior. Neste caso, o estado

Figura 19 – a) Representação esquemática da sequência de pulsos empregada para obter a matriz de desvio na forma de um estado Bell diagonal. b) Diagrama de blocos para a reconstrução experimental das partes real e imaginária da matriz de desvio relacionada ao estado Bell diagonal de coeficientes: $c_1 = 0.49$, $c_2 = 0.20$ e $c_3 = 0.067$. c) Evolução temporal para correlações quânticas (Q_G , círculos) e clássicas (C_G , triângulos). Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas sólidas são as previsões teóricas. No *inset* destacam-se as evoluções temporais dos elementos da matriz de correlação c_1 (triângulo amarelo apontando para cima), c_2 (quadrado azul), c_3 (triângulo roxo apontando para baixo) obtidos para o canal de atenuação de fase.

Fonte: PAULA. (61)

Figura 20 – Evolução do operador densidade em termos de operadores produto para a sequência de pulsos aplicada na preparação do estado inicial no experimento de duplo sudden-change para análise do efeito do canal de atenuação de fase sobre o sistema. As matrizes de Pauli σ_i se relacionam com os operadores de spin de forma que $\sigma_i \otimes \sigma_j = 4 I_i I_j$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Bell-diagonal inicial foi preparado com coeficientes $c_1 = 0.08$, $c_2 = 0.14$ e $c_3 = 0.16$ (Figura 21-a) aplicando-se uma sequência de SMP. (53–55)

O processo de tomografia para este sistema foi realizado como descrito na seção 3.4.2 (41, 49), onde para se evitar a aplicação de pulsos seletivos, aplica-se o método de média temporal de forma a selecionar uma única ordem de coerência para cada sinal obtido. Assim, de forma similar ao procedimento anterior (etapas de preparação do estado inicial, evolução livre e aquisição/tomografia de estado quântico), obteve-se a dependência temporal para as correlações geométricas quântica e clássica, bem como para as funções de correlação, como apresentado na Figura 21-b. Os símbolos correspondem aos dados experimentais enquanto que as linhas representam as previsões teóricas, obtidas a partir da aplicação do canal GAD com tempo de decaimento característico efetivo de $\tau_D = 0.006$ seg.

Neste caso o fenômeno de duplo *sudden-change* da discórdia quântica também é observado, para os pontos críticos $t_1^* = (0.0020 \pm 0.0005)$ seg e $t_2^* = (0.0081 \pm 0.0005)$ seg, o que também está de acordo com as previsões obtidas de acordo com a Tabela 6 de $t_1^* = 0.0016$ seg e $t_2^* = 0.0083$ seg. No entanto, como era esperado, o canal GAD não permite o aparecimento da base ponteiro, apesar da correlação clássica também apresentar um ponto de *sudden change*.

Como a medida geométrica da correlação clássica é monotonicamente relacionada

Figura 21 – a) Diagrama de blocos para a reconstrução experimental das partes real e imaginária da matriz de desvio relacionada ao estado Bell diagonal de coeficiente: $c_1 = 0,08$, $c_2 = 0,14$ e $c_3 = 0,16$. b) Evolução temporal para correlações quânticas (Q_G , círculos) e clássicas (C_G , triângulos). Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas sólidas são as previsões teóricas. No *inset* destacam-se as evoluções temporais dos elementos da matriz de correlação c_1 (triângulo amarelo apontando para cima), c_2 (quadrado azul), c_3 (triângulo roxo apontando para baixo) obtidos para o canal de atenuação de amplitude generalizada.

Fonte: PAULA. (61)

à sua medida entrópica (69) para toda a classe de estados Bell diagonais, estes fenômenos também podem ser observados quando este tipo de quantificador é aplicado. No entanto, como a discórdia entrópica é definida pela diferença entre a correlação total (informação mútua) e a correlação clássica, equação (2.11), e a informação mútua é sempre uma função suave, fenômenos como duplo *sudden change* não são observados neste caso. Esta discrepância de resultados, levanta o questionamento sobre a confiabilidade dos quantificadores de CQCGs, bem como a universalidade dos fenômenos observados. Ou seja, dentro de todo o conjunto de quantificadores encontrados na literatura quais deles são confiáveis (ou *bona fide*), satisfazendo os critérios mencionados no capítulo 2 e discutidos na Ref. (11) e quais dos fenômenos observados são fenômenos físicos reais e não meros artifícios matemáticos.

4.3 Universalidade do Fenômeno de *Freezing*

Como mencionado na seção 2.3, do ponto de vista teórico a mudança súbita no comportamento das CQCGs, seguido pelo congelamento das mesmas (fenômeno de *freezing*), é observado de forma universal (para qualquer quantificador que satisfaça os critérios de confiabilidade, seção 2.1) para estados M_2^3 na forma (equação (2.37)),

$$c_1(0) = \pm 1, c_2(0) = \mp c_3(0), |c_3| < 1. \quad (4.4)$$

Os experimentos apresentados a seguir tem, então, como objetivo comprovar estas previsões. A metodologia utilizada será a mesma empregada anteriormente:

1. Preparação do estado inicial;
2. Período de evolução temporal do sistema sob a ação de um canal de decoerência;
3. Aquisição dos dados (tomografia de estado quântico ou medida direta).

e a partir dos dados adquiridos observaremos a dinâmica de evolução para os quantificadores de

- Discórdia: medida entrópica (equação (2.15)), distância de traço (equação (2.16)), distância de Bures (equação (2.20)), distância baseada na fidelidade (equação (2.21)).
- Coerência: entropia relativa (equação (2.27)), distância baseada na fidelidade (equação (2.29)), distância de traço (equação (2.28)).

4.3.1 Sistema de Dois Q-bits

A comprovação experimental deste fenômeno foi realizada à temperatura ambiente utilizando-se novamente a molécula de Clorofórmio marcada em carbono-13. Neste caso, os tempos de relaxação característicos foram estimados em $T_2^H = 0.14$ seg e $T_2^C = 0.90$ seg, e, sendo portanto $T_1 \gg T_2$ ($T_1^H \approx 7.53$ seg e $T_1^C \approx 12.46$ seg), os efeitos do canal GAD serão novamente desprezados.

A sequência de preparação do estado inicial, apresentado na Figura 22-A, é a mesma utilizada anteriormente (Figura 19), já que esta sequência permite preparar o sistema em qualquer estado M_2^3 , equação (2.22). Para satisfazer a equação (2.37), como mencionado

Figura 22 – A: Sequência de pulsos de RMN empregada na preparação do estado inicial e tomografia de cada estado no processo de evolução temporal do sistema. B: Evolução dinâmica do estado experimental (pontos magenta) no espaço do tripleto de correlação. Os demais gráficos apresentam a reconstrução das matrizes de desvio para os estados experimentais em $\tau = 0$ seg (C, D) e após $\tau = 0, 25$ seg de evolução temporal sob ação do canal PD (E, F). A linha superior (C e E) corresponde à representação na base computacional e a linha inferior (D e F) à base de σ_1 .

Fonte: SILVA. (70)

a cima, o estado escolhido, sem perda de generalidade, é caracterizado pelo tripleto de correlações $\vec{c} = \{1, 0.7, -0.7\}$. Com isto, na Figura 22-A, $\theta = \pi$ e $\alpha = \arccos(-0.7) \approx 134^\circ$.

Após a preparação do estado, permitimos que o sistema evolua livremente por um período de tempo τ . Para acompanhar a evolução do sistema no tempo, o experimento foi repetido N vezes, para cada qual o tempo de evolução τ foi incrementado de $2/J$ entre 0 e 0.5 seg. Mais uma vez, a escolha de intervalos de $2/J$ é feita com o intuito de evitar a observação de oscilações no decaimento dos elementos da matriz de correlação devidas a presença do acoplamento J .

Em seguida, foi implementado o processo de tomografia como descrito anteriormente. (68) A fidelidade do estado inicial em relação ao estado desejado foi medido utilizando-se a fidelidade de Uhlmann (equação (2.30)) em 99,1%, o que garante a alta precisão e acurácia do estágio de preparação. O estado evoluído permaneceu na forma BD com fidelidades superiores à 98,5%, por esta razão é possível analisar a evolução do sistema com base no

Figura 23 – A: Dinâmica do valor absoluto dos elementos da matriz de correlação para o estado inicial $\vec{c} = \{1, 0, 7, -0, 7\}$. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas às previsões teóricas baseadas no canal PD quando utilizados os valores medidos para os tempos de relaxação. B: Demonstração experimental da invariância temporal da Coerência quântica na base de σ_1 para os quantificadores: entropia relativa (círculo vermelho), medida baseada na fidelidade (triângulo azul), medida baseada na distância de traço (diamante verde). A pequena inclinação observada após 0,25 seg é devido à presença do canal GAD. C: Dinâmica da Coerência e das demais formas de correlação medidas através quantificadores de entropia relativa. Observa-se que a quantidade de Coerência se alinha com a correlação quântica constante antes de t^* e com a correlação clássica após. O tempo de congelamento t^* está em excelente acordo com a previsão teórica baseada nos tempos de relaxação característicos, $t^* = \frac{T_2^H T_2^C}{T_2^H + T_2^C} \ln |c_1(0)/c_3(0)| \approx 0,043$ seg. As curvas teóricas foram omitidas para facilitar a visualização. Em todos os casos, os erros experimentais são devidos à pequenas imperfeições na calibração de pulsos (0,3% por pulso), o que resulta em barras de erro do tamanho dos pontos.

Fonte: Adaptada de SILVA (63); SILVA. (70)

triplete de correlações $\vec{c}$.

A Figura 23-A apresenta a evolução temporal do triplete de correlações $\{c_j(t)\}$. Observa-se que o elemento c_3 permanece praticamente constante durante todo o intervalo de tempo medido, o que mais uma vez corrobora com a hipótese dos efeitos do canal GAD serem desprezíveis. A partir da reconstrução das matrizes densidade de cada etapa do processo de relaxação, calculamos a dinâmica para Coerência quântica, como apresentado

na Figura 23-B. Observa-se, então, que a Coerência presente no sistema permanece constante para todos os quantificadores empregados durante os mesmos instantes de tempo. A Figura 23-C apresenta a dinâmica para os quantificadores de discórdia quântica, onde, como previsto teoricamente, estes quantificadores permanecem constantes até o tempo t^* , a partir do qual cada quantificador decai com um comportamento distinto. Neste caso, os quantificadores foram normalizados e, por isso, todos iniciam com o mesmo valor. A Figura 23-D apresenta o comportamento dinâmico para emaranhamento, correlação clássica, quântica e total, em comparação com a medida de Coerência. As correlações clássica e quântica se cruzam em $t^* \approx 0.043$ seg, ponto onde o fenômeno de *freezing* desaparece e há a emergência da base ponteiro. Observa-se ainda que a Coerência quântica relativa à base de σ_1 é quantitativamente equivalente à correlação quântica antes de t^* e à correlação clássica após, permanecendo, então, constante em todo tempo. Esta comparação entre discórdia e Coerência, para sistemas de dois ou mais q-bits, é válida para qualquer quantificador geométrico escolhido, neste caso o cálculo foi feito com base em medidas de entropia relativa.

Até este momento foram considerados apenas estados Bell diagonais, o que levanta a pergunta de até que ponto estes resultados são válidos e o que ocorre quando o estado inicial difere de um estado Bell diagonal. Na Ref. (71), foi demonstrado que qualquer estado ρ de N q-bits pode ser transformado em um estado M_N^3 com as mesmas funções de correlação $c_j = \langle \sigma_j^{\otimes N} \rangle$ através de um conjunto de operações incoerentes, em relação a qualquer base obtida pelo produto tensorial de autoestados dos operadores de Pauli σ_j ($j = 1, 2, 3$). Por definição, qualquer quantificador confiável de Coerência deve ser não-crescente sob aplicação de operações incoerentes, portanto, a quantidade de Coerência quântica contida no estado inicial (que não possui forma M_N^3) deve ser menor ou igual a quantidade de Coerência contida em ρ . Consequentemente, mesmo que a Coerência presente em estados arbitrários decaia sob o efeito de canais de decoerência, esta quantidade sempre terá um mínimo garantido pela Coerência presente no estado BD correspondente. Ou seja, dado um estado geral (não-BD), ρ_{NBD} , tal que $\text{Tr}\{\rho(\sigma_i \otimes \sigma_i)\} = c_i$ ($i = 1, 2, 3$), o que denotaremos por $\rho_{NBD}(c_1, c_2, c_3)$, a Coerência quântica presente neste estado tem um limite mínimo definido pela Coerência quântica contida no estado $\rho_{BD}(c_1, c_2, c_3)$ correspondente,

$$C(\rho_{NBD}(c_1, c_2, c_3)) \geq C(\rho_{BD}(c_1, c_2, c_3)). \quad (4.5)$$

Para demonstrar esse fato, utilizando o mesmo sistema experimental descrito anteriormente, preparamos dois estados mais gerais, ρ_1 e ρ_2 , através da sequência de pulsos ilustrada na Figura 24-A. ρ_1 e ρ_2 possuem o mesmo tripleto de correlações $\vec{c} =$

Figura 24 – A: Sequência de pulsos para preparação de estados não-BD. Foram preparados dois estados pseudo-puros ρ_1 ($\theta = 0,94$ rad, $\alpha = \pi/3$) e ρ_2 ($\theta = 0,78$ rad, $\alpha = \pi/2$) com pureza 0,92 e 0,93, respectivamente. O procedimento experimental é similar ao que foi feito anteriormente na Fig. 22A. A figura C apresenta as reconstruções tomográficas para o estado experimental ρ_1 no instante $t = 0$ para a base computacional e para a base de σ_1 em D. As figuras E e F apresentam o estado ρ_2 para a base computacional e para a base de σ_1 , respectivamente. A figura B apresenta a dinâmica da Coerência quântica para medidas de entropia relativa, bem como o limite inferior inferido à partir da evolução dos elementos da matriz de correlação.

Fonte: SILVA. (70)

$\{0.95, 0.62, -0.65\}$, e uma forma geral dada por

$$\rho = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 + c_3 & -ic_{23} + x & -ic_{23} + x & c_1 - c_2 \\ ic_{23} + x & 1 - c_3 & c_1 + c_2 & ic_{23} + x \\ ic_{23} + x & c_1 + c_2 & 1 - c_3 & ic_{23} + x \\ c_1 - c_2 & -ic_{23} + x & -ic_{23} + x & 1 + c_3 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

onde $x = -\cos \theta_1$, $c_{23} = -\cos \theta_2 \sin \theta_1$, $c_1 = 1$, $c_2 = \sin \theta_1 \sin \theta_2$ e $c_3 = -\sin \theta_1 \sin \theta_2$ e obtém-se ρ_1 para $\theta = 0.94$ e $\alpha = \pi/3$ e ρ_2 para $\theta = 0.78$ e $\alpha = \pi/2$. Após a fase de preparação do estado, o sistema evolui e aplica-se o método de tomografia, de forma similar ao descrito na Figura 22.

De acordo com a Figura 24-B fica claro que, em ambos os casos, a Coerência presente inicialmente no sistema decai até um limite inferior comum, garantindo a proteção de uma certa quantidade de Coerência mesmo após a completa relaxação do sistema. O limite inferior apresentado na figura foi determinado tomando-se os valores experimentais

para o tripleto de correlações e fazendo os demais elementos nulos ($x = 0$, $c_{23} = 0$), ou seja, construindo-se o estado M_2^3 correspondente à ρ_1 e ρ_2 .

4.3.2 Sistemas com $N > 2$ q-bits

Como discutido na seção 2.3, apenas sistemas com um número N par de q-bits apresentam o fenômeno de freezing para Coerência quântica. Além disso, o fato da versão generalizada da discórdia quântica (GQD), equação (2.23), assumir formas distintas para N par e ímpar, sugere que o mesmo deva ocorrer neste caso. Assim, escolhemos $N = 3, 4$ para investigar experimentalmente o comportamento dos estados M_N^3 .

Como apresentado anteriormente, o cálculo da discórdia/Coerência depende apenas dos elementos do tripleto de correlação. Na Ref. (42) foi demonstrado ainda que, a partir do método de medida direta (seção 3.4.2), é possível medir com acurácia estes elementos sem realizar a completa reconstrução do operador densidade, ou seja, sem efetuar o método de tomografia de estado quântico. Além disso, como discutido na seção 3.5, para sistemas de acoplamento sistema-rede fraco e no regime de altas temperaturas, é possível descrever o processo de relaxação do sistema a partir do formalismo de operadores de Kraus, o que garante que o processo de relaxação de cada elemento do tripleto de correlação é independente dos demais (como apresentado na Tabela 5). Sendo assim, o cálculo da discórdia/Coerência quântica do sistema, bem como o monitoramento do processo de relaxação podem ser realizados através da medida de cada um dos elementos c_i de forma independente. Portanto, para os sistemas com $N > 2$ q-bits cada elemento do tripleto de correlação foi preparado e medido de forma independente. Ou seja, como estes elementos são proporcionais a termos de multiquantum ($c_i = \text{Tr}\{\rho \sigma_i^{\otimes N}\}$), as sequências de pulsos que serão apresentadas a seguir tem como objetivo preparar estes operadores, permitir a evolução livre (relaxação) e, por fim, realizar a medida direta do elemento.

Sistema de 3 q-bits

A Figura 25 apresenta a sequência de pulsos empregada na preparação do estado inicial de 3 q-bits. Neste caso, o estado de equilíbrio térmico, em termos de operadores produto, é dado por

$$\rho_0 = I_z^H \otimes \mathbb{1}^F \otimes \mathbb{1}^C + \mathbb{1}^H \otimes I_z^F \otimes \mathbb{1}^C + \mathbb{1}^H \otimes \mathbb{1}^F \otimes I_z^C. \quad (4.7)$$

Figura 25 – Sequência de pulsos empregada para a realização do experimento em 3 qubits. Primeiramente, um pulso de onda contínua (cw) nos núcleos de ^{19}F e ^{13}C para evitar que estes contribuam na geração do termo de multiquantum. Em seguida, um pulso de duração θ é aplicado para produzir a escala correta do elemento da matriz de correlação. Uma sequência de pulsos baseada na sequência conhecida como INEPT é aplicada (onde as barras estreitas representam pulsos $\pi/2$ e as barras duplas pulsos π , com períodos de evolução definidos por $d_{kl} = 1/(4J_{kl})$). Neste ponto da sequência cria-se um termo proporcional a $\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$. Após um pulso $\pi/2$ no ^1H , um pulso de gradiente de campo é aplicado para eliminar outras contribuições possíveis e garantir a qualidade (fidelidade) do estado. Em seguida, pulsos $\pi/2$ em ciclagem de fase são aplicados para produzir o termo desejado do estado M_3^3 (ver Tabela 7). Após o período de preparação do estado, o sistema evolui livremente por um instante de tempo τ (variável em cada aplicação da sequência para que a relaxação do sistema seja detectada). Para a aquisição, pulsos $\pi/2$ são aplicados de forma que um termo de *single quantum* (detectável) seja criado no canal do ^1H .

Fonte: Adaptada de SILVA. (63)

Por esta razão, inicia-se a sequência com a aplicação de pulsos de onda contínua (cw^{||}) nos núcleos de ^{19}F e ^{13}C para garantir a saturação da magnetização proveniente destes núcleos, de forma que toda a magnetização medida no experimento será proveniente do núcleo de ^1H , ou seja, o estado inicial do sistema será

$$\rho_{ini} = I_z^H \otimes \mathbf{1}^F \otimes \mathbf{1}^C. \quad (4.8)$$

Para produzir os valores desejados de (c_1, c_2, c_3) , primeiro realiza-se um experimento de referência (onde o pulso θ_{ph_1} no ^1H não é aplicado) e posteriormente os experimentos são realizados com a escolha apropriada de duração e fase (subscrito ph_1) deste pulso, seguido pela aplicação de um gradiente de campo. Teoricamente, $|c_i| = \cos\theta$. Na prática, parte da magnetização se perde ao longo da sequência. Por esta razão, para obter o

^{||} Sigla para a expressão em inglês *continuous wave*.

estado desejado $|c| = \{0.8, 0.3, 0.3\}$, a duração de pulso utilizada para cada elemento foi de $t = \{3.7, 6.77, 5.65\} \mu\text{seg}$, respectivamente. O que para um pulso $\pi/2$ calibrado em $11.88 \mu\text{seg}$ corresponde a $\theta = \{28.03^\circ, 51.29^\circ, 42.80^\circ\}$. Pulsos $\pi/2$ também foram aplicados nos núcleos de ^{19}F e ^{13}C antes do pulso de gradiente para garantir a completa eliminação da magnetização proveniente destes núcleos.

Em seguida, um conjunto de pulsos baseado na sequência de INEPT** é aplicada. A aplicação desta sequência, composta por pulsos π intercalados com períodos de evolução apropriadamente escolhidos ($d_{HC} = 1/4J_{HC}$), é responsável pela criação dos termos de multiquantum. A aplicação de pulsos π na metade do tempo de evolução funciona como em um experimento de spin echo (47), onde a perda de coerência de fase devida a inhomogeneidade de campo e a interação J são refocadas. Ou seja, no caso do primeiro pulso aplicado no núcleo de ^{13}C entre evoluções de duração d_{HF} , a interação $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ é refocada e apenas o termo proporcional a $I_y^H \otimes I_z^F \otimes \mathbb{1}^C$ sobrevive.

De forma geral, a sequência de INEPT, para um sistema de 3 q-bits, pode ser representada pelo operador

$$U_{INEPT}^3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

que ao ser aplicada a um estado inicial $\rho_{ini} = I_z \otimes \mathbb{1} \otimes \mathbb{1}$ produz $\rho = I_x \otimes I_z \otimes I_z$.

Com isto, segue a aplicação de um pulso $\pi/2$ no primeiro q-bit e de um gradiente de campo, responsáveis por levar toda a magnetização de interesse para o eixo- z e eliminar outras possíveis ordens de coerência existentes, garantindo, assim, a fidelidade do estado preparado.

Em seguida, aplica-se pulsos $\pi/2$ para a criação de cada um dos elementos de interesse, ou seja, fase $y(x)$ para criação do termo $c_{1(2)} = \sigma_{x(y)}^{\otimes 3}$. À estes pulsos foi aplicado um esquema de ciclagem de fase (pc) de oito etapas, como apresentado na Tabela 7. Onde 90° corresponde a fase y e 270° à $-y$ para os experimentos de preparação de c_1 (para c_2 as fases são 0° e 180° , respectivamente. Para c_3 nenhum pulso, e consequentemente nenhuma ciclagem de fase é aplicada, como fica claro pelo esquema da Figura 26).

O processo de ciclagem de fase foi inserido para eliminar os possíveis erros inerentes a aplicação dos pulsos $\pi/2$ e garantir a fidelidade do estado. Simulações computacionais

** Sigla para a expressão em inglês *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*.

Tabela 7 – Descrição do processo de ciclagem de fase de oito etapas aplicado na sequência da Figura 25 com o objetivo de eliminar os possíveis erros inerentes a aplicação dos pulsos $\pi/2$ presentes na sequência para a preparação do estado de interesse.

1H	90	270						
^{19}F	90	90	270	270				
^{13}C	90	90	90	90	270	270	270	270
Receptor	90	270	270	90	270	90	90	270

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 26 – Evolução do operador densidade em termos de operadores produto para o sistema de 3 q-bits onde destaca-se o efeito de cada elemento da sequência de pulsos da Figura 25 e as diferenças na preparação de cada um dos elementos da matriz de correlação.

Fonte: Elaborada pela autora.

desta sequência com erros de amplitude e fase dos pulsos de 5% mostraram que sem a aplicação do processo de ciclagem de fase, um estado de alta fidelidade já era obtido. Ainda assim, por precaução, a ciclagem de fase foi incluída.

Após a etapa de preparação, o sistema evolui por um instante de tempo τ , que é incrementado a cada passo para que a relaxação do sistema seja completamente mapeada. Por fim, pulsos $\pi/2$ são aplicados, transformando o elemento de multiquantum em magnetização anti-fase (na forma $\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$), seguido pelo processo de aquisição no canal do 1H . A Figura 26 apresenta um esquema da evolução do operador densidade em termos de operadores produto para a sequência da Figura 25.

Os resultados experimentais obtidos para este sistema estão apresentados na Figura

Figura 27 – Observação experimental do fenômeno de freezing em um sistema de três q-bits. A: Evolução temporal dos elementos da matriz de correlação de um estado M_3^3 . Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas as previsões teóricas obtidas a partir da aplicação do canal de PD para um valor de $T_2 = 0,15$ seg. B: Dinâmica para os quantificadores de Discórdia Quântica Global (GQD) e de Coerência baseados em Entropia Relativa (C_{RE}) e Distância de Traço (C_{I1}). Observa-se o mesmo tipo de decaimento para GQD e os quantificadores de Coerência calculados com relação a base do operador σ_1 . No entanto, o fenômeno de *freezing* não é observado neste caso.

Fonte: Elaborada pela autora.

27. Em A, observa-se a evolução dos elementos da matriz de correlação, onde os pontos indicam os dados experimentais e as linhas as previsões teóricas, calculadas através da aplicação do canal de PD como indicado na Tabela 5 para um valor de T_2 efetivo de 0.15 seg. A boa concordância entre os dados experimentais e as previsões teóricas sugere que aproximar a relaxação deste tipo de sistema pela aplicação de um canal PD independente para cada q-bit continua válida mesmo para sistemas com $N \geq 3$. No entanto, os valores de T_2 utilizados não correspondem àqueles medidos por sequência de pulsos tipo CPMG, já que trata-se de um termo de *multiquantum* e as medidas de cpmg medem T_2 para termos de *singlequantum*.

Em B, apresenta-se o comportamento da discórdia quântica global (GQD), bem como as medidas de Coerência baseadas em entropia relativa (C_{RE}), para as bases computacional e do operador σ_1 , e para distância de traço (C_{I1}). Como esperado, observa-se um comportamento análogo para as medidas de GQD, C_{RE} e C_{I1} (quando a mesma base é adotada), no entanto, apesar do comportamento *universal*, o fenômeno de *freezing* não é observado, como sugeria a teoria para sistemas de N ímpar.

Sistema de 4 q-bits

Figura 28 – Sequência de pulsos empregada na preparação de um estado M_3^4 . Os retângulos cinza representam pulsos *cw*, responsáveis pela saturação dos núcleos de ^{19}F , ^{13}C e ^{31}P , bem como pelo desacoplamento do núcleo de ^{15}N durante o processo de evolução temporal. O primeiro pulso aplicado ao ^1H (barra de contorno azul) corresponde ao pulso responsável por escalar os elementos da matriz de correlação. Este pulso é seguido por um pulso $\pi/2$ que dá início a sequência de INEPT para criação do termo de multiquantum $\sigma_i^{\otimes 4}$ (ambos os pulsos possuem fase ph_1). Os períodos de evolução indicados por d_{kl} correspondem à $1/(4J_{kl})$, sendo J_{kl} o acoplamento escalar entre os spins k e l . As fases ph_1 a ph_5 correspondem à ciclagem de fase indicada na Tabela 8. Os pulsos $\pi/2$ aplicados em todos os q-bits exatamente antes do processo de evolução são aplicados com a fase apropriada para a criação do termo desejado. Após o estágio de preparação, o sistema evolui sob o efeito do ambiente. Pulsos π são aplicados no meio do período de evolução para evitar oscilações provenientes do acoplamento escalar J . O estágio final corresponde a aplicação de pulsos $\pi/2$ com o intuito de produzir sinal detectável no canal do ^1H .

Fonte: Adaptada de SILVA. (70)

O experimento em 4 q-bits foi realizado de forma semelhante ao descrito anteriormente para 3 q-bits. No entanto, devido a problemas técnicos, não foi possível utilizar pulsos de gradiente de campo. Como apresentado na sequência de pulsos ilustrada na Figura 28, pulsos *cw* foram aplicados para saturação dos núcleos de ^{19}F , ^{13}C e ^{31}P . Além disso, um pulso *cw* foi aplicado ao núcleo de ^{15}N durante o processo de evolução temporal, para que o acoplamento dos demais núcleos com ele não interferisse na relaxação do sistema. De forma semelhante ao experimento em 3 q-bits, os pulsos π aplicados entre os períodos de evolução d_{jk} tem como objetivo refocar algumas das interações J entre os núcleos. Por exemplo, a aplicação de pulsos π simultâneos nos núcleos de ^1H e ^{19}F entre períodos de evolução d_{HF} garante que as interações $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ e $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ sejam refocadas e apenas a interação $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$ seja efetiva.

Para garantir a fidelidade do estado os pulsos de gradiente de campo presentes na Figura 25 foram substituídos pela ciclagem de fase (com oito etapas) nos pulsos de INEPT

Tabela 8 – Descrição do processo de ciclagem de fase de oito etapas aplicado na sequência da Figura 28 com o objetivo de substituir a aplicação de gradientes de campos e garantir a fidelidade do estado produzido. Neste caso, as fases sofrem uma variação de 45° e a fase do receptor é mantida constante em 0.

ph_1	0	45	90	135	180	225	270	315
ph_2	0	45	90	135	180	225	270	315
ph_3	45	90	135	180	225	270	315	0
ph_4	0	45	90	135	180	225	270	315
ph_5	45	90	135	180	225	270	315	0

Fonte: Elaborada pela autora.

indicados por ph_1 a ph_5 , como descrito na Tabela 8 (no Apêndice D apresenta-se uma discussão mais completa a cerca desta escolha de ciclagem de fase). Após o último pulso $\pi/2$, de fase ph_5 , o sistema encontra-se no estado $\sigma_z^{\otimes 4}$. Em seguida, aplica-se pulsos $\pi/2$ com fase apropriada para a criação do termo desejado, por exemplo, fase- y para o termo $c_1 \propto \sigma_x^{\otimes 4}$.

Durante o processo de evolução, pulsos π foram aplicados nos núcleos de interesse (^1H , ^{19}F , ^{13}C e ^{31}P) com o objetivo de evitar a observação de oscilações provenientes do acoplamento escalar J entre os núcleos. Pulsos π como estes possuem duração da ordem de milissegundos, sendo, portanto, comparavelmente mais longos que os tempos de correlação das flutuações térmicas do sistema (ordem de nanosegundos) responsáveis pelos processos de decoerência. Sendo assim, estes pulsos não atuam como pulsos de desacoplamento, o que garante que a evolução detectada neste experimento pode ser considerada livre de controle externo. Ou seja, o aparecimento do fenômeno de *freezing* se dá de forma natural e não por um processo de decoerência controlado.

A Figura 29 apresenta os resultados experimentais obtidos para este caso. Em **A**, observa-se a evolução dos elementos da matriz de correlação, onde os pontos indicam os dados experimentais e as linhas as previsões teóricas, calculadas através da aplicação do canal de PD como indicado na Tabela 5 para um valor de T_2 efetivo de 0.02 seg. Apesar da aplicação dos pulsos π durante o período de evolução, observa-se oscilações no comportamento do elemento c_3 (que, de acordo com a teoria, deveria permanecer constante). Estas oscilações, bem como o decaimento ligeiramente não-exponencial dos elementos c_1 e c_2 são provavelmente oriundos de algum acoplamento remanescente entre os núcleos e possíveis efeitos de relaxação cruzada. No entanto, ainda assim é possível observar na Figura 29-B o comportamento aproximadamente constante para a GQD e os quantificadores de Coerência C_{RE} e C_{I1} , quando calculados em relação a base do operador σ_1 . Ou seja, observa-se o aparecimento do fenômeno de *freezing* de forma universal para este sistema de 4 q-bits heteronucleares.

Figura 29 – Observação experimental do fenômeno de freezing em um sistema de quatro q-bits. A: Evolução temporal dos elementos da matriz de correlação de um estado M_4^3 . Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas as previsões teóricas obtidas a partir da aplicação do canal de PD para um valor de $T_2 = 0,02$ seg. B: Dinâmica para os quantificadores de Discórdia Quântica Global (GQD) e de Coerência baseados em Entropia Relativa (C_{RE}) e Distância de Traço (C_{I1}). Observa-se o mesmo tipo de decaimento para GQD e os quantificadores de Coerência calculados com relação a base do operador σ_1 . Para estes casos, observa-se o aparecimento do fenômeno de *freezing*.

Fonte: Elaborada pela autora.

5 CONCLUSÃO

A partir de uma revisão detalhada dos quantificadores confiáveis de Coerência quântica, correlações quânticas e clássicas, bem como de seus comportamentos sob a ação de canais de decoerência foram realizados experimentos em ressonância magnética nuclear para a comprovação do aparecimento de fenômenos como duplo *sudden-change* e *freezing*.

Para sistemas de 2 q-bits foram utilizados dois sistemas de RMN diferentes, o primeiro deles correspondente à molécula de CHCl_3 (marcada em carbono-13) onde cada q-bit pode ser associado aos núcleos de ^1H e ^{13}C , constituindo, portanto, um sistema heteronuclear de fácil manipulação por pulsos de RF através de uma sonda de dupla ressonância. O segundo sistema corresponde ao cristal líquido Dodecil Sulfato de Sódio, onde o deslocamento dos níveis de energia desse sistema, devido à presença da interação quadrupolar, permite associar estes níveis à base lógica de um sistema de 2 q-bits. Respectivamente, cada um destes sistemas permite observar experimentalmente os efeitos da presença de ambientes reais descritos pelos canais de atenuação de fase e de amplitude generalizada separadamente. Com isto, no caso de um sistema apenas sob o efeito do canal de atenuação de fase, foi comprovada a previsão teórica da existência do fenômeno de duplo *sudden-change* para correlações quânticas (quantificadas a partir da distância de traço), bem como a possibilidade de saturação da correlação clássica presente em um sistema, o que denota a relaxação do sistema para uma base imune aos efeitos de decoerência. Apesar do duplo *sudden-change* também ser possível em sistemas sob o efeito do canal de atenuação de amplitude generalizada, o surgimento da base ponteiro não é possível, tendo em vista que neste caso há troca de energia entre sistema e ambiente.

Demonstramos ainda que a quantidade de Coerência e correlações quânticas presente em um sistema quântico de 2 q-bits pode permanecer invariante aos efeitos da decoerência para condições dinâmicas particulares (para quaisquer quantificadores confiáveis empregados), sem a necessidade de controle externo. Para Coerência este efeito ocorre por tempo ilimitado, enquanto que para as correlações quânticas a forma do estado inicial define a duração da invariância temporal.

Enquanto esta imunidade só é observada de forma universal para uma certa classe de estados iniciais, foi demonstrado teórico e experimentalmente que estados mais gerais tem sua quantidade de Coerência limitada inferiormente pelo estado BD que possui os mesmos elementos da matriz de correlação.

Ao contrário dos experimentos em 2 q-bits, onde foi empregado o processo de tomografia de estado quântico, que permite a completa reconstrução da matriz densidade do sistema, para $N > 2$ foi utilizado o método de medida direta dos elementos da matriz

de correlação. Estes experimentos comprovaram, então, que não é possível observar o fenômeno de *freezing* para sistemas com N ímpar, ao contrário do que ocorre para sistemas com um número N par de q-bits.

De forma geral, este trabalho caracteriza-se como comprovação experimental de formulações teóricas, o que contribui para a aproximação dos campos teórico e experimental na área de informação quântica. Além disso, fica claro a possibilidade de utilização de recursos como Coerência quântica em sistemas sujeitos à ruídos reais, já que, em certas condições, este recurso não é afetado/perdido com o tempo.

Além disso, apesar das críticas feitas à utilização de sistemas de RMN no contexto de informação quântica, ficou claro que esta técnica é adequada para o estudo de CQCGs em sistemas mistos separáveis. Os sistemas de RMN utilizados nesta tese ainda apresentam a vantagem de estarem naturalmente sujeitos a ambientes reais e matematicamente mapeados na literatura.

Os resultados aqui apresentados deram origem aos artigos científicos:

- F. M. Paula, I. A. Silva, J. D. Montealegre, A. M. Souza, E. R. deAzevedo, R. S. Sarthour, A. Saguia, I. S. Oliveira, D. O. Soares-Pinto, G. Adesso, e M. S. Sarandy. Observation of Environment-Induced Double Sudden Transitions in Geometric Quantum Correlations. *Physical Review Letters* 111, 250401 (2013).
- I. A. Silva, A. M. Souza, T. R. Bromley, M. Cianciaruso, R. Marx, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, R. LoFranco, S. J. Glaser, E. R. deAzevedo, D. O. Soares-Pinto e G. Adesso. Observation of time-invariant coherence in a nuclear magnetic resonance quantum simulator. *Physical Review Letters* 117, 160402 (2016).

O objetivo desta tese era apresentar e discutir resultados associados ao estudo das CQCGs em sistemas de RMN. Por esta razão, os trabalhos indicados a seguir, apesar de terem sido realizados no mesmo período e tratarem de temas no escopo de informação quântica, não foram incluídos nesta discussão.

- Demonstração da capacidade de um algoritmo quântico de um único q-dit de determinar a paridade de uma permutação cíclica duas vezes mais rápido que um algoritmo clássico:
Z. Gedik, I. A. Silva, B. Çakmak, G. Karpat, E. L. G. Vidoto, D. O. Soares-Pinto, E. R. deAzevedo, F. F. Fanchini. Computational speed-up with a single qudit. *Scientific Reports* 5, 14671 (2015).
- Demonstração de que estados emaranhados não são capazes de suplantam o poder interferométrico de sistemas que apresentam correlações quânticas mais gerais:

T. R. Bromley, I. A. Silva, C. O. Oncebay-Segura, D. O. Soares-Pinto, E. R. de-Azevedo, T. Tufarelli, G. Adesso. There is more to quantum interferometry than entanglement. *Physical Review A* 95, 052313 (2017).

REFERÊNCIAS

- 1 WINTER, A.; YANG, D. Operational resource theory of coherence. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 12, p. 120404, 2016.
- 2 BAUMGRATZ, T.; CRAMER, M.; PLENIO, M. Quantifying coherence. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 14, p. 140401–1–140401–5, 2014.
- 3 MODI, K. et al. The classical-quantum boundary for correlations: discord and related measures. **Review of Modern Physics**, v. 84, n. 4, p. 1655–1707, 2012.
- 4 KNILL, E.; LAFLAMME, R. Power of one bit of quantum information. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 25, p. 5672–5675, 1998.
- 5 HENDERSON, L.; VEDRAL, V. Classical, quantum and total correlations. **Journal of Physics A: mathematical and general**, v. 34, n. 35, p. 6899–6905, 2001.
- 6 OLLIVIER H; ZUREK, W. Quantum discord: a measure of the quantumness of correlations. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 1, p. 017901–1–017901–4, 2002.
- 7 MAZIERO, J. et al. Classical and quantum correlations under decoherence. **Physical Review A**, v. 80, n. 4, p. 044102–1–044102–4, 2009.
- 8 MAZZOLA L.; PILO, J.; MANISCALCO, S. Sudden transition between classical and quantum decoherence. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 20, p. 200401–1–200401–4, 2010.
- 9 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. **Quantum computation and quantum information**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- 10 HORODECKI, R. et al. Quantum entanglement. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 2, p. 865–941, 2009.
- 11 CIANCIARUSO, M. et al. Universal freezing of quantum correlations within the geometric approach. **Scientific Reports**, v. 5, p. 10177–1–10177–17, 2015.
- 12 GUHNE, O.; TÓTH, G. Entanglement detection. **Physics Reports**, v. 474, n. 1-6, p. 1–75, 2009.
- 13 BALIAN, R. **From microphysics to macrophysics: methods and applications of statistical physics**. New York: Springer, 1991.
- 14 GIROLAMI, D.; TUFARELLI, T.; ADESSO, G. Characterizing nonclassical correlations via local quantum uncertainty. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 24, p. 240402, 2013.
- 15 GIROLAMI, D. et al. Quantum discord determines the interferometric power of quantum states. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 21, p. 210401–1–210401–5, 2014.
- 16 BROMLEY, T. R.; CIANCIARUSO, M.; ADESSO, G. Frozen quantum coherence. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 21, p. 210401, 2015.

- 17 LANG, M. D.; CAVES, C. M. Quantum discord and the geometry of bell-diagonal states. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 15, p. 150501, 2010.
- 18 LUO, S. Quantum discord for two-qubit systems. **Physical Review A**, v. 77, n. 4, p. 042303–1–042303–6, 2008.
- 19 MAZZOLA, L.; PILO, J.; MANISCALCO, S. Frozen discord in non-markovian dephasing channels. **International Journal Quantum Information**, v. 9, n. 3, p. 981–991, 2011.
- 20 YOU, B.; CEN, L.-X. Necessary and sufficient conditions for the freezing phenomena of quantum discord under phase damping. **Physical Review A**, v. 86, n. 1, p. 012102–1–012102–5, 2012.
- 21 MEYER, D. A. Sophisticated quantum search without entanglement. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 9, p. 2014–2017, 2000.
- 22 DATTA, A.; SHAJI, A.; CAVES, C. M. Quantum discord and the power of one qubit. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 5, p. 050502–1–050502–4, 2008.
- 23 DILLENCHNEIDER, R. Quantum discord and quantum phase transition in spin chains. **Physical Review B**, v. 78, n. 22, p. 224413, 2008.
- 24 SARANDY, M. S. Classical correlation and quantum discord in critical systems. **Physical Review A**, v. 80, n. 2, p. 022108–1–022108–9, 2009.
- 25 BENSTSSON, I.; ZYCZKOWSKI, K. **Geometry of quantum states**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- 26 PAULA, F. M. et al. Overcoming ambiguities in classical and quantum correlation measures. **EPL**, v. 108, n. 1, p. 10003–1–10003–5, 2014.
- 27 AARONSON, B. et al. Hierarchy and dynamics of trace distance correlations. **New Journal of Physics**, v. 15, n. 9, p. 093022–1–093022–18, 2013.
- 28 AARONSON, B.; FRANCO, R. L.; ADESSO, G. Comparative investigation of the freezing phenomena for quantum correlations under nondissipative decoherence. **Physical Review A**, v. 88, n. 1, p. 012120–1–012120–7, 2013.
- 29 PAULA, F. M.; OLIVEIRA, T. R. de; SARANDY, M. S. Geometric quantum discord through the Schatten 1-norm. **Physical Review A**, v. 87, n. 6, p. 064101–1–064101–4, 2013.
- 30 PIANI M.; HORODECKI, P.; HORODECKI, R. No-local-broadcasting theorem for multipartite quantum correlations. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 9, p. 090502–1–090502–4, 2008.
- 31 PIANI, M. Problem with geometric discord. **Physical Review A**, v. 86, n. 3, p. 034101–1–034101–3, 2012.
- 32 PASSANTE G.; MOUSSA, O.; LAFLAMME, R. Measuring geometric quantum discord using one bit of quantum information. **Physical Review A**, v. 85, n. 3, p. 032325–1–032325–5, 2012.

- 33 BROWN, E. et al. Vanishing geometric discord in noninertial frames. **Physical Review A**, v. 86, n. 3, p. 032108–1–032108–9, 2012.
- 34 TUFARELLI, T. et al. The geometric approach to quantum correlations: computability versus reliability. **Journal of Physics A: mathematical and theoretical**, v. 46, n. 27, p. 275308, 2013.
- 35 XU, J. Analytical expressions of global quantum discord for two classes of multi-qubit states. **Physics Letters A**, v. 377, n. 3-4, p. 238 – 242, 2013.
- 36 STRELTSOV, A. **Genuine quantum coherence**. Disponível em: [⟨arXiv:1511.08346v1⟩](#). Acesso em: 03 março 2016.
- 37 YADIN, B. et al. **Quantum processes which do not use coherence**. Disponível em: [⟨arXiv:1512.02085v1⟩](#). Acesso em: 03 março 2016.
- 38 CHITAMBAR, E.; GOUR, G. Critical examination of incoherent operations and a physically consistent resource theory of quantum coherence. **Physical Review Letters**, v. 117, n. 3, p. 030401–1–030401–5, 2016.
- 39 ALMEIDA, M. P. et al. Environment-induced sudden death of entanglement. **Science**, v. 316, n. 5824, p. 579–582, 2007.
- 40 SOARES-PINTO, D. O. et al. Equivalence between Redfield and master-equation approaches for a time-dependent quantum system and coherence control. **Physical Review A**, v. 83, n. 6, p. 062336–1–062336–11, 2011.
- 41 SILVA, I. A. **Medida da dinâmica de correlações quânticas em ressonância magnética nuclear**. 2013. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 42 SILVA, I. A. et al. Measuring bipartite quantum correlations of an unknown state. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 14, p. 140501–1–140501–6, 2013.
- 43 CHANDA, T. et al. Freezing of quantum correlations under local decoherence. **Physical Review A**, v. 91, n. 6, p. 062119–1–062119–14, 2015.
- 44 GERSHENFELD, N.; CHUANG, I. Bulk spin-resonance quantum computation. **Science**, v. 275, n. 5298, p. 350–356, 1997.
- 45 CORY, D.; FAHMY, A.; HAVEL, T. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 94, n. 5, p. 1634–1639, 1997.
- 46 OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; SARTHOUR, R. S.; FREITAS, J. C. C.; DEAZEVEDO, E. R. **NMR quantum information processing**. Oxford: Elsevier, 2007.
- 47 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. New York: Springer, 1989.
- 48 LEVITT, M. H. **Spin dynamics: basis of nuclear magnetic resonance**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008.

- 49 TELES, J. **Tomografia de estado quântico via ressonância magnética nuclear através de rotações globais do sistema de spins**. 2007. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 50 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications**. Cambridge: Blackwell Science Ltd, 2002.
- 51 SORENSEN, O. W. et al. Product operator formalism for the description of nmr pulse experiments. **Progress in NMR Spectroscopy**, v. 16, n. Supplement C, p. 163–192, 1983.
- 52 KEELER, J. **Undertanding NMR spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- 53 FORTUNATO, E. et al. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 17, p. 7599–7606, 2002.
- 54 NELDER J.A.; MEAD, R. A simplex-method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- 55 FERREIRA, A. G. de A. **Utilização de pulsos de radiofrequência fortemente modulados no processamento de informação quântica via ressonância magnética nuclear**. 2009. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 56 LONG, G.; YAN, H.; YANG-SUN. Analysis of density matrix reconstruction in nmr quantum computing. **Journal of Optics B: quantum and semiclassical optics**, v. 3, n. 6, p. 376–381, 2001.
- 57 AUCCAISE, R. **Estudo de processos quânticos através da ressonância magnética nuclear em sistemas quadrupolares**. 2008. 195 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.
- 58 TELES, J. et al. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, p. 154506–1–154506–8, 2007.
- 59 BRASIL, C. A. **Tomografia de estados quânticos em sistemas de 3 q-bits: uma ferramenta da ressonância magnética nuclear em computação quântica**. 2008. 296 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 60 SOUZA, A. M. et al. Nuclear spin 3/2 electric quadrupole relaxation as a quantum computation. **Quantum Information and Computation**, v. 10, n. 7–8, p. 653–663, 2010.
- 61 PAULA, F. M. et al. Observation of environment-induced double sudden transitions in geometric quantum correlations. **Physical Review Letters**, v. 111, n. 25, p. 250401–1–250401–5, 2013.

- 62 NGONGANG, A. D. **Development of compounds suitable for NMR quantum computing**. 2011. 111 p. PhD Thesis (Natural Sciences) - Technische Universität München, Munique, 2011.
- 63 SILVA, I. A. et al. **NMR contributions to the study of quantum correlations**. Disponível em: [⟨arXiv:1612.02488⟩](#). Acesso em: 11 abril 2017.
- 64 MARX, R. et al. Engineering of an all-heteronuclear 5-qubit nmr quantum computer. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 442–447, 2015.
- 65 ZUREK, W. H. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, n. 3, p. 715–775, 2003.
- 66 CORNELIO, M. et al. Emergence of the pointer basis through the dynamics of correlations. **Physical Review Letters**, v. 109, n. 19, p. 190402–1–190402–5, 2012.
- 67 KNILL, E.; CHUANG, I.; LAFLAMME, R. Effective pure states for bulk quantum computation. **Physical Review A**, v. 57, n. 5, p. 3348–1–3348–, 1998.
- 68 LONG, G.; YAN, H.; SUN, Y. Effective pure states for bulk quantum computation. **Journal of Optics B: quantum semiclassical optics**, v. 3, n. 5, p. 376–381, 2001.
- 69 PAULA, F. M. et al. Geometric classical and total correlations via trace distance. **EPL**, v. 103, n. 5, p. 50008–1–50008–6, 2013.
- 70 SILVA, I. A. et al. Observation of time-invariant coherence in a nuclear magnetic resonance quantum simulator. **Physical Review Letters**, v. 117, n. 16, p. 160402–1–160402–6, 2016.
- 71 CIANCIARUSO, M.; BROMLEY, T. R.; ADESSO, G. **Accessible quantification of multiparticle entanglement**. Disponível em: [⟨arXiv:1507.01600v2⟩](#). Acesso em: 10 fevereiro 2016.
- 72 BONK, F. A. **Tomografia de estados quânticos em sistemas de núcleos quadrupolares em spin 3/2: uma aplicação da ressonância magnética nuclear à computação quântica**. 2005. 117 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Apêndices

APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DE ESTADOS PSEUDO-PUROS

Como apresentado no Capítulo 3.3 (equação (3.28)), a matriz densidade de um sistema possui uma parte proporcional à matriz identidade e uma parte denominada de matriz de desvio,

$$\rho_0 = \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{1} + \epsilon I_z. \quad (\text{A.1})$$

Como apenas a matriz de desvio contribui para o sinal detectável, é possível produzir rotações no estado de equilíbrio térmico em conjunto com processos de medida que gerem matrizes de desvio que podem ser relacionados à estados puros, os denominados Estados Pseudo-Puros. (44,45) No entanto, a matriz densidade de desvio no equilíbrio é proporcional à I_z , o que corresponde a um estado misto e, infelizmente, estados puros não podem ser produzidos a partir de transformações unitárias em estados mistos (46), visto que, se ρ é uma mistura estatística então $\text{Tr}(\rho^2) < 1$. E se $\rho' = U\rho U^\dagger$, onde U é uma transformação unitária, logo

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho'^2) &= \text{Tr}([U\rho U^\dagger]^2) = \text{Tr}(U\rho U^\dagger U\rho U^\dagger) \\ &= \text{Tr}(U\rho^2 U^\dagger) = \text{Tr}(\rho^2) < 1. \end{aligned}$$

Assim, para a produção de estados pseudo-puros também são necessárias rotações não-unitárias ou a realização de médias sobre diferentes estados mistos. Duas das técnicas empregadas neste processo são (46,49):

- Média Temporal: um conjunto de estados mistos é criado através de transformações unitárias de forma que a soma destes estados corresponda a uma matriz que pode ser escrita em termos de uma parte proporcional à matriz identidade e uma parte correspondente ao estado puro desejado. (67) Por exemplo (46), dado um estado misto de dois q-bits representado pela matriz densidade diagonal,

$$\rho_{ini} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d \end{bmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

se um certo conjunto de transformações unitárias for aplicado neste estado inicial, tais como

$$U_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, U_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, U_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

onde U_0 é a matriz identidade, o que corresponde a nenhuma aplicação de pulsos de RF, e U_1 e U_2 são rotações correspondentes às seguintes sequências de pulsos,

$$U_1 = \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^{I_1} U_J \left(\frac{1}{2J}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^{I_1} \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^{I_2} U_J \left(\frac{1}{2J}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^{I_2} \quad (\text{A.4})$$

$$U_2 = \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^{I_2} U_J \left(\frac{1}{2J}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^{I_2} \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^{I_1} U_J \left(\frac{1}{2J}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^{I_1}, \quad (\text{A.5})$$

obtém-se,

$$\rho = U_0 \rho_{ini} U_0^\dagger + U_1 \rho_{ini} U_1^\dagger + U_2 \rho_{ini} U_2^\dagger = \begin{bmatrix} 3a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b+c+d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b+c+d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b+c+d \end{bmatrix},$$

mas sendo ρ_{ini} uma matriz densidade, então $a + b + c + d = 1$. Consequentemente,

$$\rho = \begin{bmatrix} 1-a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 4a-1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

ou seja, $\rho = (1-a)I + (4a-1)|00\rangle\langle 00|$. Como o primeiro termo desta soma é proporcional à identidade, então não contribui para o sinal detectável. Assim, este estado inicial pode ser usado como um estado puro.

- **Média Espacial:** esta técnica combina o uso de pulsos de RF com gradientes de campo magnético. A função do gradiente de campo é dividir o sistema espacialmente em vários sub-ensembles, de forma que cada um deles adquira uma evolução distinta quando o gradiente for aplicado. Ou seja, para um gradiente de campo na direção-z, cada região do plano transversal estará sujeito a um ganho de fase distinto. O estado pseudo-puro desejado corresponderá à média sobre todos os sub-ensembles. O objetivo do método é, então, criar um estado com as populações desejadas (mesmo que apresentando elementos fora da diagonal) e utilizar o gradiente de campo para eliminar estes termos indesejados. A grande vantagem deste método é que o estado alvo é obtido após uma única aplicação da sequência de pulsos. Por exemplo (46), se uma operação na forma

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{2} & 0 \\ 0 & i & 0 & i \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

for aplicada à matriz de equilíbrio térmico de um sistema de spins $3/2$, então a matriz densidade resultante será,

$$\rho = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -i \\ 0 & 0 & i & -1/2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Observa-se, então, que o segundo termo desta matriz pode ser reescrito na forma,

$$\begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -i \\ 0 & 0 & i & -1/2 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

ou seja, em termos de uma parte proporcional à identidade e uma parte que possui a mesma forma do estado pseudo-puro $|00\rangle$ exceto pela presença dos termos fora da diagonal. Assim, aplicando-se o gradiente de campo por um tempo suficientemente longo, elimina-se as coerências indesejadas e a matriz de desvio obtida passa a ser equivalente ao estado pseudo-puro $|00\rangle$.

APÊNDICE B – PULSOS FORTEMENTE MODULADOS

Pulsos de RF são ditos modulados em amplitude ou fase quando as curvas de amplitude $B_1(t)$ ou de fase $\phi(t)$ possuem dependência temporal de maneira que o sistema de spins sofra uma evolução temporal específica. No caso em que os parâmetros B_1 e ϕ são mantidos constantes ao longo de toda a duração do pulso, denomina-se pulsos retangulares. Com isto, Fortunato, E. et al. (53) propuseram a utilização de uma sequência de transições discretas nos parâmetros do pulso de RF, ou seja cada pulso é dividido em um número k de segmentos retangulares de forma que durante cada segmento os três parâmetros do pulso: amplitude (ω_k), fase (ϕ_k), duração (t_k) são mantidos constantes,

$$U_{\text{SMP}} = \sum_{n=1}^k U(\omega_n, \phi_n, t_n). \quad (\text{B.1})$$

Esses parâmetros são, então, escolhidos utilizando um método de otimização numérica de forma que o pulso como um todo execute operação unitária pré-determinada. Assim, é possível otimizar todo um conjunto finito de operações unitárias que serão empregadas no método de média temporal para a produção de um determinado estado pseudo-puro.

O método de otimização numérica por trás dos pulsos SMP se baseia no fato de que com um número suficiente de parâmetros de controle qualquer tipo de evolução temporal pode, a princípio, ser representada. O cálculo analítico dos parâmetros de pulso necessário para criação de uma determinada evolução não é de fácil resolução. No entanto, dado um conjunto de parâmetros, obter a transformação gerada por ele em um estado inicial é trivial. Assim, medindo-se o quão próximo uma certa evolução está de levar um estado inicial para um estado alvo, é possível ajustar os parâmetros para que a transformação desejada seja encontrada.

A avaliação da proximidade entre a transformação obtida e a desejada é feita através do cálculo da fidelidade (53), onde calcula-se a projeção de um estado sobre outro. Assim, se ρ_{alvo} corresponde à matriz de desvio desejada e ρ_{smp} à matriz obtida após a otimização dos parâmetros de pulso, então

$$F(\rho_{\text{alvo}}, \rho_{\text{smp}}) = \frac{\text{Tr}(\rho_{\text{alvo}}\rho_{\text{smp}})}{\sqrt{\text{Tr}(\rho_{\text{alvo}}^2)\text{Tr}(\rho_{\text{smp}}^2)}} \quad (\text{B.2})$$

onde, a função fidelidade varia de -1 , para estados antiparalelos, até 1 , para estados paralelos, passando por 0 no caso de estados ortogonais. Como, em geral, os algoritmos de otimização são construídos de forma a minimizar uma função, definimos $F_- = 1 - F$ de forma que $F_- = 0$ ($F = 1$) corresponde à uma otimização perfeita.

Neste trabalho, os parâmetros ótimos foram determinados a partir do método de minimização Simplex Nelder-Mead. (54) O programa parte de valores iniciais aleatórios.

Figura 30 – Fluxograma descrevendo o programa de otimização de SMPs.

Fonte: SILVA. (41)

Após uma execução do Simplex a fidelidade do resultado obtido é verificada. Caso a fidelidade esteja dentro de um limite pré-estabelecido, o programa retorna os parâmetros encontrados. Caso contrário, outra sequência de Simplex é executada até que um valor suficientemente bom seja obtido. O fluxograma na Figura 30 ilustra este procedimento. Mais detalhes sobre este método podem ser encontrados nas Ref. (41,49,55)

APÊNDICE C – TOMOGRAFIA DE ESTADO QUÂNTICO

Como apresentado na seção 3.4.2, toda a informação relevante de um sistema está contida na matriz densidade que o representa. E no caso de sistemas de RMN, mais especificamente, na matriz de desvio. Sendo assim, dado um sistema qualquer de dois q-bits (I e S), descrito por uma matriz de desvio na forma,

$$\Delta\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13} & \rho_{23} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14} & \rho_{24} & \rho_{34} & \rho_{44} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.1})$$

a realização de uma medida de RMN sobre o primeiro q-bit, matematicamente descrita como,

$$M_+ \propto \text{Tr}\{\Delta\rho I_+ \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2}\}, \quad (\text{C.2})$$

onde $I_+ = (I_x + iI_y)$, fornece apenas algumas posições desta matriz, denominados de observáveis diretos de RMN. Por exemplo, supondo que este sistema seja um sistema de 2 spins 1/2 acoplados. Então, $I_x = \frac{1}{2}(\sigma_x \otimes \mathbb{1})$ e $I_y = \frac{1}{2}(\sigma_y \otimes \mathbb{1})$. Com isso, segue que

$$\begin{aligned} M_+ &\propto \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13} & \rho_{23} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14} & \rho_{24} & \rho_{34} & \rho_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \\ &= \rho_{13} + \rho_{24}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

De forma semelhante, se uma medida for feita sobre o segundo q-bit,

$$\begin{aligned} M_+ &\propto \text{Tr}\{\Delta\rho S_+\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13} & \rho_{23} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14} & \rho_{24} & \rho_{34} & \rho_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \\ &= \rho_{12} + \rho_{34}, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

onde $S_+ = (S_x + iS_y)$, para $S_x = \frac{1}{2}(\mathbb{1} \otimes \sigma_x)$ e $S_y = \frac{1}{2}(\mathbb{1} \otimes \sigma_y)$. Assim, neste caso, apenas os elementos ρ_{12} , ρ_{13} , ρ_{24} , ρ_{34} são observáveis diretos de RMN, também chamados de Posições de Leitura.

No caso de um sistema de spins $3/2$, o operador de medida direta é dado por

$$I_+ = I_x + iI_y = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.5})$$

Consequentemente, as posições de leitura serão ρ_{12} , ρ_{23} , ρ_{34} .

O método de TEQ tem como objetivo determinar completamente a matriz densidade de um sistema. No entanto, como apenas as posições de leitura são diretamente acessíveis, a tomografia consiste em aplicar pulsos de RF de forma que os elementos das demais posições sejam transferidos para as posições de leitura, de forma que quando uma nova leitura for realizada outros elementos da matriz densidade se tornem observáveis. Por exemplo, sendo um pulso $\pi/2$ de fase x sobre o primeiro q-bit de um sistema de 2 spins $1/2$ da forma,

$$R_x(\pi/2) = \begin{bmatrix} \sqrt{3} & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & -i\sqrt{3} \\ -i\sqrt{3} & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -i\sqrt{3} & 0 & \sqrt{3} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.6})$$

então, após a aplicação deste pulso e de uma nova leitura, o resultado obtido será

$$\begin{aligned} M_+ &\propto \text{Tr}\{R_x(\pi/2)\Delta\rho R_x(\pi/2)^\dagger I_+\} \\ &= 6(\rho_{13} + \rho_{24}) - 3i(\rho_{11} + \rho_{22} - \rho_{33} - \rho_{44}). \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Com isto, os elementos diagonais na matriz de desvio também se tornam observáveis de RMN e, desta forma, é possível reconstruir completamente a matriz de desvio.

A Figura 31 apresenta um exemplo de aplicação desta técnica em um sistema de 2 spins $1/2$ acoplados via acoplamento J. No centro da figura, gráficos em barras representam as partes real e imaginária da matriz densidade e ao redor apresenta-se os espectros com os respectivos pulsos em destaque, onde I representa o operador identidade e X e Y são as fases dos pulsos $\pi/2$. Em azul estão as fases dos pulsos a serem aplicados no primeiro q-bit e em vermelho no segundo q-bit. Os espectros em azul indicam que a aquisição ocorreu no primeiro e em rosa no segundo q-bit. Assim, para a reconstrução total da matriz densidade é necessário realizar 18 aquisições de espectro, 9 para cada q-bit. Os espectros contribuem com 4 valores de amplitude, referentes as partes real e imaginária de cada uma das duas linhas. Com isso, são obtidos 72 valores que serão associados, cada um, à uma equação como a Eq. (C.7). Estas equações compõem um sistema que poderá ser resolvido através de um método numérico modificado de mínimos quadrados (57). Portanto, apesar de eficiente, o método de TEQ pode implicar em experimentos de longa duração e que envolvam empregar vários cálculos matemáticos na reconstrução da matriz

Figura 31 – Ilustração da técnica de tomografia para um sistema de dois spins 1/2 acoplados via acoplamento J . No centro da figura, gráficos em barras representando as partes real e imaginária da matriz densidade e ao redor apresenta-se os espectros com os respectivos pulsos em destaque, onde I representa o operador identidade e X e Y são as fases dos pulsos $\pi/2$. Em azul estão as fases dos pulsos a serem aplicados no primeiro q-bit e em vermelho no segundo q-bit. Os espectros em azul indicam que a aquisição ocorreu no primeiro e em rosa no segundo q-bit.

Fonte: SILVA. (41)

densidade desejada. Além deste método, existem outros métodos otimizados envolvendo um número menor de leituras, como o método apresentado no texto principal desta tese (seção 3.4.2).

No caso de sistemas quadrupolares, o método de TEQ foi implementado inicialmente utilizando-se esta mesma idéia, ou seja, aplicar pulsos de RF para transferir os elementos da matriz de desvio para as posições de leitura e, com isto, obter um conjunto de equações que permita reconstruir a matriz densidade. No entanto, para a realização deste procedimento era necessário aplicar pulsos seletivos (46,72), o que, em geral, é pouco conveniente devido à sua longa duração. A implementação deste método via pulsos não-seletivos foi desenvolvida no trabalho de doutorado de Teles. (49) Faremos aqui uma breve exposição deste método voltado para aplicação em sistemas de spin 3/2, para maiores detalhes vide Refs. (49,57,58)

Como o método de TEQ baseia-se na aplicação de rotações sobre um sistema para que elementos fora das posições de leitura possam ser observados, é interessante expandir o operador densidade na base dos Tensores Irredutíveis (T_{lm}), visto que esta apresenta

propriedades interessantes sob rotações. Com isto, escrevemos

$$\rho = \sum_{lm} a_{lm} T_{lm}. \quad (\text{C.8})$$

Assim, o objetivo deste método é determinar os coeficientes da expansão (a_{lm}). Aplicando-se uma rotação na matriz densidade ρ ,

$$\tilde{\rho} = U_R \rho U_R^\dagger, \quad (\text{C.9})$$

onde $U_R = e^{i\theta I \hat{u}_\phi}$, representa uma rotação de um ângulo θ na direção ϕ . Estes ângulos podem ser escrito em termos dos ângulos de Euler, $D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha I_z} e^{-i\beta I_y} e^{-i\gamma I_z}$, que se relacionam com os ângulos de rotação de acordo com:

$$\begin{aligned} \alpha &= -\gamma = -\phi - \frac{\pi}{2} \\ \beta &= -\theta \end{aligned}$$

Sob rotações, os tensores irredutíveis se transformam de forma que,

$$D(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm} D^\dagger(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^l(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm'}, \quad (\text{C.10})$$

onde as funções $D_{mm'}^l$ podem ser expressas em termos das funções de Wigner reduzidas,

$$D_{mm'}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{mm'}^l(\beta) e^{-im\gamma}. \quad (\text{C.11})$$

Com isto, a matriz densidade rotacionada pode ser escrita como,

$$\tilde{\rho} = \sum_{l,m} a_{lm} \sum_{m'} e^{i(m-m')(\phi-\pi/2)} d_{mm'}^l(-\theta) T_{lm'}. \quad (\text{C.12})$$

O sinal de RMN (proporcional à magnetização transversal) obtido a partir deste estado será, então

$$M_+(t) = \text{Tr}\{U_{evol}(t) \cdot \tilde{\rho} \cdot U_{evol}^\dagger(t) \cdot I_+\} e^{i\alpha_R}, \quad (\text{C.13})$$

onde $I_+ = I_x + iI_y$, $U_{evol} = e^{-iHt/\hbar}$ é o operador de evolução temporal, com H a Hamiltoniana livre de perturbações de RF (como descrito na seção ??) e α_R o ângulo entre o eixo x dos pulsos de RF e a direção definida como eixo real da detecção, ou seja, a fase do receptor.

Substituindo a equação (C.12) em (C.13), faz-se necessário calcular

$$\text{Tr}\{T_{lm'} U_{evol}^\dagger I_+ U_{evol}\} = \sum_{ij} e^{i\omega_{ij}t} [I_+]_{ij} [T_{lm'}]_{ji}, \quad (\text{C.14})$$

onde usamos que $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$. Como o operador I_+ é função apenas dos tensores de ordem $m = 1$ e os tensores irredutíveis satisfazem a relação,

$$T_{l,m} = (-1)^m T_{l,-m}, \quad (\text{C.15})$$

então segue que,

$$\text{Tr}\{T_{lm'}U_{evol}^\dagger I_+ U_{evol}\} = \delta_{m',-1} \sum_{i,j} e^{i\omega_{ij}t} [I_+]_{ij} [T_{l,-1}]_{ji}. \quad (\text{C.16})$$

Sendo $M(t) = \sum_{ij} f_{ij}(t) S_{ij}$, onde f_{ij} são as oscilações correspondentes às frequências de transição e S_{ij} as amplitudes espectrais. Então, substituindo (C.14) em (C.13) e aplicando a propriedade das funções de Wigner reduzidas: $d_{-1,-m}^l = (-1)^{m-1} d_{1,m}^l$ obtemos

$$S_{ij} = \sum_{lm} a_{lm} e^{i(m+1)(\phi-\pi/2)} d_{m,-1}^l(-\theta) [I_+]_{ij} [T_{l,-1}]_{ji} e^{i\alpha_R}. \quad (\text{C.17})$$

O próximo passo do método consiste em realizar o processo conhecido como seleção de coerências, ou seja, obter um sinal que seja proveniente de uma única ordem m de coerência. Isto pode ser feito aplicando-se o método de média temporal de forma similar ao que é feito na produção de estados pseudo-puros (como exposto na Seção ??). Em cada passo N da média, as fases ϕ e α_R devem ser adequadamente variadas de forma que as contribuições indesejadas sejam eliminadas, assim

$$\bar{S}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} S_{ij}(\phi_n, \alpha_{Rn}), \quad (\text{C.18})$$

satisfazendo

$$\begin{aligned} \phi_n &= 2\pi n/N + \pi/2 \\ \alpha_{Rn} &= 2\pi n(m-1)/N \\ N &\geq 4 + m, \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

o que resulta em,

$$\bar{S}_{ij} = \sum_{l,m} a_{lm} d_{1,m}^l(-\theta) [A_l]_{ij} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi n(m'-m)/N}, \quad (\text{C.20})$$

onde $[A_l]_{ij} = [I_+]_{ij} [T_{l,-1}]_{ji}$. E com isto, obtém-se a seleção da coerência de ordem m' ,

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi n(m'-m)/N} = N\delta_{m,m'}. \quad (\text{C.21})$$

Logo,

$$\bar{S}_{ij}(m') = \sum_l a_{lm'} d_{1,m'}^l(-\theta) [A_l]_{ij}. \quad (\text{C.22})$$

E com isto, obtém o sistema linear que permite obter os coeficientes a_{lm} ,

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} &= \mathbf{b} \\ A_{p,q} &= [A_l]_{ij} \\ x_q &= a_{lm'} d_{1,m'}^l(-\theta) \\ b_p &= \bar{S}_{ij}(m') \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Os valores de θ , ϕ e α_R necessários para a realização da tomografia podem ser encontrados nas Refs. (49, 57, 58)

APÊNDICE D – DESCRIÇÃO DA SEQUÊNCIA DE PULSOS DO EXPERIMENTO EM 4 Q-BITS

Para a criação do termo de *multiqumtum* proporcional ao operador $\sigma_z^{\otimes 4}$, necessário para a criação do estado inicial no experimento de 4 q-bits, foi aplicada a sequência de pulsos ilustrada na Figura 28. Neste caso foi utilizada a técnica de ciclagem de fase em substituição a aplicação de gradientes de campo.

A etapa de preparação deste termo, $\sigma_z^{\otimes 4}$, pode ser descrita pela aplicação do operador

$$U_4 = R^H \left(\frac{\pi}{2}, ph_5 \right) J(d_{HP}) R^{H,P}(\pi, ph_4) J(d_{HP}) J(d_{HC}) R^{H,C}(\pi, ph_3) \\ J(d_{HC}) J(d_{HF}) R^{H,F}(\pi, ph_2) J(d_{HF}) R^H(\theta, ph_1), \quad (D.1)$$

onde $R^k(\theta, \phi)$ indica uma rotação de θ em torno do eixo definido por ϕ para o spin k , equação (3.8). E $J(d_{kl})$ indica evolução sob o acoplamento J para os spins k e l , $J(d_{kl}) = e^{-2\pi i \hbar J_{kl} I_{kz} I_{lz} d_{kl}}$.

Considerando o processo de ciclagem de fase de 8 etapas, descrito na Tabela 8, definimos o operador U_4 na etapa i como sendo

$$U_4^i = U_4(ph_1^i, ph_2^i, ph_3^i, ph_4^i, ph_5^i), \quad (D.2)$$

logo, o operador total para a preparação do termo $\sigma_z^{\otimes 4}$ é dado por $\bar{U}_4 = \sum_{i=1}^8 U_4^i$. Consequentemente, o resultado da ciclagem de fase é dado por

$$\rho_m = \frac{1}{8} \bar{U}_4 \cdot \rho_{eq} \cdot \bar{U}_4^\dagger. \quad (D.3)$$

Tabela 9 – Matriz densidade, em termos de operadores produto, obtida após cada etapa da ciclagem de fase presente na sequência de pulsos ilustrada na Figura 28.

1	$\frac{1}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z + \frac{1}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
2	$\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
3	$-\frac{1}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z + \frac{1}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
4	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
5	$-\frac{1}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{1}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
6	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
7	$\frac{1}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{1}{2}\sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$
8	$\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z$

Fonte: Elaborada pela autora.

A simulação teórica desta sequência de pulsos mostra a obtenção dos termos apresentados na Tabela 9 em cada etapa da ciclagem de fase. Consequentemente, o somatório das etapas fornece o termo desejado $\rho_m \propto \sigma_z^{\otimes 4}$.

A aplicação desta ciclagem de fase ainda permite eliminar possíveis erros na calibração de pulsos, que implica no aparecimento de outros termos além dos apresentados na Tabela 9. Ainda assim, simulações computacionais considerando um erro de calibração de 5% resultam em uma perda de 4% na magnetização final.

$$c_i = \text{Tr}\{\rho \sigma_i^{\otimes N}\} \tag{D.4}$$