

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

Adriane Consuelo Leal Auccaise

**Geração de estados gato de Schrödinger e estudo da
relaxação nuclear em spins quadrupolares via RMN**

São Carlos

2022

Adriane Consuelo Leal Auccaise

Geração de estados gato de Schrödinger e estudo da relaxação nuclear em spins quadrupolares via RMN

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

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2022

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.

Auccaise, Adriane Consuelo Leal

Geração de estados gato de Schrödinger e estudo da relaxação nuclear em spins quadrupolares via RMN / Adriane Consuelo Leal Aucaise; orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2022.

123 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Cristal líquido liotrópico. 3. Gato de Schrödinger. 4. Relaxação Magnética Nuclear. 5. Teoria de Redfield. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente meus pais que sempre me apoiaram e me ajudaram. Minha mãe que saiu do sítio para trabalhar de doméstica para que eu pudesse estudar.

Ao meu esposo Ruben Auccaise Estrada que sempre me incentivou. Você sempre estará na minha vida. Amo você !

Aos meu animais de estimação, meus cachorros Polota e Polônio e meus gatos Salem, Frajola e Gaita, por ajudarem na recuperação da minha saúde mental.

À dona Nay Ruth Estrada de Auccaise, Monica Auccaise e Carina Auccaise por todo carinho que possuem comigo.

À Eveline Drevenowski, Thiago Drevenowski, Luiz Neto, Gislaine Pereira, Thalyta Tavares Martins, Larissa Fernandes de Aquino, Edyvania Emily Martins, Danilo Cius, Kimberly Wolf, Luciana Leal Mayer, Antônio Mayer, Juciana Leal Mayer, Fernanda Leal Mayer, Ana Scudlarek, Dirceu Scudlarek, Daniele Moro, Odino Moro Neto, Prof. Dr. Antonio Sérgio Magalhães de Castro, Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo, Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza, Dr. Jean-Claude Grivel, Prof. Dr. Sergio da Costa Saab, Márcia Lopes Saab, Jussara Gomes, Roberto Beraldi Xavier, Dr. André Hernandes Malavazi, Eder Sanchez Quiceno, Rogério Augusto Capobianco, Debora Balogh, Dr. Mariane Barsi Andreetta, Earl Emery, Dr. Éverton Lucas de Oliveira pela amizade e companheirismo.

Ao amigo Edson Luiz Gea Vidoto, uma pessoa que nunca mediu esforços para me ajudar.

Um agradecimento especial ao Dr. Arthur Gustavo de Araújo Ferreira pela amizade, por sempre me ajudar e por compartilhar seus conhecimentos comigo. Eu tenho muita admiração e respeito por você!

Ao Prof. Dr. Patrick Judeinstein por ter preparado a amostra de Césio Pentadecafluorooctanoato (*Cs-PFO-Cesium Pentadecafluorooctanoate*).

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreetta e Prof. Dr. Javier Alcides Ellena pelo respeito e por seus ensinamentos durante minha monitoria institucional.

Ao Prof. Dr. Diogo de Oliveira Soares Pinto pela amizade e respeito. Eu aprendi muito com suas aulas de Mecânica Quântica B.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pelo apoio, amizade, respeito e discussões durante os quatro anos de doutorado.

Agradeço ao Chefe Administrativo do Serviço de Pós-Graduação Silvio César Athayde, a secretária Thais de Souza Pinto, a bibliotecária do IFSC Maria Cristina Cavarette Dziabas, Ricardo Vital do Prado e todos os demais professores e funcionários do IFSC e da USP que

contribuíram diretamente ou indiretamente durante o período do doutorado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

*“O ontem é história.
O amanhã é um mistério.
Mas o hoje é uma dádiva.
Por isso que se chama presente.”
Filme Kung Fu Panda*

RESUMO

CONSUELO-LEAL, A. **Geração de estados gato de Schrödinger e estudo da relaxação nuclear em spins quadrupolares via RMN**. 2022. 123p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Essa tese foi elaborada dentro do escopo da Informação Quântica, envolvendo aspectos teóricos e experimentais associados à Ressonância Magnética Nuclear. Nesse sentido, realizaram-se estudos teóricos com o intuito de descrever o formalismo da geração de estados gato de Schrödinger e apresentar o desenvolvimento matemático de relaxação nuclear, via a Teoria de Redfield. Por outro lado, os aspectos experimentais foram constituídos de implementações em um sistema de spin $I = 3/2$ para a geração de estados gato de Schrödinger. Por meio de tomografia de estado quântico, obtiveram-se as matrizes densidade com fidelidades acima de 0,96. Sendo assim, funções de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner foram geradas demonstrando padrões de interferência característicos desse tipo de estado quântico. Também, utilizou-se um sistema de spin $I = 7/2$ para o estudo de relaxação magnética, de modo que obtiveram-se as soluções analíticas e numéricas para todos os elementos da matriz densidade. Além disso, para aplicar as equações teóricas implementaram-se dois experimentos de Relaxação Magnética Nuclear: spin-eco e inversão-recuperação, determinando-se assim as densidades espectrais que caracterizam a dinâmica molecular do sistema estudado. Para ambos desenvolvimentos experimentais via RMN foram preparadas amostras de cristais líquidos liotrópicos contendo núcleos de ^{23}Na ($I = 3/2$) e ^{133}Cs ($I = 7/2$).

Palavras-chave: Ressonância Magnética Nuclear. Cristal líquido liotrópico. Gato de Schrödinger. Relaxação Magnética Nuclear. Teoria de Redfield.

ABSTRACT

CONSUELO-LEAL, A. **Schrödinger's cat state generation and study of nuclear relaxation in quadrupole spins via NMR.** 2022. 123p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

This thesis was elaborated within the scope of Quantum Information, involving both theoretical aspects and experimental techniques associated with Nuclear Magnetic Resonance. In this sense, theoretical studies were conducted to describe the formalism of the generation of Schrödinger's cat states and to present the mathematical development of nuclear relaxation via Redfield's theory. On the other hand, the experimental aspects were implemented in a spin $I = 3/2$ system for the generation of Schrödinger's cat states. Density matrices with fidelities above 0.96 were obtained by using quantum state tomography. In this regard, Wigner quasi-probability distribution functions were generated to demonstrate the characteristic interference patterns of this type of quantum state. Also, a spin $I = 7/2$ system was used to study magnetic relaxation in a way that both analytical and numerical solutions for all elements of the density matrix were obtained. In addition, to apply the theoretical equations, two Nuclear Magnetic Relaxation experiments were conducted: spin-echo and inversion-recovery, which allowed determining the spectral densities that characterize the molecular dynamics of the studied system. For both NMR experimental developments, samples of lyotropic liquid crystals containing ^{23}Na ($I = 3/2$) and ^{133}Cs ($I = 7/2$) nuclei were prepared.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance. Lyotropic liquid crystal. Schrödinger's cat. Nuclear Magnetic Relaxation. Redfield Theory.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Para um sistema atômico define-se os ângulos de rotação θ e ϕ em uma esfera de Bloch. O polo norte corresponde à $\zeta = \infty$ (estado excitado) e o polo sul à $\zeta = 0$ (estado fundamental). Para um sistema de spin nuclear o polo norte (sul) é representado por $\zeta = 0$ ($\zeta = \infty$). 27
- Figura 2 – A figura apresenta em a) os quatro pulsos suaves fortemente modulados (SMPs) para um sistema de spin $I = 3/2$ com as respectivas amplitudes $\omega_{1,2,\dots,50}$ e fases $\nu_{1,2,\dots,50}$. A duração de cada modulação foi de $250 \mu\text{s}$. Em b) mostram-se as partes reais e imaginárias geradas a partir de cada pulso suave. Na figura c) a matriz densidade numérica, ρ_{num} , é mostrada e dessa forma pode-se compará-la com a matriz teórica, ρ_{teo} . Nessa simulação obteve-se uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,99$ 30
- Figura 3 – Ângulos de Euler α, β e γ e as três rotações de Euler que leva o sistema de coordenadas inicial (x, y, z) para o sistema de coordenadas final (x''', y''', z''') . 36
- Figura 4 – Funções de Wigner, $d_{1,m}^L$, para o spin $I = 3/2$, onde $L = \{1, 2, \dots, 2I\} = \{1, 2, 3\}$. São apresentadas as funções relacionadas com ordens de coerência: a) ordem zero ($m = 0$), b) primeira ordem ($m = 1$), c) segunda ordem ($m = 2$) e d) terceira ($m = 3$) ordem. Os máximos das funções correspondem aos valores apresentados na Tab.(1). 39
- Figura 5 – a) Do lado esquerdo, a representação pictórica do momento de quadrupolo do núcleo imerso numa região espacial, munido pelo gradiente de campo elétrico de forma elipsoidal, com simetria ao longo do eixo z em relação a um sistema de eixos coordenados cartesianos. Do lado direito, a representação da molécula de Dodecil Sulfato de Sódio e do Césio Pentadecafluorooctanoato. b) Cada um dos bastonetes é a molécula de Dodecil Sulfato de Sódio e do Césio Pentadecafluorooctanoato, respectivamente. Além disso, há a representação de uma amostra de cristal líquido liotrópico inserida no interior de uma bobina de radiofrequência numa sonda de sólidos. c) Acima (abaixo), na cor ciano (magenta), tem-se o espectro experimental do núcleo de Sódio (Césio), após um procedimento de *shimming*, realizado num espectrômetro Tecmag/Jastec 400 MHz, a uma temperatura fixa de 28°C ($27,5^\circ\text{C}$). O valor do acoplamento quadupolar foi em torno de $15220 \pm 70 \text{ Hz}$ ($5970 \pm 40 \text{ Hz}$). 42

Figura 6 – As Figs. a) e b) apresentam a dinâmica experimental da componente x da magnetização, M_x , para o núcleo de Sódio e Césio, respectivamente. Por meio dessa dinâmica calibrou-se o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , os quais foram $10 \mu s$ e $20 \mu s$, respectivamente para o Sódio. Para o Césio o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , foram $4,8 \mu s$ e $9,4 \mu s$, respectivamente. O sinal da magnetização é máximo quando está no plano xy de um sistema de eixos coordenados (tempo de $\pi/2$), e é nulo (tempo de π) quando a magnetização está orientada na direção $-z$ 47

Figura 7 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner, $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, da Eq.(4.37), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 15222$ Hz, para número quântico de spin $I = 3/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$. Nesse caso, os estados gato são gerados, pois há regiões com valores negativos orientadas no plano yz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $\langle \mathbf{I}_x \rangle$, respectivamente. 60

Figura 8 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, da Eq.(4.37), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 5969$ Hz, para número quântico de spin $I = 7/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$. Nesse caso, os estados gato são gerados, pois há regiões com valores negativos orientadas no plano yz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $\langle \mathbf{I}_x \rangle$, respectivamente. 61

Figura 9 – Esquema da sequência de pulsos usada para implementar o estado gato de Schrödinger de spin nuclear. Essa sequência começa com um tempo de espera $d_1 = 250$ ms (tempo necessário para que a magnetização volte ao equilíbrio). Depois, são executados os pulsos modulados (SMPs) durante um tempo de $250 \mu\text{s}$ e isso corresponde com a preparação do estado quântico $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$. A geração do estado gato, $|\vartheta_{FR}\rangle$ ou $|\vartheta_R\rangle$, ocorre quando se realiza uma evolução livre do sistema de spin num tempo de $\tau = 1/(2f_Q) \approx 32,8 \mu\text{s}$, com $f_Q = 15222$ Hz. Após a evolução livre, o procedimento de tomografia é implementado por meio de um pulso *hard*. Em seguida, com o objetivo de proteger o detector, espera-se um tempo de $\tau_{\text{pre}} = 1/f_Q \approx 65,7 \mu\text{s}$ para adquirir o sinal. Por fim, o detector é ligado por um tempo de $t_{\text{acq}} = 49,152$ ms com janela espectral de $sw = 41666,67$ Hz. O decaimento de indução livre (FID) que representa o sinal da magnetização é obtido após aplicar a sequência de pulsos. 62

Figura 10 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner, $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, da Eq.(4.42), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 15222$ Hz, para número quântico de spin $I = 3/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle \mathbf{I}_y \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_y \rangle$, e os estados gato são gerados. Nesse caso, há regiões com valores negativos orientadas no plano xz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo do eixo $\langle \mathbf{I}_x \rangle$ 63

Figura 11 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, da Eq.(4.42), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 5969$ Hz, para número quântico de spin $I = 7/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle \mathbf{I}_y \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_y \rangle$, e os estados gato são gerados. Nesse caso, há regiões com valores negativos orientadas no plano xz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo do eixo $\langle \mathbf{I}_x \rangle$ 64

Figura 12 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear preparado $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9). Nesse caso, o estado não foi evoluído ($\tau = 0 \mu s$), porque testou-se apenas a preparação do estado, ou seja, a implementação somente dos pulsos modulados. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,99$. 66

Figura 13 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{2f_Q}$, na condição de fora da ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,98$ 67

Figura 14 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{f_Q}$, na condição de fora da ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,97$ 68

Figura 15 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{2f_Q}$, na condição de ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,97$ 69

Figura 16 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{f_Q}$, na condição de ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por quatro para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,96$ 70

Figura 17 – Funções de quasiprobabilidade de Wigner experimental a) para o estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$. b) para o estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\vartheta_{FR}\rangle$ da Eq.(4.37), para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$. c) estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$. d) estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\vartheta_R\rangle$ da Eq.(4.42), para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$. e) estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$. Nas figuras a), c) e e) o parâmetro de excitação ζ orienta-se ao longo do eixo $\langle \mathbf{I}_x \rangle$, $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $\langle \mathbf{I}_x \rangle$, respectivamente. Nas figuras b) e d) o parâmetro de excitação ζ tem orientação ao longo dos eixos $\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_x \rangle$ e $\langle \mathbf{I}_y \rangle$ e $-\langle \mathbf{I}_y \rangle$, respectivamente. Nesses casos o estado gato é gerado, pois a função de quasiprobabilidade de Wigner apresenta regiões com valores negativos no plano yz e xz , respectivamente. 71

Figura 18 – As figuras mostram o decaimento da relaxação da magnetização transversal em núcleos de Césio, numa molécula de Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO). É evidenciado a diferença das taxas de relaxação entre as probabilidades de transição. Os símbolos em laranja, azul, verde e vermelho das figuras a), b), c) e d), representam a dinâmica das intensidades da linha central, primeira satélite, segunda satélite e terceira satélite, respectivamente. No quadro do canto superior esquerdo da figura a) é apresentado o espectro de equilíbrio, obtido após a aplicação de um pulso não-seletivo de $\frac{\pi}{2}$ com fase em $-y$ 74

Figura 19 – A figura a) mostra a dinâmica da magnetização transversal experimental obtida por meio da sequência de pulso spin-eco. O ajuste de Redfield também é evidenciado. A barra de erro (calculada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos) está representada na cor ciano. Na figura b), dos 265 espectros, escolheu-se alguns para não poluir a imagem, portanto estão evidenciados apenas 26 espectros. 106

- Figura 20 – A figura a) mostra a dinâmica da magnetização longitudinal experimental obtida por meio da sequência de pulso inversão-recuperação. O ajuste de Redfield também é evidenciado. A barra de erro (calculada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos) está representada na cor ciano. Na figura b) os respectivos espectros são apresentados. 107
- Figura 21 – À esquerda (direita) têm-se as curvas de magnetização transversal (longitudinal) geradas via equações de Redfield (linha contínua preta) e via equação de Bloch (linha contínua verde). Além disso, as linhas verticais vermelhas e azuis ao longo do eixo temporal representam quais componentes contribuem para o modelo teórico de relaxação via as equações de Redfield e Bloch, respectivamente. 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de θ_M que maximizam as funções de Wigner reduzidas $d_{m',m}^L(-\theta)$ para o spin $I = 3/2$	38
Tabela 2 – Valores das fases ν_n dos pulsos de radiofrequência e φ_n do receptor para os experimentos de seleção de coerência para $I = 3/2$, em radianos.	40
Tabela 3 – Elementos da matriz $\mathcal{J}^{(2)}$ que representa o superoperador de Redfield.	89
Tabela 4 – Elementos da matriz $\mathcal{K}^{(1)}$	93
Tabela 5 – Elementos da matriz $\mathcal{J}^{(1)}$ que representa o superoperador de Redfield.	95
Tabela 6 – Elementos da matriz $\mathcal{K}^{(0)}$	100
Tabela 7 – Elementos da matriz $\mathcal{J}^{(0)}$ que representa o superoperador de Redfield.	102
Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelo Matlab que representam a dinâmica da magnetização transversal e longitudinal experimentais.	109
Tabela 9 – Parâmetros e seus desvios padrão que representam a dinâmica da magnetização transversal e que obedecem a Eq.(6.90) como resultado da Teoria de Redfield.	110
Tabela 10 – Parâmetros e seus desvios padrão que representam a dinâmica da magnetização longitudinal e que obedecem a Eq.(6.92) como resultado da Teoria de Redfield.	110
Tabela 11 – Parâmetros que representam a dinâmica da magnetização transversal e que obedecem a Eq.(6.93) como resultado do modelo de Bloch para relaxação.	112
Tabela 12 – Parâmetros que representam a dinâmica da magnetização longitudinal e que obedecem a Eq.(6.94) como resultado do modelo de Bloch para relaxação.	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	ESTADOS COERENTES ATÔMICOS	27
2.1	Hamiltonianos de RMN	28
2.2	Estados pseudo-coerente de spin nuclear	29
3	TOMOGRAFIA DE ESTADO QUÂNTICO	33
3.1	Tensores Irredutíveis	33
3.2	Ângulos de Euler	35
3.3	Cristal líquido	41
3.3.1	Preparação de cristal líquido liotrópico DSS	43
3.3.2	Preparação de cristal líquido liotrópico Cs-PFO	44
3.3.3	Procedimento de calibração de pulso	46
4	ESTADOS GATO DE SCHRÖDINGER	49
4.1	Geração de estados gato de Schrödinger atômicos	49
4.1.1	Sistema quântico 1	50
4.1.2	Sistema quântico 2	51
4.1.3	Sistema quântico 3	53
4.1.4	Sistema quântico 4	54
4.2	Geração de estados gato de Schrödinger de spins nucleares	56
4.3	Função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner	58
5	TEORIA DE RELAXAÇÃO E EQUAÇÃO DE REDFIELD	73
6	TEORIA DE RELAXAÇÃO PARA SPIN $I = 7/2$	81
6.1	Equação de relaxação para coerência de ordem 7	82
6.2	Equação de relaxação para coerência de ordem 6	82
6.3	Equação de relaxação para coerência de ordem 5	84
6.4	Equação de relaxação para coerência de ordem 4	85
6.5	Equação de relaxação para coerência de ordem 3	86
6.6	Equação de relaxação para coerência de ordem 2	88
6.7	Equação de relaxação para coerência de ordem 1	91
6.7.1	Magnetização transversal: Ao longo do eixo x	98
6.8	Equação de relaxação para coerência de ordem 0	99
6.8.1	Magnetização longitudinal: Ao longo do eixo z	104
6.9	Aplicação	105

6.9.1	Aspectos experimentais	105
6.9.2	Aspectos computacionais	105
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	113
7.1	Perspectivas	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICES	121
	APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	123

1 INTRODUÇÃO

Um dos marcos históricos na ciência foi a descoberta da propriedade intrínseca do spin em 1921 por Otto Stern e Walther Gerlach. Sendo assim, explorou-se essa propriedade em diferentes contextos. Por exemplo, Felix Bloch *et al.*¹ e Edward Mills Purcell *et al.*,² em 1946, via Ressonância Magnética Nuclear (RMN), investigaram núcleos de Hidrogênio. Posteriormente, outros sistemas de spins nucleares acoplados, tal como com as espécies nucleares de Carbono,³ Flúor⁴ e Fósforo⁵ foram estudados.

Uma característica em comum dos núcleos citados acima é que o número de spin nuclear $I = 1/2$. Entretanto, a maioria dos elementos químicos conhecidos na atualidade possuem spin $I > 1/2$, o que significa que a maior parte são núcleos quadrupolares. Por exemplo, do almanaque da Bruker*, têm-se o ^{23}Na ($I = 3/2$), ^{27}Al ($I = 5/2$), ^{133}Cs ($I = 7/2$), ^{93}Nb ($I = 9/2$) e ^{14}N ($I = 1$). Desse modo, essa tese explora duas aplicações em núcleos quadrupolares. A primeira delas é a implementação de estados gato de Schrödinger num sistema de spin nuclear $I = 3/2$ e com acoplamento quadrupolar não nulo. A segunda aplicação é dedicada ao estudo de relaxação num sistema de spin nuclear $I = 7/2$ via a Teoria de Redfield.

A primeira aplicação discutida nessa tese diz respeito aos estados gato de Schrödinger numa versão de spin nuclear. O estado gato de Schrödinger é um experimento mental da Mecânica Quântica, onde um decaimento atômico desencadeia na morte de um gato, o qual está trancado numa caixa. Devido ao fato de que os átomos permanecem em superposições de estados, o gato pode estar simultaneamente vivo e morto.⁶ Estados gato de Schrödinger desempenham um papel importante nos testes fundamentais da Teoria Quântica e em muitos processos da teoria de Informação Quântica, tal como Computação Quântica, Teleporte Quântico e medidas de precisão.⁷

Todavia, estados gato de Schrödinger são difíceis de se preparar, porque para sistemas macroscópicos superposições de estados quânticos perdem coerência rapidamente e se tornam misturas estatísticas devido à fortes interações com o ambiente. Portanto, para tornar o experimento mental de Schrödinger factível, um sistema físico com seus próprios estados clássicos ou quasiclássicos seria mais conveniente. Como exemplo, tem-se a Ótica Quântica, onde esses estados correspondem aos estados coerentes $|\alpha\rangle$. Sendo assim, a superposição quântica de $|\alpha\rangle$ e $|-\alpha\rangle$ define um estado gato ótico ou de campo quântico.⁶

Além disso, dentre as numerosas aplicações, estados gato de campo quântico possuem a vantagem de fornecer uma ferramenta eficiente para diferenciar entre uma superposição quântica e uma mistura estatística de dois estados coerentes. A ferramenta é a função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner.⁸ Por exemplo, estados quânticos de luz, considerados em termos

* <https://lsa.umich.edu/content/dam/chem-assets/chem-docs/BrukerAlmanac2011.pdf>.

de fótons, podem ser descritos em coordenadas cartesianas, com suas quadraturas x e p . Dessa forma, a função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner apresenta regiões com valores negativos e há interferências entre as componentes “vivo”, $|\alpha\rangle$, e “morto”, $|\alpha\rangle$.

Embora se tenha comentado de que a geração de estados gato é difícil, alguns trabalhos conseguiram implementá-los em diferentes sistemas físicos. Em 1996, C. Monroe *et al.*⁹ criaram um estado gato de Schrödinger de um oscilador harmônico, formando uma superposição de dois estados coerentes de pacotes de onda, usando um átomo (íon ${}^9\text{Be}^+$) armadilhado e uma sequência de pulsos de lasers. Essa sequência emaranhou os estados internos (eletrônicos) e externos (movimento) do íon, permitindo assim a criação de estados gato. Sendo assim, a superposição desses estados foi comprovada verificando a interferência entre dois pacotes de onda localizados, pois cada pacote de onda estava correlacionado com um estado interno particular do átomo.

No ano de 2005, D. Leibfried *et al.*¹⁰ reportaram a criação de estados gato de até seis qbits atômicos. O espaço do estado dos qbits foi definido por dois estados fundamentais hiperfinos de um íon de Berílio (${}^9\text{Be}^+$). O estado gato correspondeu a uma superposição emaranhada de todos os átomos num estado hiperfino fundamental, $|F = 2, m_F = -2\rangle \equiv |\downarrow\rangle$, e todos os átomos no estado hiperfino excitado, $|F = 1, m_F = -1\rangle \equiv |\uparrow\rangle$. Os resultados experimentais que garantiram o sucesso de implementação do estado gato apresentaram oscilações das intensidades de fluorescência num período codificado num parâmetro angular ϕ . Por meio da aplicação dos procedimentos de preparação de estados com 4, 5 e 6 átomos e de detecção, as intensidades de fluorescência apresentaram 4, 5 e 6 oscilações para o mesmo período.

No ano seguinte, Alexei Ourjoumtsev *et al.*¹¹ publicaram uma análise experimental de um protocolo que permitia gerar um estado “gatinho” de Schrödinger, subtraindo um fóton de um estado de vácuo comprimido. Já em 2007, Alexei Ourjoumtsev *et al.*⁶ demonstraram teoricamente e experimentalmente um protocolo que permitia gerar um estado gato de Schrödinger comprimido com pulsos de luz, contendo dois fótons. O estado exibiu franjas de interferência entre as componentes “vivo” e “morto”, e assim os autores afirmaram que esse poderia ser útil para processamento de Informação Quântica e Teoria Quântica.

Em 2010, Wei-Bo Gao *et al.*¹² exploraram os graus de liberdade de polarização e de momento de fótons e geraram experimentalmente estados gato de seis, oito e dez qbits hiper emaranhados. Hiper emaranhado significa que há emaranhamento simultâneo em múltiplos graus de liberdade que existem naturalmente para vários sistemas físicos. Por exemplo, pode-se codificar informação quântica não apenas na polarização de um único fóton, mas também nos seus modos espaciais.¹³ Sendo assim, os autores afirmaram que o método expandia o espaço de Hilbert efetivo e fornecia um teste versátil para algumas aplicações quânticas, tal como portas lógicas de múltiplos qbits.

Três anos depois, Brian Vlastakis *et al.*¹⁴ demonstraram o controle de multifótons usando um qbit supercondutor acoplado a um guia de onda numa cavidade $3D$. Devido a essa interação

dispersiva ser muito maior do que as taxas de decoerência, permitiu a manipulação simultânea de centenas de fótons. Desse modo, Vlastakis *et al.* criaram estados gato de até cento e onze fótons. Como consequência, esse controle permitiria aplicações em Metrologia Quântica.

Em 2016, Chen Wang *et al.*¹⁵ implementaram um estado gato de dois modos de campo quântico em duas cavidades de microondas mediadas por um átomo artificial. Além disso, apresentaram a Tomografia de Estado Quântico do estado gato. Os autores também comentaram que a habilidade de manipular estados quânticos em multicavidades abre caminho para operações lógicas entre qbits para a Computação Quântica e Comunicação Quântica tolerante a falhas.

Em 2019, Bastian Hacker *et al.*¹⁶ implementaram estados gato de Schrödinger refletindo um pulso de luz coerente com até quatro fótons numa cavidade ótica contendo um átomo de Rubídio, ⁸⁷Rb. Ademais, os autores mostraram que a detecção de um pulso de laser refletido fornece uma ferramenta para emaranhar e realizar portas lógicas em múltiplos átomos armadilhados dentro de cavidades óticas.

No mesmo ano, A. Omran *et al.*¹⁷ usando um simulador quântico programável baseado num átomo neutro com interações mediadas por estados de Rydberg, demonstraram a criação de estados gato de Schrödinger e do tipo de Greenberger-Horne-Zeilinger (GHZ) com até vinte qbits. Essa abordagem foi baseada na engenharia do espectro de energia e usando controle ótimo de sistemas de muitos corpos.

Ainda em 2019, Chao Song *et al.*¹⁸ geraram um estado de GHZ de dezoito qbits e multicomponentes de estados gato de Schrödinger atômicos de vinte qbits em um processador quântico, contendo vinte qbits supercondutores, também referidos como átomos artificiais. Usando a engenharia de Hamiltoniano de *one-axis twisting*, o sistema de qbits uma vez iniciado evoluiu (com tempos específicos) para estados gato de multicomponentes. Os autores alegaram que essa abordagem no viés de Estado Sólido estimularia a explorar os fundamentos físicos de sistemas quânticos de muitos corpos, além de permitir o desenvolvimento de aplicações em Metrologia Quântica e processamento de Informação Quântica.

Dentro do contexto apresentado, em 1997, Agarwal *et.al*¹⁹ propuseram uma teoria de geração de estados gato de Schrödinger atômicos, para um sistema de N átomos idênticos de dois níveis, que interagem coletivamente com um único modo do campo quântico numa cavidade. Os autores demonstraram que uma interação não-linear, a qual aparecia no Hamiltoniano efetivo do sistema, dependia do operador S_z^2 e era responsável pela geração de superposições de estados coerentes atômicos, ou seja, um estado de gato de Schrödinger. Contudo, essa proposta nunca foi implementada até o momento.

Entretanto, notou-se de que o Hamiltoniano efetivo proposto por Agarwal *et.al* era equivalente a um Hamiltoniano de um sistema quadrupolar, e assim pôde-se implementar estados gato de Schrödinger de spin nuclear via Ressonância Magnética Nuclear. Mais precisamente, no presente trabalho considerou-se um processo físico que levou a geração de estados gato por

meio de um sistema quadrupolar em um núcleo de Sódio, usando um cristal líquido liotrópico de Dodecil Sulfato de Sódio. Essa é a primeira parte e aplicação em núcleos quadrupolares da tese.

Já a segunda aplicação dessa tese trata-se do estudo da equação de Redfield para modelar o fenômeno de relaxação em sistemas quadrupolares com $I = 7/2$. Embora a equação de Redfield tenha sido contextualizada por Alfred Guillou Redfield, em 1957, para estudar a dinâmica de relaxação de sistemas de spins nucleares,²⁰ há diferentes abordagens, tal como na área de Informação Quântica. Via a equação de Redfield estudam-se fenômenos de dissipação e decoerência. Segundo Soares-Pinto *et.al.*,²¹ o formalismo de Redfield e a equação mestra têm sido aplicadas para abordar os efeitos do ambiente[†] em protocolos propostos para processamento de Informação Quântica.

Mais recentemente, Hamza Jirari,²⁴ em 2021, publicou um trabalho que teve como objetivo o controle ótimo da decoerência e dissipação de um sistema com um qbit. O autor usou o formalismo de Bloch–Redfield para derivar uma equação mestra que descrevia a evolução do estado do qbit. Também no mesmo ano, Junjie Liu e Dvira Segal²⁵ discutiram um modelo para um refrigerador de absorção quântica, ou seja, uma máquina térmica quântica que bombeava continuamente o calor de um banho frio para um banho quente. Para obter a corrente de calor e seu ruído, os autores combinaram um formalismo que levava a uma equação mestra de Redfield.

Outra aplicação da equação mestra de Redfield com implementação experimental, foi o estudo da relaxação de estados quânticos em sistemas de spin $I = 3/2$. Nesse estudo, alguns estados foram implementados, onde a dinâmica foi monitorada via Tomografia de Estado Quântico e comparada com as soluções da Teoria de Redfield.²⁶ Uma extensão lógica desse estudo é seu desenvolvimento para sistemas de spins maiores. Porém, o desenvolvimento algébrico é mais árduo, sendo necessário o estudo prévio da relaxação nuclear de sistemas de spins menores, tal como $I = 3/2, 5/2$. Nessa tese, o primeiro passo foi dado, familiarizando-se e aprofundando no tema, oferecendo uma importante contribuição para futuras implementações de operações quânticas com spin $I = 7/2$, incluindo a geração de estados gatos de Schrödinger.

Por outro lado, num contexto de espectroscopia, sabe-se que a equação de Redfield depende das densidades espectrais e que a partir delas pode-se inferir informações das flutuações e/ou movimentos do núcleo ou molécula. Nesse sentido, a equação de Redfield foi estudada e aplicada²²⁻²³ para sistemas de spins $I = 1/2$ até $I = 5/2$.²⁷⁻²⁸ Em particular, um resultado que mostra essa possibilidade é o estudo de relaxação para um sistema de spin $I = 3/2$ num cristal líquido liotrópico. Nesse estudo, a teoria foi aplicada, e junto com dados experimentais, conseguiu-se inferir os movimentos e/ou flutuações aos quais o núcleo estava submetido.²⁹ Entretanto, em sistemas de spins maiores como $I = 7/2, 9/2$ esse desenvolvimento não teve a mesma ênfase. Um dos motivos da ausência dessa abordagem teórica é a necessidade de um desenvolvimento matemático árduo para determinar as soluções analíticas.

[†] Algumas referências²²⁻²³ usam o termo ambiente (*environment*), banho térmico (*thermal bath*) ou reservatório (*reservoir*).

Portanto, um dos propósitos do trabalho desenvolvido ao longo dos quatro anos de doutorado, foi apresentar aplicações e ferramentas que permitissem explorar as vantagens de sistemas de spins nucleares com acoplamento quadrupolar não nulo.

Sendo assim, com a finalidade de explicar todo o trabalho que foi feito, o Capítulo (2) apresenta a definição de estado coerente atômico, Hamiltonianos de RMN e estados pseudo-coerentes de spin nuclear.

No Capítulo (3) discute-se brevemente a técnica de Tomografia de Estado Quântico proposta pelo Prof. Dr. João Teles *et.al.*³⁰ Por meio dessa técnica foi possível descrever o operador densidade completo, o qual está associado ao estado do sistema estudado. Também são apresentados alguns detalhes experimentais, tal como a descrição de cristal líquido, a preparação das amostras de Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) e Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO) e os procedimentos de calibração.

No Capítulo (4) a geração de estados gato de Schrödinger proposto teoricamente por Agarwal *et.al* é apresentada. Ademais, mostra-se que para outros sistemas físicos, incluindo um sistema quadrupolar, Hamiltonianos efetivos podem ser encontrados e são equivalentes ao Hamiltoniano efetivo de Agarwal *et.al*. Esse capítulo também traz a definição de função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner e os resultados experimentais obtidos.

A partir do Capítulo (5) é descrito o desenvolvimento matemático associado à relaxação magnética nuclear através da Teoria de Redfield para spin $I = 7/2$. Como resultado, o Capítulo (6) apresenta as soluções analíticas e numéricas para todos os elementos da matriz densidade. Além disso, através de dois experimentos de Relaxação Magnética Nuclear, spin-eco e inversão-recuperação, as dinâmicas das magnetizações transversais e longitudinais foram obtidas. Por meio dessas dinâmicas pôde-se determinar as densidades espectrais. Dos resultados obtidos, nota-se de que as densidades espectrais calculadas satisfazem a relação $\mathcal{J}_0 \gg \mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_2$. Essas densidades espectrais foram determinadas sem a necessidade de aplicar o procedimento de Tomografia de Estado Quântico, o que é um ponto totalmente novo e relevante dessa tese.

Por fim, o Capítulo (7) contém as principais conclusões e perspectivas.

2 ESTADOS COERENTES ATÔMICOS

Em 1926, Erwin Schrödinger pela primeira vez apresentou os estados coerentes como sendo um autoestado do oscilador harmônico.³¹ Quase quatro décadas depois, Roy Glauber discutiu o conceito de estado coerente como um autoestado do operador de aniquilação do oscilador harmônico.³²

Desde então, esse conceito tem sido estendido para átomos, os quais são denominados estados coerentes atômicos, e até hoje são estudados em muitos processos físicos, tal como no campo da eletrodinâmica quântica, íons armadilhados e condensados de Bose-Einstein. Além disso, estados coerentes são de extrema importância, pois eles minimizam o princípio de Incerteza de Heisenberg. Como consequência, essa minimização tende a amplificar os efeitos quânticos numa escala macroscópica.³³

Com base no que foi dito acima, na teoria de estados coerentes atômicos, um vetor de Bloch, $\hat{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, se transforma pela atuação de um operador rotação, $R_{\theta, \phi} = \exp[-i\theta(\mathbf{J} \cdot \hat{r})]$, onde \mathbf{J} é o operador momento angular total, $\hat{r} = (-\sin \phi, \cos \phi, 0)$ e $\mathbf{J} \cdot \hat{r} = -J_x \sin \phi + J_y \cos \phi$. O operador \mathbf{J} possui componentes J_x, J_y, J_z , de modo que j é o número quântico de momento angular total e a projeção é $m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$.

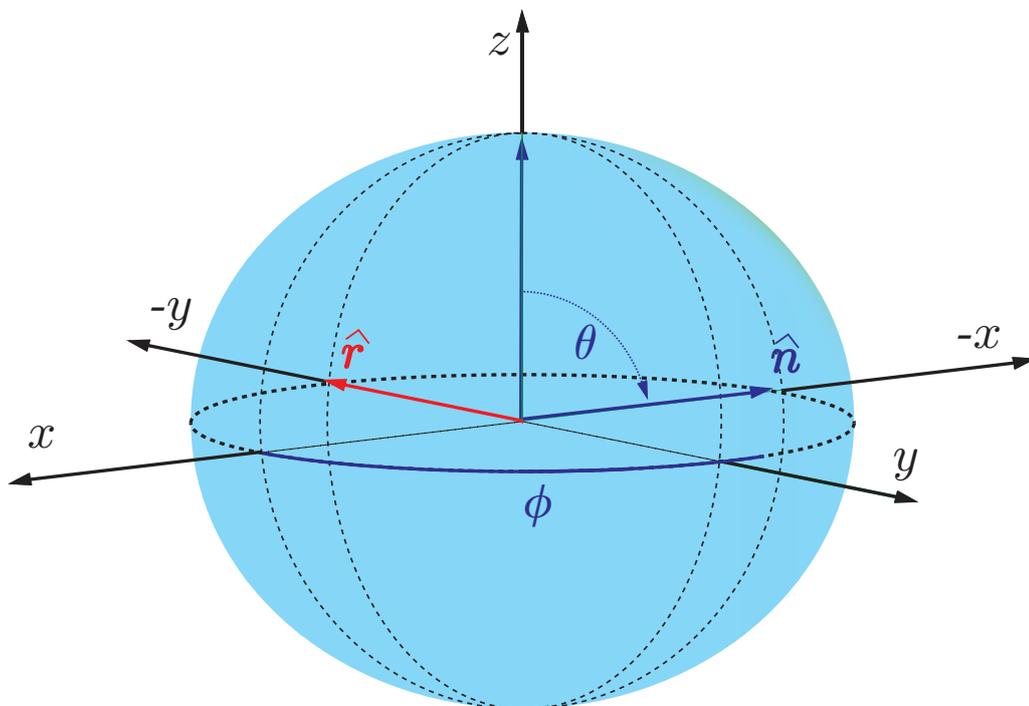


Figura 1 – Para um sistema atômico define-se os ângulos de rotação θ e ϕ em uma esfera de Bloch. O polo norte corresponde à $\zeta = \infty$ (estado excitado) e o polo sul à $\zeta = 0$ (estado fundamental). Para um sistema de spin nuclear o polo norte (sul) é representado por $\zeta = 0$ ($\zeta = \infty$).

Fonte: Elaborada pela autora.

A aplicação de $\mathbf{R}_{\theta,\phi}$ no estado fundamental, $|j, -j\rangle$, produz um estado excitado representado da seguinte maneira³³

$$|\zeta(\theta, \phi)\rangle = \mathbf{R}_{\theta,\phi}|j, -j\rangle = \sum_{m=-j}^j \frac{\zeta^{j+m}}{(1 + \zeta^*\zeta)^j} \sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}} |j, m\rangle, \quad (2.1)$$

onde $\zeta = \exp[-i\phi] \tan(\theta/2)$ é denominado parâmetro de excitação, com valores de parâmetros angulares $0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Os estados $|j, m\rangle$ são os autovetores do operador \mathbf{J}_z , com autovalores $m\hbar$.

É importante comentar, que a fase complexa que caracteriza o estado coerente atômico pode ser definida sob uma esfera de Bloch generalizada,³³ onde a interpretação geométrica do estado fundamental é representado pelo polo sul e o estado excitado pelo polo norte da esfera (Vide Fig.(1)).

2.1 Hamiltonianos de RMN

Sistemas quadrupolares de RMN são compostos de núcleos com número de spin nuclear $I > 1/2$. Além disso, esses núcleos sentem o efeito tanto do campo magnético quanto de gradientes de campo elétrico. O número quântico magnético m_l é quantizado e $m_l = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$.

Pode-se considerar de que esse sistema interage com um campo de radiofrequência (rf), \mathbf{B}_1 – necessário para excitar os níveis de energia – em um referencial girante. Nesse referencial o campo de rf rotaciona em torno do eixo z com uma frequência angular ω_{rf} . Sendo assim, o Hamiltoniano é descrito por²³

$$\mathcal{H}_{RMN} = -\hbar(\omega_L - \omega_{rf}) \mathbf{I}_z + \hbar \frac{\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) + \hbar\omega_1 (\mathbf{I}_x \cos \nu + \mathbf{I}_y \sin \nu), \quad (2.2)$$

onde $\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z$, são as componentes x, y, z do operador momento angular de spin. O primeiro termo do Hamiltoniano é devido à interação dos momentos magnéticos com o campo magnético estático, B_0 , na direção z . Esse termo é denominado termo de Zeeman. O segundo termo é devido à interação dos momentos de quadrupolo do núcleo com o gradiente de campo elétrico. As constantes ω_L e ω_Q são a frequência angular de Larmor e quadrupolar, respectivamente, que satisfazem a desigualdade $|\omega_Q| \ll |\omega_L|$. O terceiro termo do Hamiltoniano representa a atuação do campo magnético \mathbf{B}_1 , com intensidade $B_1 = \omega_1/\gamma$, aplicado ao longo da direção do vetor correspondente \hat{r} , sendo γ o fator giromagnético.

Com base na discussão acima, os propagadores em duas situações são considerados, ambas na condição de ressonância, $|\omega_L| \cong |\omega_{rf}|$. A primeira situação se dá quando o campo de rf está presente e satisfaz a desigualdade, $|\omega_1| \gg |\omega_Q|$. Essa desigualdade especifica um regime onde a atuação de \mathbf{B}_1 promove transições entre níveis de energia do sistema. Sendo assim, o operador de transformação é dado por³³

$$\mathbf{U}_{rf}(t_\theta) = \exp[-i\omega_1 t_\theta (\mathbf{I}_x \cos \nu + \mathbf{I}_y \sin \nu)], \quad (2.3)$$

onde t_θ é o tempo de aplicação do campo de radiofrequência utilizado para gerar uma rotação de um ângulo θ . É possível, por meio de comparação, identificar os parâmetros físicos $\omega_1 t_\theta$ e ν com os parâmetros angulares θ e ϕ (do operador de rotação $\mathbf{R}_{\theta,\phi}$ na descrição de estado coerente), onde $\theta \equiv \omega_1 t_\theta$ e $\phi \equiv \nu - \pi/2$.

Nesse sentido, pode-se concluir que o efeito da transformação é produzir rotações nos spins nucleares. Muitas vezes a aplicação do campo de radiofrequência é chamada de pulso de radiofrequência no contexto de RMN.

A segunda situação trata-se do desligamento do campo dependente do tempo, numa condição em qual o sistema evolui livremente. Portanto, o operador de transformação pode ser escrito como

$$\mathcal{U}_{ev}(\tau) = \exp \left[-\frac{i\tau\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) \right], \quad (2.4)$$

onde τ representa o tempo de evolução.

Após expor o formalismo de estados coerentes atômicos e os Hamiltonianos de RMN, pode-se correlacioná-los de modo a transferir a definição de estado coerente atômico para estado-pseudo coerente de spin nuclear. Por conseguinte, a próxima seção abordará a matriz densidade de equilíbrio para um sistema de spins nucleares.

2.2 Estados pseudo-coerente de spin nuclear

Os estados de equilíbrio térmico em RMN não são estados puros e são representados pela seguinte matriz densidade

$$\rho \approx \frac{\mathbf{1} + \beta\hbar\omega_L \mathbf{I}_z}{\mathcal{Z}}, \quad (2.5)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura ambiente e $\mathcal{Z} = 2I + 1$ a função de partição.²³

Entretanto, em 1997, Cory *et al.*³⁴ e Gershenfeld e Chuang³⁵ mostraram que usando rotações de spin adequadas – pulsos de radiofrequência e evoluções livres – seria possível preparar um estado pseudo-puro. Esse tipo de estado quântico foi desenvolvido pela primeira vez usando pulsos *hard*, também denominados de pulsos não-seletivos. Esses pulsos têm a propriedade de aplicar rotações globais sobre o sistema de spins. Ademais, possuem uma intensidade grande o suficiente para que, no período de sua aplicação, as evoluções devido ao Hamiltoniano de interação quadrupolar sejam desprezíveis.³⁰ O estado pseudo-puro possui as mesmas características de um estado puro, possibilitando, por exemplo, a implementação de Algoritmos Quânticos via RMN.

No ano de 2002, outro procedimento mais sofisticado foi realizado usando pulsos suaves,³⁶ chamados de pulsos fortemente modulados (SMPs)*. Basicamente, os pulsos fortemente modulados são compostos por uma sequência de \mathcal{N} pulsos de radiofrequência, com amplitudes,

* Do inglês *Strongly Modulated Pulses*.

$\omega_{1,2,\dots,N}$, durações, t_{p_1,p_2,\dots,p_N} , e fases, $\nu_{1,2,\dots,N}$, que são os parâmetros do pulso escolhidos de forma conveniente para produzir o efeito de um propagador específico, implementado por um conjunto de rotações combinadas.

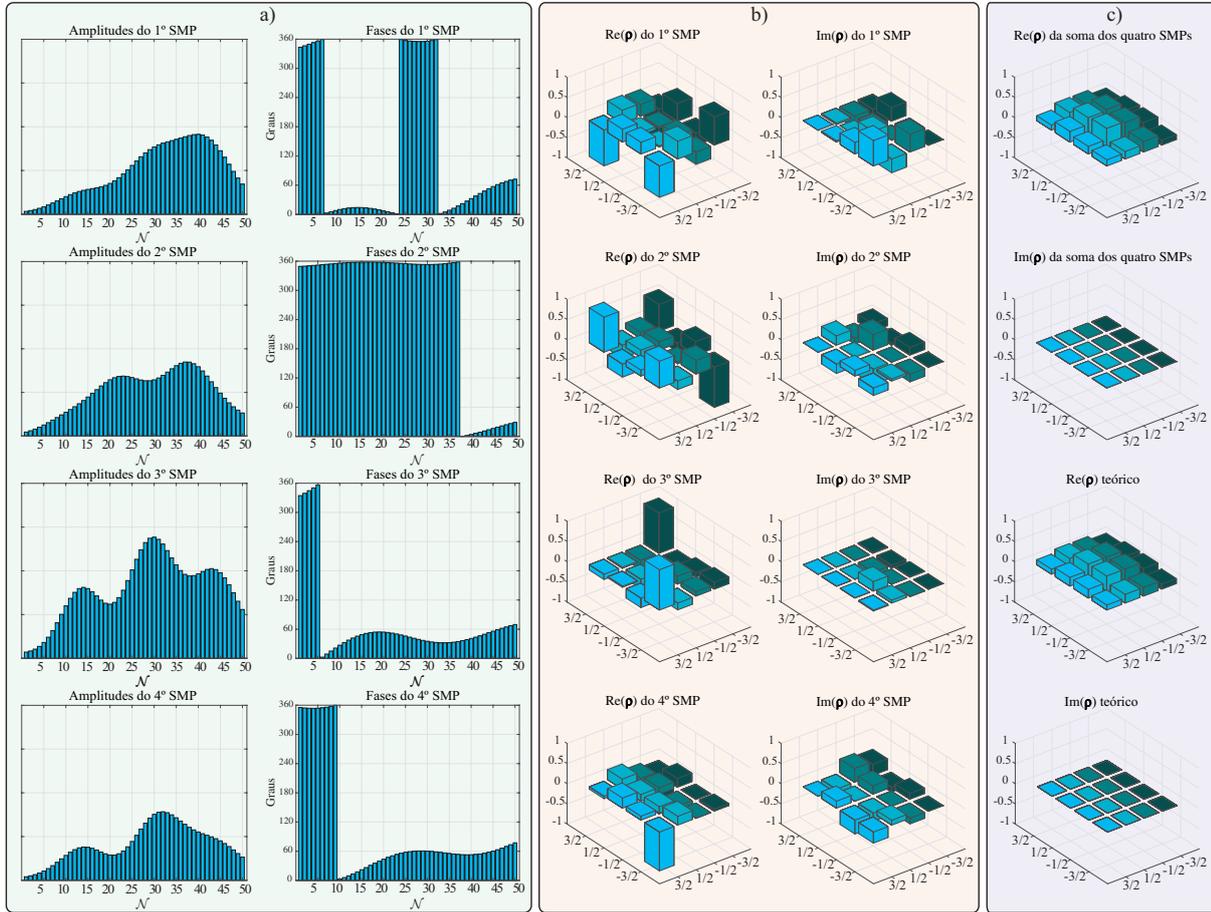


Figura 2 – A figura apresenta em a) os quatro pulsos suaves fortemente modulados (SMPs) para um sistema de spin $I = 3/2$ com as respectivas amplitudes $\omega_{1,2,\dots,50}$ e fases $\nu_{1,2,\dots,50}$. A duração de cada modulação foi de $250 \mu\text{s}$. Em b) mostram-se as partes reais e imaginárias geradas a partir de cada pulso suave. Na figura c) a matriz densidade numérica, ρ_{num} , é mostrada e dessa forma pode-se compará-la com a matriz teórica, ρ_{teo} . Nessa simulação obteve-se uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,99$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma escolha arbitrária da duração da amplitude e da fase de cada pulso define uma matriz de rotação geral (com parâmetros de pulso $3\mathcal{N}$), que é aplicada ao estado de equilíbrio térmico para produzir um estado transformado parametrizado pelo tempo, amplitude e fase do pulso. Somando um certo número desses estados transformados (quatro nesse trabalho) obtém-se um estado médio parametrizado, ρ_{num} , que é então usado em conjunto com o estado desejado, ρ_{teo} , para definir a seguinte função de fidelidade,³⁶ \mathcal{F}

$$\mathcal{F} = \frac{\text{Tr}\{\rho_{teo}\rho_{num}\}}{\sqrt{\text{Tr}\{\rho_{teo}^2\}\text{Tr}\{\rho_{num}^2\}}}. \quad (2.6)$$

Dessa forma, um algoritmo de otimização é necessário[†] para encontrar os $3\mathcal{N}$ parâmetros de pulso que maximizam a função \mathcal{F} . Uma vez que os parâmetros de pulso ótimos são obtidos, a sequência de \mathcal{N} pulsos compreendida pelas amplitudes, durações e fases, conforme calculado no procedimento de otimização, é implementada no espectrômetro de RMN para produzir o estado médio desejado, ρ_{teo} . Com o intuito de exemplificar o que foi dito acima, a Fig.(2) a) apresenta as amplitudes e fases de quatro pulsos suaves fortemente modulados. Na Fig.(2) b), as matrizes densidade geradas a partir de cada pulso são evidenciadas. Por fim, a Fig.(2) c) mostra as matrizes ρ_{num} e ρ_{teo} para um sistema de spin $I = 3/2$.

Com base no que foi discutido, o estado térmico da Eq.(2.5) pode ser transformado num estado da seguinte forma

$$\rho \approx \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} - \epsilon \right) \mathbf{1} + \epsilon |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (2.7)$$

onde $\epsilon = \beta\hbar\omega_L/\mathcal{Z}$ e representa a quantidade de magnetização efetiva, ou seja, a relação entre a energia magnética do sistema de spins com a energia térmica do ambiente. O estado pseudo-puro é denotado por $|\psi\rangle$. Portanto, tem-se assim a forma de uma matriz densidade de estado puro com traço unitário.

Além disso, por meio da técnica de Tomografia de Estado Quântico, consegue-se obter o estado $|\psi\rangle$, o qual representará um estado pseudo-coerente de spin nuclear. Nesse sentido, o seguinte capítulo abordará o procedimento de tomografia.

[†] Nessa tese utilizou-se o algoritmo Simplex de Nelder-Mead.³⁷

3 TOMOGRAFIA DE ESTADO QUÂNTICO

A técnica de Tomografia de Estado Quântico é uma ferramenta importante nos estudos de Computação e Informação Quântica, de modo que possibilita descrever o operador densidade completo associado ao estado do sistema. Dentro desse contexto, a primeira proposta de Tomografia de Estado Quântico via Ressonância Magnética Nuclear foi apresentada por Chuang *et al.*³⁸ e posteriormente aprimorada por Long *et al.*³⁹ Nos dois trabalhos os autores propuseram uma técnica de tomografia para sistemas heteronucleares de spin $I = 1/2$ acoplados.

Com base no que foi comentado, nessa tese estudou-se a tomografia de um sistema nuclear $I = 3/2$, num cristal líquido liotrópico preparado a partir de Dodecil Sulfato de Sódio (DSS). Existe o interesse na tomografia para esse tipo de sistema e de outros núcleos quadrupolares porque possibilita a verificação do estado quântico do sistema físico como resultado de seqüências de transformações aplicadas ao estado quântico inicial. Por exemplo, estados coerentes de spin, spin comprimido e até fazer uma analogia com sistemas de partículas idênticas, inclusive no regime de simulações quânticas de sistemas de condensados de Bose-Einstein.

O procedimento de tomografia estudado aqui foi proposto pelo Prof. Dr. João Teles *et al.*,³⁰ onde realiza-se uma série de transformações (operações de rotação do sistema de spins), de modo que existe uma seleção de coerências através do procedimento conhecido como ciclagem de fase dos pulsos de radiofrequência. Por meio dessa seleção, se torna possível construir a matriz densidade, a qual é escrita na base de operadores de polarização. Dessa forma, para apresentar o método de Tomografia de Estado Quântico, é necessário fazer uma breve revisão de tensores irredutíveis.

3.1 Tensores Irredutíveis

Os tensores irredutíveis desempenham um papel importante na teoria de momento angular. Sob rotações de sistemas de coordenadas, esses tensores se transformam da mesma maneira como as autofunções do operador momento angular. Um tensor irredutível, $\mathbf{T}_{L,m}$, de rank L , sendo L inteiro ou semi-inteiro, é definido como um conjunto de $2L + 1$ componentes de $\mathbf{T}_{L,m}$, onde $m = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L$, que satisfazem as seguintes regras de comutação⁴⁰

$$[\mathbf{J}_{\pm}, \mathbf{T}_{L,m}] = \mp \frac{\exp[\pm i\delta] \sqrt{L(L+1) - m(m \pm 1)}}{\sqrt{2}} \mathbf{T}_{L,m \pm 1}, \quad [\mathbf{J}_0, \mathbf{T}_{L,m}] = m \mathbf{T}_{L,m}. \quad (3.1)$$

Os operadores \mathbf{J}_{\pm} e \mathbf{J}_0 são as componentes esféricas do momento angular e estão relacionadas pelas seguintes componentes cartesianas

$$\mathbf{J}_x = \frac{(\mathbf{J}_- - \mathbf{J}_+)}{\sqrt{2}}, \quad \mathbf{J}_y = i \frac{(\mathbf{J}_- + \mathbf{J}_+)}{\sqrt{2}}, \quad \mathbf{J}_z = \mathbf{J}_0. \quad (3.2)$$

Além disso, a fase δ e o termo $\sqrt{2}$ são escolhidos de modo que satisfaçam a seguinte relação⁴⁰

$$\mathbf{T}_{L,m}^\dagger = (-1)^m \mathbf{T}_{L,-m}. \quad (3.3)$$

Com o objetivo de empregar os tensores irredutíveis como uma base para expandir quaisquer operador que represente alguma propriedade quântica de uma partícula de spin nuclear I , recorre-se aos chamados Operadores de Polarização.³⁰ Dessa maneira, a partir de um conjunto de $\sum_{L=0}^{2I} (2L+1) = (2I+1)^2$ elementos linearmente independentes, consegue-se o número de graus de liberdade necessários para expandir operadores da partícula de spin I . Sendo assim, o conjunto formado pelos tensores irredutíveis, $\mathbf{T}_{L,m}(I)$, de rank $L = 0, 1, \dots, 2I$ formam uma base que satisfaz a propriedade de ortonormalização e obedece a seguinte condição⁴⁰

$$\text{Tr} \left\{ \mathbf{T}_{L,m}^\dagger \cdot \mathbf{T}_{L',m'} \right\} = \delta_{L,L'} \delta_{m,m'}. \quad (3.4)$$

Desse modo, a forma explícita dos operadores de polarização pode ser escrita em termos da base das funções de spins $\chi_{I,p}$

$$\mathbf{T}_{L,m}(I) = \sqrt{\frac{2L+1}{2I+1}} \sum_{p,p'=-I}^I C_{I,p,L,m}^{I,p'} \chi_{I,p'} \chi_{I,p}^\dagger, \quad (3.5)$$

onde $C_{I,p,L,m}^{I,p'}$ são os coeficientes de Clebsh-Gordan.

Dentro do contexto apresentado acima, como exemplo, calculou-se os respectivos operadores de polarização para um núcleo de Sódio, $I = 3/2$, de modo que $L = 0, 1, 2, 3$, onde $p, p' = \pm 3/2, \pm 1/2$, e a base das funções de spins são escritas via notação matricial como

$$\chi_{3/2,3/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{3/2,1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{3/2,-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{3/2,-3/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Os operadores de polarização são definidos matematicamente da seguinte forma

$$\mathbf{T}_{L,m}(3/2) = \sqrt{\frac{2L+1}{4}} \sum_{p,p'=-3/2}^{3/2} C_{3/2,p,L,m}^{3/2,p'} \chi_{3/2,p'} \chi_{3/2,p}^\dagger. \quad (3.7)$$

É importante comentar que para o sistema estudado foram necessárias $\sum_{L=0}^3 (2L+1) = (2 \cdot 3/2 + 1)^2 = 16$ componentes linearmente independentes. Contudo, os cálculos puderam ser facilitados porque obtiveram-se os termos $\mathbf{T}_{L,-m}(3/2)$ através da Eq.(3.3).

Após apresentar as propriedades e exemplos dos operadores de polarização, pode-se agora utilizá-los para expandir o operador densidade do sistema de spins da seguinte maneira

$$\rho = \sum_{L=0}^{2I} \sum_{m=-L}^L a_{L,m} \mathbf{T}_{L,m}. \quad (3.8)$$

O objetivo do processo de Tomografia de Estado Quântico é determinar os coeficientes $a_{L,m}$.

Devido ao fato de que ρ é hermitiano e da propriedade da Eq.(3.3), determinam-se somente os coeficientes com m positivo, pois

$$a_{L,m}^* = (-1)^m a_{L,-m}. \quad (3.9)$$

Para o caso em que o operador densidade ρ é transformado por meio de um propagador \mathcal{U} , pode-se escrever

$$\tilde{\rho} = \mathcal{U}\rho\mathcal{U}^\dagger = \sum_{L,m} a_{L,m} \mathcal{U} \mathbf{T}_{L,m} \mathcal{U}^\dagger = \sum_{L,m} a_{L,m} \exp[-i\theta \mathbf{I} \cdot \mathbf{u}_\nu] \mathbf{T}_{L,m} \exp[i\theta \mathbf{I} \cdot \mathbf{u}_\nu]. \quad (3.10)$$

Nota-se da Eq.(3.10) que a atuação do propagador \mathcal{U}_{rf} promove rotações dos operadores da base $\{\mathbf{T}_{L,m}\}$, de modo que

$$\mathcal{U}_{rf} = \exp\left[\frac{-i\mathcal{H}_{rf}t_p}{\hbar}\right] = \exp[-i\theta \mathbf{I} \cdot \mathbf{u}_\nu], \quad (3.11)$$

onde $\mathcal{H}_{rf} = \hbar\omega_1 (\mathbf{I}_x \cos \nu + \mathbf{I}_y \sin \nu)$, o parâmetro angular $\theta = \omega_1 t_p$ e o vetor $\mathbf{u}_\nu = \cos \nu \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \nu \hat{\mathbf{e}}_y$. Portanto, o propagador \mathcal{U}_{rf} representa uma rotação de um ângulo θ em torno da direção \mathbf{u}_ν .

Como foi discutido, os operadores de polarização são transformados por meio de rotações, as quais podem ser representadas de uma maneira mais geral

$$\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \mathbf{T}_{L,m} \cdot \mathbf{D}^\dagger(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{m'=-L}^L \mathbf{D}_{m',m}^L(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{T}_{L,m'}. \quad (3.12)$$

O operador $\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$ é o operador rotação escrito em termos dos ângulos de Euler, assunto que será abordado na seguinte seção.

3.2 Ângulos de Euler

Os ângulos de Euler são importantes para o estudo de sistemas físicos porque são exploradas as características geométricas do sistema físico em questão. No caso da RMN, é possível descrever os operadores de rotação ou pulsos de radiofrequência em termos dos ângulos de Euler. Sendo assim, será apresentada uma breve revisão sobre rotações de sistemas de coordenadas.

Para especificar uma rotação são necessários três parâmetros, os quais podem ser, por exemplo, as três componentes de um vetor $\theta \mathbf{n}$, onde θ e \mathbf{n} são a magnitude e a direção da rotação, respectivamente. Contudo, a descrição mais útil é feita em termos dos ângulos de Euler,⁴¹ sendo α, β, γ . Esses ângulos são definidos por meio da rotação do sistema de coordenadas em três passos, sendo o sistema de coordenadas original dado por (x, y, z) , representado pelos eixos coordenados na cor preta da Fig.(3) a).

1. Uma rotação é feita em torno do eixo z por um ângulo α . O novo sistema de coordenadas é (x', y', z') , representado pelos eixos coordenados na cor azul da Fig.(3) a).
2. Uma rotação é realizada em torno do eixo y' através de um ângulo β , sendo o novo sistema de coordenadas (x'', y'', z'') , caracterizado pelos eixos coordenados na cor vermelha da Fig.(3) b).
3. Uma rotação é realizada em torno do eixo z'' por meio de um ângulo γ , dessa forma o novo sistema de coordenadas é (x''', y''', z''') , simbolizado pelos eixos coordenados na cor amarela da Fig.(3) c).

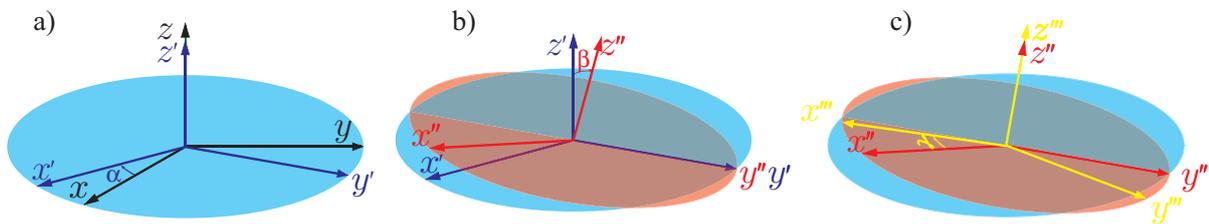


Figura 3 – Ângulos de Euler α, β e γ e as três rotações de Euler que leva o sistema de coordenadas inicial (x, y, z) para o sistema de coordenadas final (x''', y''', z''') .

Fonte: Elaborada pela autora.

Dentro desse contexto, o operador de rotação é escrito como

$$\exp[-i\theta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{I})] = \mathbf{R}_n(\theta) = \mathbf{R}_\gamma \mathbf{R}_\beta \mathbf{R}_\alpha, \quad (3.13)$$

onde \mathbf{I} é o operador vetor de momento angular de spin nuclear e $\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma$, são as sucessivas rotações em torno dos eixos z, y' e z'' , portanto

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_n(\theta) = \mathbf{R}_\gamma \mathbf{R}_\beta \mathbf{R}_\alpha = \exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z''}] \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}] \exp[-i\alpha \mathbf{I}_z]. \quad (3.14)$$

Da notação adotada, $\mathbf{I}_{y'}$ e $\mathbf{I}_{z''}$ são as componentes de \mathbf{I} ao longo dos eixos y' e z'' , respectivamente.

Sabendo que uma transformação unitária \mathcal{U} transforma um operador Ω em $\mathcal{U}\Omega\mathcal{U}^\dagger$, tem-se que $\mathbf{R}_\beta = \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}]$ é a transformação de $\exp[-i\beta \mathbf{I}_y]$ sob a rotação anterior $\mathbf{R}_\alpha = \exp[-i\alpha \mathbf{I}_z]$ que levou o eixo y para o eixo y' . Da mesma maneira, $\mathbf{R}_\gamma = \exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z''}]$ é a transformação de $\exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z'}]$ sob a rotação anterior $\mathbf{R}_\beta = \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}]$ que levou o eixo z' para o eixo z'' . Logo, as rotações em β e γ podem ser representadas matematicamente como segue

$$\mathbf{R}_\beta = \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}] = \exp[-i\alpha \mathbf{I}_z] \exp[-i\beta \mathbf{I}_y] \exp[i\alpha \mathbf{I}_z], \quad (3.15)$$

$$\mathbf{R}_\gamma = \exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z''}] = \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}] \exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z'}] \exp[i\beta \mathbf{I}_{y'}]. \quad (3.16)$$

Da Eq.(3.16), o operador de rotação da Eq.(3.14) é escrito como

$$\mathbf{R} = \exp[-i\beta \mathbf{I}_{y'}] \exp[-i\gamma \mathbf{I}_{z'}] \exp[i\alpha \mathbf{I}_z]. \quad (3.17)$$

Aplicando a Eq.(3.15), obtém-se que

$$\mathbf{R} = \exp[-i\alpha\mathbf{I}_z] \exp[-i\beta\mathbf{I}_y] \exp[i\alpha\mathbf{I}_z] \exp[-i\gamma\mathbf{I}_{z'}] \exp[-i\alpha\mathbf{I}_z], \quad (3.18)$$

$$= \exp[-i\alpha\mathbf{I}_z] \exp[-i\beta\mathbf{I}_y] \exp[-i\gamma\mathbf{I}_z], \quad (3.19)$$

onde $\exp[-i\gamma\mathbf{I}_{z'}] = \exp[-i\alpha\mathbf{I}_z] \exp[-i\gamma\mathbf{I}_z] \exp[i\alpha\mathbf{I}_z]$. A Eq.(3.14) expressa o fato de que a rotação \mathbf{R} é realizada por rotações sucessivas de Euler: a primeira é uma rotação de α ao longo do eixo z , a segunda é uma rotação de β em torno do eixo y' , e a terceira é uma rotação de γ ao longo do eixo z'' . Portanto, os eixos de rotação são eixos coordenados de diferentes sistemas de coordenadas, isto é, o sistema de coordenadas obtido pela rotação anterior.

Por outro lado, a Eq.(3.19) mostra que essas rotações podem ser realizadas no mesmo sistema de coordenadas se a ordem das rotações é invertida. Em outras palavras, a rotação \mathbf{R} do sistema de coordenadas pode ser realizada da seguinte maneira: uma rotação γ é feita em torno do eixo z , em seguida uma rotação de β é executada ao longo do eixo y , e por fim, uma rotação de α através do eixo z .

A dependência da representação matricial do operador de rotação agora pode ser determinada de maneira muito simples. Seguindo a convenção de Wigner,⁴² representa-se a matriz de $D_{m',m}^L(\alpha, \beta, \gamma)$, de modo que

$$\mathbf{R}|L, m\rangle = \sum_{m'} D_{m',m}^L(\alpha, \beta, \gamma)|L, m\rangle, \quad (3.20)$$

onde $|L, m\rangle$ são os autoestados do operador momento angular de número quântico L e projeção m . Usando a Eq.(3.19) para \mathbf{R} , os elementos da matriz de rotação $D_{m',m}^L(\alpha, \beta, \gamma)$ são escritos como

$$\begin{aligned} D_{m',m}^L(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle L, m' | \exp[-i\alpha\mathbf{I}_z] \exp[-i\beta\mathbf{I}_y] \exp[-i\gamma\mathbf{I}_z] | L, m \rangle, \\ &= \exp[-im'\alpha] \langle L, m' | \exp[-i\beta\mathbf{I}_y] | L, m \rangle \exp[-im\gamma], \\ &= \exp[-im'\alpha] d_{m',m}^L(\beta) \exp[-im\gamma], \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde $d_{m',m}^L(\beta)$ é chamada função de Wigner reduzida. Essa função é escrita em termos das seguintes funções trigonométricas de acordo com a Eq.(15.27) na pg.167 de⁴²

$$d_{m',m}^L = \sum_{k_{min}}^{k_{max}} \frac{(-1)^k \sqrt{(L+m)!(L-m)!(L+m')!(L-m')!}}{(L-m'-k)!(L+m-k)!(m'-m+k)!k!} \cos^{2L+m-m'-2k}(\beta/2) \sin^{2k+m'-m}(\beta/2), \quad (3.22)$$

onde $k_{min} = \max(0, m - m')$ e $k_{max} = \min(L + m, L - m')$.

Dentro do contexto apresentado e de conceitos de RMN, a rotação promovida pelos pulsos não-seletivos são definições equivalentes – respeitando as aproximações apropriadas como destacado na Eq.(2.3) – sendo restrita ao plano xy , como pode-se notar do versor \mathbf{u}_ν . Por esse motivo é possível mostrar que os ângulos de Euler, (α, β, γ) , estão relacionados com os ângulos de pulso, (θ, ν) , através das relações³⁰

$$\alpha = -\gamma = \nu - \frac{\pi}{2}, \quad \beta = -\theta. \quad (3.23)$$

Substituindo as Eq.(3.23), Eq.(3.21), Eq.(3.12) na Eq.(3.10) encontra-se o seguinte

$$\tilde{\rho} = \sum_{L,m} a_{L,m} \sum_{m'} \exp \left[i(m - m') \left(\nu - \frac{\pi}{2} \right) \right] d_{m',m}^L(-\theta) \mathbf{T}_{L,m}. \quad (3.24)$$

Além disso, a magnetização obtida após a aplicação do pulso não-seletivo é escrita da seguinte maneira

$$M(t) = \text{Tr} \{ \mathbf{U}_f \cdot \tilde{\rho} \cdot \mathbf{U}_f^\dagger \cdot \mathbf{I}_+ \} \exp[i\varphi], \quad (3.25)$$

onde $\mathbf{U}_f = \exp\left[\frac{-it\mathcal{H}_{int}}{\hbar}\right]$ é o propagador de evolução livre. O ângulo φ está relacionado com a fase de detecção do sinal da magnetização. Pode-se ainda escrever a Eq.(3.25), usando uma notação compacta, da seguinte maneira

$$M(t) = \sum_{p,p'=-I}^I \exp[i(\omega_p - \omega_{p'})t] S_{p,p'}, \quad (3.26)$$

onde o coeficiente com dependência temporal representa as oscilações das respectivas frequências de transição entre os níveis de energia e

$$S_{p,p'} = \sum_{L,m} a_{L,m}^* \exp \left[i(1 - m) \left(\nu - \frac{\pi}{2} \right) + i\varphi \right] d_{1,m}^L(-\theta) \langle p | \mathbf{I}_+ | p' \rangle \langle p' | \mathbf{T}_{L,1}^\dagger | p \rangle, \quad (3.27)$$

são as amplitudes espectrais, que correspondem com os valores máximos das linhas do espectro calculados a partir da magnetização $M(t)$ via Transformada de Fourier Rápida*, definida como $\mathcal{S}\left(\frac{\omega_L - \omega_{rf}}{2\pi}\right) = \text{FFT}(M(t))$.

Identificam-se cinco termos na expressão de $S_{p,p'}$, onde o primeiro são as incógnitas $a_{L,m}$ necessárias para construir a matriz densidade. O segundo é uma fase que depende da ordem m , da fase do pulso e da fase do receptor, os quais podem ser escolhidos no experimento. O terceiro é dado pelas funções de Wigner reduzidas, $d_{1,m}^L(-\theta)$, as quais fornecem a dependência angular de cada um dos coeficientes $a_{L,m}$. O objetivo quando se realiza um experimento de RMN é minimizar o erro na determinação dos coeficientes $a_{L,m}$, pois podem ocorrer erros experimentais no ângulo θ , desse modo é interessante aplicar ângulos de nutação, denotados por θ_M (o índice M é para indicar M máximo), que maximizem as funções $d_{1,m}^L$. A Tab.(1) apresenta os valores de θ_M que maximizam as funções de Wigner reduzidas e a Fig.(4) mostra os gráficos das

Tabela 1 – Valores de θ_M que maximizam as funções de Wigner reduzidas $d_{m',m}^L(-\theta)$ para o spin $I = 3/2$.

	$d_{1,0}^L$	$d_{1,1}^L$	$d_{1,2}^L$	$d_{1,3}^L$
l	θ_M			
1	$\frac{\pi}{2}$	0	—	—
2	$\frac{\pi}{4}$	0	$\frac{13\pi}{40}$	—
3	$\frac{7\pi}{40}$	0	$\frac{\pi}{5}$	$\frac{2\pi}{5}$

Fonte: Elaborada pela autora.

* Do inglês *Fast Fourier Transform*.

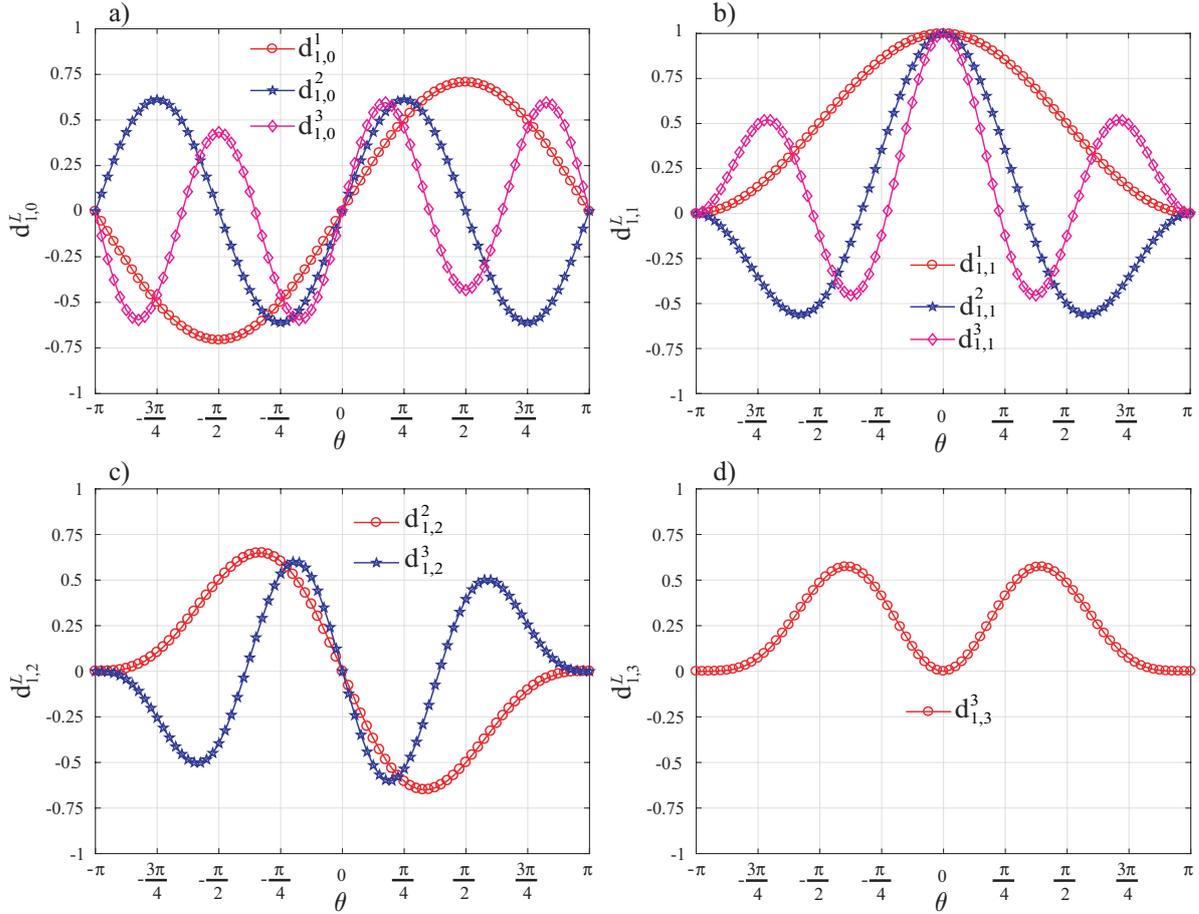


Figura 4 – Funções de Wigner, $d_{1,m}^L$, para o spin $I = 3/2$, onde $L = \{1, 2, \dots, 2I\} = \{1, 2, 3\}$. São apresentadas as funções relacionadas com ordens de coerência: a) ordem zero ($m = 0$), b) primeira ordem ($m = 1$), c) segunda ordem ($m = 2$) e d) terceira ($m = 3$) ordem. Os máximos das funções correspondem aos valores apresentados na Tab.(1).

Fonte: Elaborada pela autora.

funções para o spin $I = 3/2$. O quarto e quinto termo, $\langle p | \mathbf{I}_+ | p' \rangle$ e $\langle p' | \mathbf{T}_{L,1}^\dagger | p \rangle$, respectivamente, acrescentam um peso adicional aos coeficientes $a_{L,m}$.

De acordo com o que foi comentado, o coeficiente $a_{L,m}$ depende da ordem m , a qual representa a coerência de ordem da matriz densidade ρ . Para o sistema de spin $I = 3/2$, há coerência de ordem $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. No procedimento de tomografia abordado nesse capítulo há um método de seleção de coerências.

No método há um procedimento de médias espectrais que produz espectros dependentes de ordens de coerências específicas da matriz densidade, isso é feito através da repetição de vários experimentos, onde as fases dos pulsos de radiofrequência ν e do receptor φ são variadas. Esse processo é chamado de Seleção de Coerências via Média Temporal ou Ciclagem de Fases. O termo temporal surge do fato de que o mesmo experimento, com fases distintas, é repetido em tempos diferentes, sendo que o espectro final é obtido, a partir da média de todas as repetições.³⁰

Denomina-se $\bar{S}_{p,p'}$ a amplitude média da linha espectral obtida após N experimentos,

onde para cada experimento as fases ν_n e φ_n são variadas, dessa forma pode-se escrever

$$\bar{S}_{p,p'} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} S_{p,p'}(\nu_n, \varphi_n). \quad (3.28)$$

Tabela 2 – Valores das fases ν_n dos pulsos de radiofrequência e φ_n do receptor para os experimentos de seleção de coerência para $I = 3/2$, em radianos.

Elementos de ρ	N	n	0	1	2	3	4	5	6
Diagonal	4	ν_n	$\pi/2$	π	$3\pi/2$	0			
		φ_n	0	$3\pi/2$	π	$\pi/2$			
1 ordem	5	ν_n	$\pi/2$	$9\pi/10$	$13\pi/10$	$17\pi/10$	$21\pi/10$		
		φ_n	0	0	0	0	0		
2 ordem	6	ν_n	$\pi/2$	$5\pi/6$	$7\pi/6$	$9\pi/6$	$11\pi/6$	$13\pi/6$	
		φ_n	0	$2\pi/6$	$4\pi/6$	π	$8\pi/6$	$10\pi/6$	
3 ordem	7	ν_n	$\pi/2$	$11\pi/14$	$15\pi/14$	$19\pi/14$	$23\pi/14$	$27\pi/14$	$31\pi/14$
		φ_n	0	$8\pi/14$	$16\pi/14$	$24\pi/14$	$32\pi/14$	$40\pi/14$	$48\pi/14$

Fonte: Elaborada pela autora.

O objetivo da média da Eq.(3.28) é combinar as fases da expressão de $S_{p,p'}$ para que somente a coerência desejada, m , não se anule. Com esse propósito, é possível demonstrar que os parâmetros angulares que representam a fase do pulso de radiofrequência e do detector obedecem as seguintes expressões matemáticas

$$N \geq 1 + m + 2I, \quad \nu_n = \frac{2\pi n}{N} + \frac{\pi}{2}, \quad \varphi_n = \frac{2\pi n}{N} (m - 1). \quad (3.29)$$

A Tab.(2) apresenta os valores das fases ν_n dos pulsos de radiofrequência e φ_n do receptor para os experimentos de cada coerência desejada.

Após a ciclagem de fases, pode-se mostrar que a amplitude média da linha espectral é escrita como

$$\bar{S}_{p,p+1}(m) = \sum_{L=L'}^{2I} a_{L,m}^* d_{1,m}^L(-\theta) \langle p | \mathbf{I}_+ | p+1 \rangle \langle p+1 | \mathbf{T}_{L,1}^\dagger | p \rangle, \quad (3.30)$$

onde $L' = \max(1, m)$.

Toda essa discussão foi feita com o propósito de identificar uma equação característica que obedecesse os princípios da teoria de álgebra de matrizes. Sendo assim, a Eq.(3.30) corresponde a um sistema linear de equações, $A \cdot x = b$, e

$$[A]_{p,L-L'+1} = \langle p | \mathbf{I}_+ | p+1 \rangle \langle p+1 | \mathbf{T}_{L,1}^\dagger | p \rangle, \quad (3.31)$$

$$[x]_{L-L'+1} = a_{L,m}^* d_{1,m}^L(-\theta), \quad (3.32)$$

$$[b]_p = \bar{S}_{p,p+1}(m). \quad (3.33)$$

de modo que $p = 1, 2, \dots, 2I$ e $L = L', L' + 1, \dots, 2I$.

Após a breve apresentação do método de Tomografia de Estado Quântico proposto pelo Prof. Dr. João Teles et al.,³⁰ o qual foi imprescindível para a realização experimental de estados gato de Schrödinger de spin nuclear, a próxima seção continuará com o viés experimental. Portanto, será devota a descrever a preparação dos cristais líquidos liotrópicos usados nesse trabalho, o cristal líquido liotrópico de DSS (para geração dos estados gato) e de Cs-PFO (usado para estudar a relaxação num sistema de spin $I = 7/2$).

3.3 Cristal líquido

A denominação de cristais líquidos foi dada as substâncias estudadas há mais de um século, devido as suas propriedades extraordinárias. Os cientistas da época concluíram que esses materiais apresentavam tanto propriedades de sólidos cristalinos quanto a fluidez de líquidos isotrópicos. Sólidos cristalinos obedecem um ordenamento geométrico e espacial. Líquidos isotrópicos seguem algumas leis, tal como fluírem e adquirirem a forma de seu recipiente. Além do aspecto de Físicoquímica básica, os cristais líquidos apresentam uma série de propriedades com aplicações tecnológicas, algumas delas estão em dispositivos como telas de celulares, *tablets* e computadores.⁴³

Os cristais líquidos podem ser divididos em duas famílias, sendo cristais liotrópicos e termotrópicos. O primeiro liotrópico conhecido foi observado por acaso pelo biólogo Rud Virchow em 1854 ao estudar a estrutura de soluções de mielina em água.⁴⁴ O primeiro termotrópico foi descoberto em 1888 pelo botânico Friedrich Reinitzer ao sintetizar o benzoato de colesterol.⁴⁵ Os cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas e um solvente. Uma molécula anfifílica apresenta uma dupla característica pois possui uma região polar, com grande afinidade por líquidos polares, tal como a água, e uma região apolar, que promovem poucas ligações com moléculas polares.⁴⁶ Por outro lado, os cristais termotrópicos são substâncias puras e constituídas de moléculas anisotrópicas, ou seja, moléculas que apresentam uma grande anisotropia de forma.

No caso de haver um sistema homogêneo puro como os termotrópicos ou um sistema constituído de uma mistura tal como os liotrópicos, e se existir pressão e temperatura fixas nesse sistema, o que ocorrerá é a tentativa de minimização da energia livre de Gibbs. Ao tentar minimizar essa energia, diferentes estruturas moleculares serão estabilizadas e é isso que faz com que surja esse novo estado da matéria, com características tanto de um sólido cristalino quanto de um líquido isotrópico.⁴⁷

Com base no que foi dito, existem as transições de fases, a partir da variação de pressão e ou temperatura para os cristais termotrópicos. No caso dos liotrópicos, além da variação de pressão e temperatura, as variações nas concentrações relativas dos diversos componentes da mistura interferem nas transições de fase,⁴⁸ e é nesse regime de amostras liotrópicas que são classificados os sistemas de moléculas utilizados nas implementações experimentais do presente

trabalho.

Dentro do contexto discutido acima, algumas implementações experimentais de Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear têm sido realizadas em cristais líquidos de sistemas quadrupolares. Para as implementações serem possíveis, no sistema de spin nuclear com $I > 1/2$ deve existir uma interação não nula entre o momento de quadrupolo (Q) e os gradientes de campo elétrico ($V_{i,j}$) próximos ao núcleo, ambos representados graficamente no interior do núcleo (elipsoide), num sistema de eixos coordenados, tal como mostrado pelo lado esquerdo da Fig.(5) a). Sistemas de moléculas que preservam essa característica são, por exemplo, o Dodecil Sulfato de Sódio e o Césio Pentadecafluorooctanoato, ambos evidenciados no lado direito da Fig.(5) a).

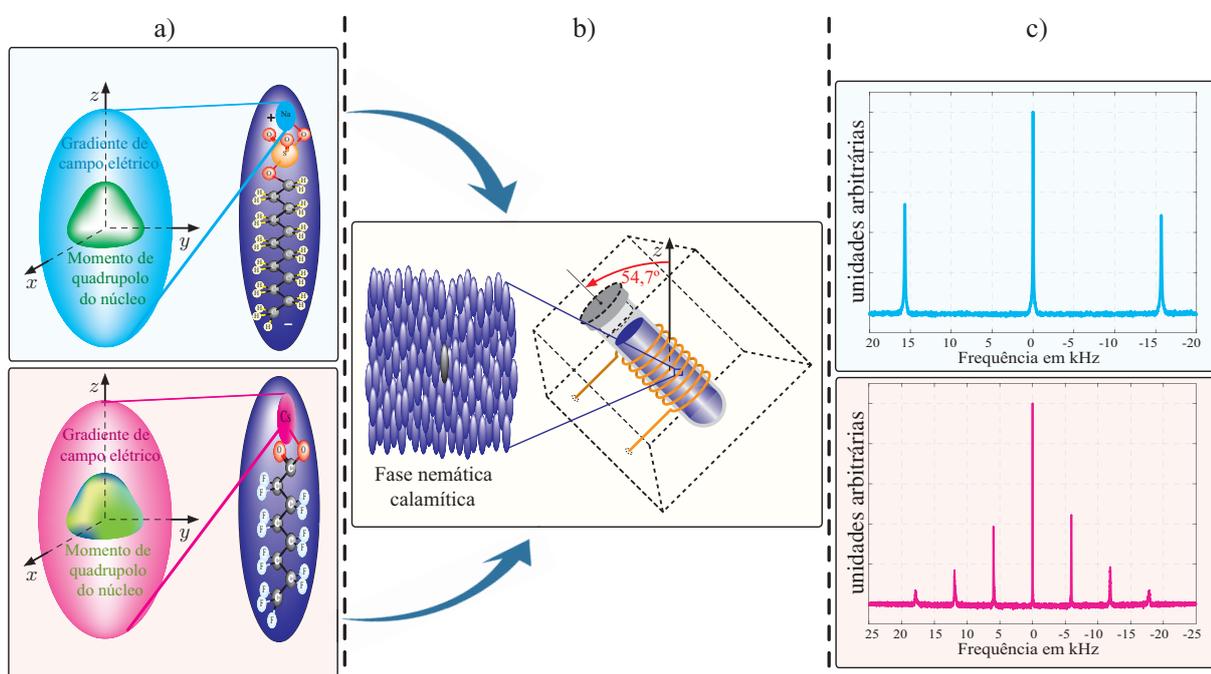


Figura 5 – a) Do lado esquerdo, a representação pictórica do momento de quadrupolo do núcleo imerso numa região espacial, munido pelo gradiente de campo elétrico de forma elipsoidal, com simetria ao longo do eixo z em relação a um sistema de eixos coordenados cartesianos. Do lado direito, a representação da molécula de Dodecil Sulfato de Sódio e do Césio Pentadecafluorooctanoato. b) Cada um dos bastonetes é a molécula de Dodecil Sulfato de Sódio e do Césio Pentadecafluorooctanoato, respectivamente. Além disso, há a representação de uma amostra de cristal líquido liotrópico inserida no interior de uma bobina de radiofrequência numa sonda de sólidos. c) Acima (abaixo), na cor ciano (magenta), tem-se o espectro experimental do núcleo de Sódio (Césio), após um procedimento de *shimming*, realizado num espectrômetro Tecmag/Jastec 400 MHz, a uma temperatura fixa de 28°C (27,5°C). O valor do acoplamento quadrupolar foi em torno de 15220 ± 70 Hz (5970 ± 40 Hz).

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, o sistema deve apresentar um alto grau de orientação espacial[†], vide Fig.(5) b), de modo a evitar a presença de distribuição de acoplamentos quadrupolares. Portanto, o

[†] Estabelecido nesse caso pela fase nemática calamítica.

sistema possuirá um espectro com linhas bem definidas – vide Fig.(5) c) – que são características das transições entre estados quânticos de um sistema quadrupolar, ambos na fase nemática calamítica. Cristais líquidos na fase nemática calamítica são fluidos orgânicos anisotrópicos que consistem de moléculas em forma de bastonetes. Nessa fase as moléculas têm um eixo de orientação preferencial que é mais longo, comparado com os outros dois, sendo esses dois equivalentes entre eles.⁴⁸

Sendo assim, com o objetivo de implementar o estado gato de Schrödinger, trabalhou-se com o cristal líquido liotrópico de DSS com spin $I = 3/2$, e para estudar a relaxação de um spin $I = 7/2$, via Teoria de Redfield, trabalhou-se com cristal líquido liotrópico de CS-PFO. Portanto, serão discutidas as preparações de ambos os cristais líquidos liotrópicos.

3.3.1 Preparação de cristal líquido liotrópico DSS

As fases cristalinas que possuem as amostras de cristal líquido liotrópico dependem do solvente e das concentrações do soluto.⁴⁹ Para a amostra de DSS utilizaram-se os seguintes procedimentos

- Dodecil Sulfato de Sódio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$: A amostra foi adquirida comercialmente da Sigma-Aldrich.
- Água deuterada: Possui fórmula molecular D_2O e tem densidade de $1,1 \text{ g/cm}^3$.
- Decanol: Sua fórmula molecular é $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ e possui densidade de $0,829 \text{ g/cm}^3$.

Escolheram-se os seguintes valores de concentração: DSS (21,28%), D_2O (75,16%) e $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (3,56%). Esses valores de concentração favorecem a obtenção da amostra de cristal líquido liotrópico na fase nemática calamítica,⁵⁰ que foi preparada no Laboratório de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos-USP, sob a supervisão da Debora Balogh.

Uma massa de 290,4 mg de DSS foi obtida numa balança Modelo AE 240, Mettler, com um intervalo de resolução de 0,01 – 0,1 mg e capacidade de 40 – 200g. Realizou-se então, o seguinte cálculo para determinar as proporções da massa de cada elemento

$$m_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}} = \frac{290,4 \text{ mg} \times 3,56\%}{21,28\%} = 0,0486 \text{ mg}, \quad m_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{290,4 \text{ mg} \times 75,16\%}{21,28\%} = 1,026 \text{ mg.} \quad (3.34)$$

Após o cálculo das proporções de massa, os volumes foram calculados, de modo que

$$V_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}} = \frac{m_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}}}{\rho_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}}} = \frac{0,0486 \text{ mg}}{0,829 \text{ g/cm}^3} = 58,6 \mu\text{l}, \quad V_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_{\text{D}_2\text{O}}} = \frac{1,026 \text{ mg}}{1,1 \text{ g/cm}^3} = 932 \mu\text{l.} \quad (3.35)$$

3.3.2 Preparação de cristal líquido liotrópico Cs-PFO

O desenvolvimento experimental para o estudo de relaxação foi direcionado num cristal líquido liotrópico de Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO). Para preparar a amostra, os seguintes compostos foram necessários

- Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CO}_2\text{Cs}$: A amostra foi sintetizada no Institut de Chimie Moléculaire et des Materiaux d'Orsay, pelo Prof. Dr. Patrick Judeinstein.
- Água deuterada: Possui fórmula molecular D_2O e tem densidade de $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Assim como na preparação da amostra de DSS, para obter o cristal líquido de Cs-PFO, encontrou-se diagramas de fase da amostra⁵¹ e escolheram-se os seguintes valores de concentração: Cs-PFO (40%) e D_2O (60%). Essa amostra também foi preparada no Laboratório de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos-USP, sob a supervisão da Debora Balogh.

Uma massa de 276 mg foi obtida numa balança de precisão, Modelo AE 240, Mettler, com um intervalo de resolução de $0,01 - 0,1 \text{ mg}$ e capacidade de $40 - 200\text{g}$. Realizou-se então, o seguinte cálculo para determinar as proporções de massa e de volume

$$m_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{276 \text{ mg} \times 60\%}{40\%} = 414 \text{ mg}, \quad V_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_{\text{D}_2\text{O}}} = \frac{414 \text{ mg}}{1,1 \text{ g/cm}^3} = 376,36 \mu\text{l}. \quad (3.36)$$

Após calcular os volumes, e com o auxílio de micropipetas, o volume de água deuterada e de decanol (somente água deuterada no caso do Cs-PFO) foram inseridos em um tubo de vidro, onde também foi adicionada a amostra de DSS (Cs-PFO).

Por meio de um Agitador de Tubos Vortex GEHAKA AV-2-Biovera misturaram-se os elementos da amostra. Depois, deixou-se a amostra em repouso para que atingisse uma aparência transparente. Após isso, por meio de uma seringa de insulina “sugou-se” o cristal líquido, depositando-o em um porta amostra de zircônia de 4 mm de diâmetro externo. Tendo preparado o cristal líquido liotrópico, colocou-se o porta amostra no interior da bobina de radiofrequência de uma sonda de sólidos, num espectrômetro de campo magnético estático $9,38 \text{ T}$.

A amostra não foi girada, porém o porta amostra na sonda já estava configurada em $54,7^\circ$, que é o valor do ângulo mágico (*magic-angle spinning-MAS*),⁵² em relação à direção do campo magnético estático z , tal como mostra a Fig.(5) b). A principal vantagem de usar esse tipo de sonda é porque os pulsos de radiofrequência são mais curtos.

A sonda é o dispositivo empregado para a aplicação de pulsos de rf e aquisição de sinais de RMN, a que foi utilizada é composta por uma bobina solenoidal, tendo diâmetro externo de 5 mm e comprimento longitudinal de 7 mm. Para o ajuste da sintonia e da impedância do circuito de rf, foram associados à bobina capacitores variáveis, sendo um em série e outro em paralelo. Além disso, a sonda possui um sistema de controle de temperatura da amostra.

O espectrômetro é constituído de um Console Discovery/Tecmag, um magneto supercondutor Jastec (campo de 9,38 T e 400 MHz, que é a frequência de Larmor do núcleo de Hidrogênio) e de uma sonda de sólidos, localizado no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Sendo assim, a sonda foi inserida na cavidade cilíndrica do magneto supercondutor a temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se a sintonia da sonda no valor da frequência de Larmor do Sódio e do Césio, sendo de 105,751 MHz e 52,436 MHz, respectivamente.

Após a sintonia obteve-se um primeiro espectro tanto para o Sódio quanto para o Césio com linhas satélites largas e pouco intensas. Entretanto, após realizar o procedimento de *annealing*, as moléculas começaram a se ordenar coletivamente e preservaram um arranjo simétrico em relação à orientação do campo magnético constante, B_0 . Sendo assim, linhas satélites estreitas e intensas foram obtidas. O procedimento de *annealing* começou com o aumento de temperatura na região da amostra em 40°C, deixando por aproximadamente 1h – 2h. Depois, reduziu-se a temperatura em passos de 1°C com tempos de espera de 30 min entre os passos.

Os cristais líquidos apresentam um ordenamento das moléculas com o campo magnético. Essa característica foi observada em 1963 por Alfred Saupe e Berthold-Georg Englert⁵³ num ácido *p*-butoxibenzóico (*p-butoxy-benzoic acid*). Os autores descobriram que pequenas moléculas de soluto, o benzeno, eram orientadas e alinhadas por cristais líquidos termotrópicos. No caso dos cristais líquidos liotrópicos estudados aqui, na fase nemática, a viscosidade é usualmente muito baixa,⁵⁴ favorecendo a ação de torques magnéticos gerados pela presença de campos magnéticos, o que possibilita o efeito do alinhamento coletivo das moléculas.⁵⁵

Os agregados ou micelas se orientam segundo um eixo de simetria, paralelo ou perpendicular, ao campo magnético e depende do sinal da anisotropia de susceptibilidade magnética. A susceptibilidade magnética é a relação que existe entre a magnetização (M) e um campo magnético (H) presente ou próximo da amostra.⁵⁶ O caso mais simples é para o material isotrópico $(M_x, M_y, M_z) = \chi_m(H_x, H_y, H_z)$. Como nomeado nas referências de cristais líquidos,⁴³⁻⁴⁷⁻⁴⁸⁻⁵⁵ ter susceptibilidade diamagnética anisotrópica significa que a amostra é diamagnética e que existe um eixo preferencial em que a magnetização é privilegiada $(M_x, M_y, M_z) = (\chi_{\perp}H_x, \chi_{\perp}H_y, \chi_{\parallel}H_z)$. Por exemplo, pode-se privilegiar a magnetização ao longo do eixo z .

Além do estreitamento das linhas satélites, por se tratar de um cristal líquido liotrópico, o valor da temperatura ambiente é relevante. O acoplamento quadrupolar varia de acordo com o valor da temperatura ambiente. Desse modo, é importante comentar que escolheu-se uma temperatura fixa de 28°C e 27,5°C para realizar todos os experimentos do Sódio e Césio, respectivamente.

Após obter um espectro com linhas estáveis, corrigiram-se as imperfeições do campo

magnético estático B_0 , por meio do procedimento de *shimming*, onde B_0 tornou-se o mais homogêneo possível através da aplicação de campos magnéticos fracos e estáticos, produzidos por correntes que percorrem bobinas externas adicionais. O espectro após esse procedimento apresentou três linhas para o Sódio e sete linhas para o Césio, vide Fig.(5) c), comprovando assim que ambos os cristais líquidos liotrópicos se encontravam na fase nemática calamítica.

Portanto, depois da sintonia, processo de *annealing*, temperatura fixa e *shimming*, o procedimento de calibração de tempo de pulso foi implementado.

3.3.3 Procedimento de calibração de pulso

Para realizar os experimentos de RMN foram determinados os tempos de pulso, ou seja, variaram-se os tempos de aplicação de pulso.

No caso da amostra de DSS, variou-se o tempo de aplicação de $0 \mu\text{s}$ até $100 \mu\text{s}$, com incremento de $1 \mu\text{s}$ de um pulso não-seletivo com fase em $-y$. A Fig.(6) a) apresenta a dinâmica experimental da componente x da magnetização, M_x . Por meio dessa dinâmica calibrou-se o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , os quais foram $10 \mu\text{s}$ e $20 \mu\text{s}$, respectivamente. Nesse experimento a janela espectral foi de $41666,7 \text{ Hz}$, tempo de espera de 300 ms e tempo de detecção do sinal de $49,152 \text{ ms}$.

É importante comentar que os tempos de pulso de $\pi/2$ são obtidos usando uma função $\sin x$, num intervalo de $5 \mu\text{s}$ até $15 \mu\text{s}$ no caso do DSS e de $2 \mu\text{s}$ até $8 \mu\text{s}$ no caso do Cs-PFO. O tempo de π corresponde com o ponto de intersecção entre a linha que une os símbolos experimentais com o eixo horizontal que representa a escala temporal.

Para o caso da amostra de Cs-PFO variou-se o tempo de aplicação de pulso de $0,2 \mu\text{s}$ até $10 \mu\text{s}$, com incremento de $0,2 \mu\text{s}$ de um pulso não-seletivo com fase em $-y$. Por meio da dinâmica de M_x , mostrada na Fig.(6) b), calibrou-se o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , os quais foram $4,8 \mu\text{s}$ e $9,4 \mu\text{s}$, respectivamente. Nesse experimento escolheu-se janela espectral de 25000 Hz , tempo de espera de 15 s e tempo de detecção do sinal de $81,92 \text{ ms}$.

Em seguida, como procedimento padrão em experimentos de RMN, é necessário determinar os tempos de relaxação longitudinal e transversal associados a magnetização efetiva dos núcleos da amostra.

O tempo de relaxação longitudinal é determinado pelo experimento conhecido como inversão-recuperação.⁵⁷ A quantificação do tempo de relaxação longitudinal evita a saturação de um ou mais sinais no espectro. Um critério frequentemente utilizado na rotina de espectroscopia é atribuir um tempo de espera – em torno de cinco vezes o tempo de relaxação longitudinal – entre o fim da detecção e o início do primeiro pulso da sequência de eventos. Assumir esse tempo de espera garante que a magnetização retorne ao seu estado de equilíbrio, num valor próximo de 99% da magnetização total.

O tempo de relaxação transversal é obtido por meio do experimento denominado spin-

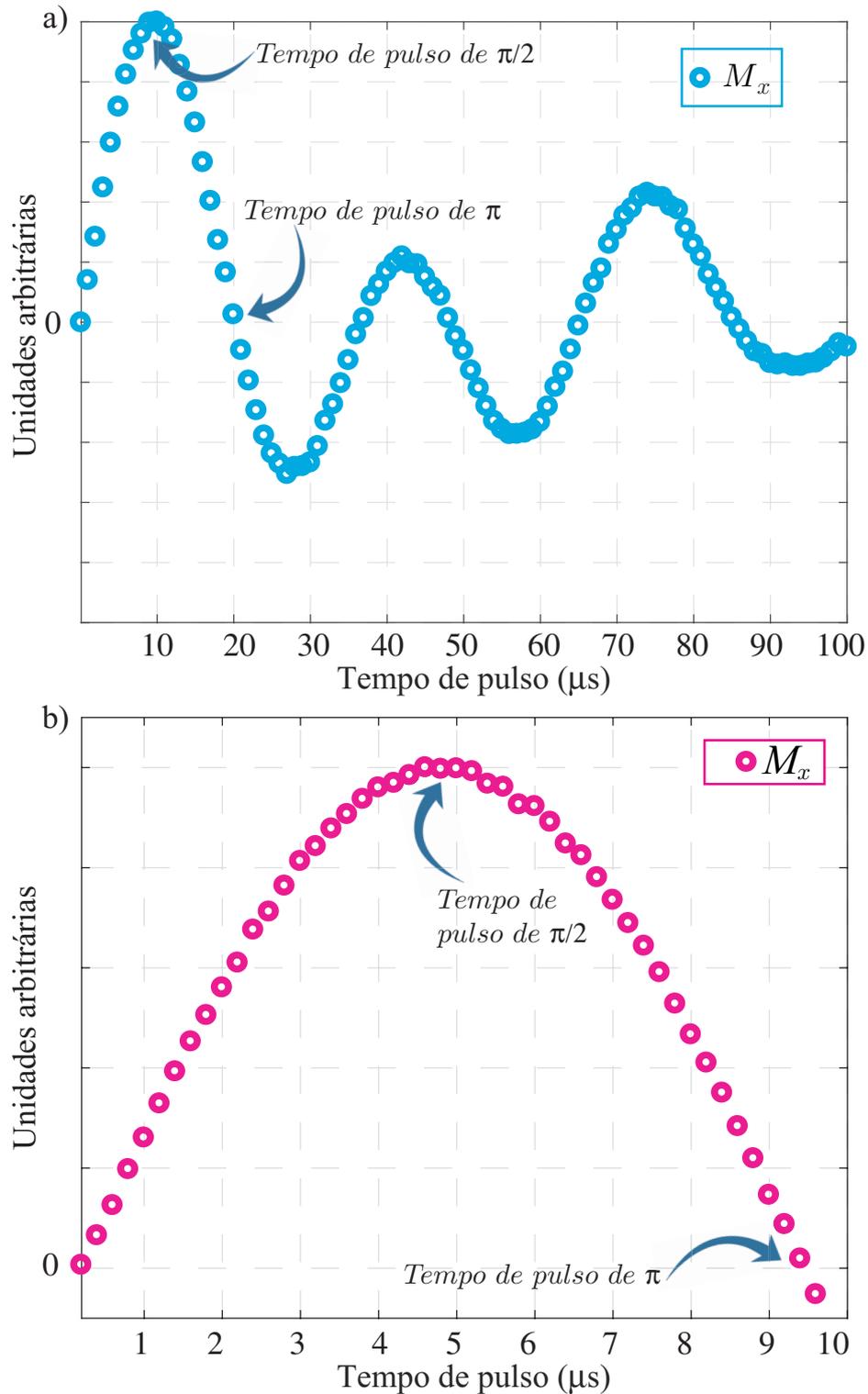


Figura 6 – As Figs. a) e b) apresentam a dinâmica experimental da componente x da magnetização, M_x , para o núcleo de Sódio e Césio, respectivamente. Por meio dessa dinâmica calibrou-se o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , os quais foram 10 μs e 20 μs , respectivamente para o Sódio. Para o Césio o tempo de pulso de $\pi/2$ e de π , foram 4,8 μs e 9,4 μs , respectivamente. O sinal da magnetização é máximo quando está no plano xy de um sistema de eixos coordenados (tempo de $\pi/2$), e é nulo (tempo de π) quando a magnetização está orientada na direção $-z$.

Fonte: Elaborada pela autora.

eco.⁵⁸ O valor do tempo de relaxação transversal representa o tempo característico em que aproximadamente 37% da magnetização total se encontra orientada ao longo do plano xy . Nesse trabalho obtiveram-se os tempos de relaxação longitudinal e transversal de 20 ms e 1,46 ms, respectivamente para o Sódio. No caso do núcleo de Césio, o tempo de relaxação longitudinal e transversal foi 293,02 ms e 9,75 ms, respectivamente.

Nos Capítulos (5) e (6) serão discutidos com mais detalhes os processos de relaxação em sistemas de spins nucleares. Aqui apenas foi feita uma breve resenha dos experimentos utilizados para quantificar os tempos de relaxação.

Dessa forma, após a breve explicação da preparação das amostras de cristais líquidos, equipamento e procedimentos utilizados, o próximo capítulo será devotado a discussão e geração de estados gato de Schrödinger.

4 ESTADOS GATO DE SCHRÖDINGER

O conceito de superposição de estados coerentes, estados gato de Schrödinger, desempenham um papel importante no entendimento dos fundamentos da Mecânica Quântica. Dessa forma, uma grande atenção tem sido dada ao problema da geração e propriedades desses estados.¹⁹ Sendo assim, a próxima seção se inicia apresentando a geração de estados gato de Schrödinger atômicos.

4.1 Geração de estados gato de Schrödinger atômicos

Agarwal *et al.*,¹⁹ em 1997, consideram um sistema de N átomos idênticos de dois níveis que possuem uma frequência angular ω_0 e interagem coletivamente com um único modo do campo quântico numa cavidade. A frequência angular característica do campo quântico mais próxima de ω_0 é ω_c . O sistema de átomos é descrito pelos operadores de spins, \mathbf{S}_z e \mathbf{S}_\pm , onde $\mathbf{S}_z = \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_z^{(q)}$ e $\mathbf{S}_\pm = \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_\pm^{(q)}$, enquanto que o modo do campo quântico na cavidade é descrito pelos operadores de aniquilação e criação bosônicos, \mathbf{a} e \mathbf{a}^\dagger , respectivamente.

Dessa maneira, o Hamiltoniano que representa a interação do átomo-campo quântico é escrito como se segue

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_R + \mathcal{V} = \hbar\omega_0 \mathbf{S}_z + \hbar\omega_c \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \hbar g [\mathbf{S}_+ \mathbf{a} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}^\dagger], \quad (4.1)$$

sendo \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_R , \mathcal{V} , o Hamiltoniano do sistema, do reservatório e de interação, respectivamente. O termo g é a constante de acoplamento átomo-campo quântico.

Ainda dentro desse contexto, Agarwal *et al.* fazem uso da descrição de um sistema quântico aberto,⁵⁹ de modo que se analisa a interação entre um sistema quântico (átomos), S , e um reservatório (campo quântico), R . Após alguns cálculos e considerações, as quais não serão abordadas aqui, Agarwal *et al.* determinam o Hamiltoniano efetivo, na representação de interação, que representa a dinâmica dos átomos sob a ação de um banho térmico emulado pelo campo, sendo escrito como

$$\mathcal{H}_{ef} = \hbar\eta [\mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + 2\bar{n} \mathbf{S}_z] \equiv \hbar\eta [(2\bar{n} + 1) \mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z^2 + \mathbf{S}^2], \quad (4.2)$$

sendo $\eta = \frac{g^2(\omega_c - \omega_0)}{\kappa^2 + (\omega_c - \omega_0)^2}$, de modo que a variável κ está relacionada com a taxa de perda de fótons na cavidade – 2κ é a taxa de perda – e \bar{n} é o número médio de fótons dentro da cavidade.

Agarwal *et al.* também demonstram de que uma evolução unitária gerada pelo Hamiltoniano da Eq.(4.2), com $\bar{n} = 0$, transforma o estado coerente da Eq.(2.1) da seguinte maneira

$$|\vartheta_{\text{ímpar}}\rangle = \exp[-i\mathcal{H}_{ef}t_a/\hbar] |\zeta(\theta, \phi)\rangle = \exp\left[-\frac{i\pi N}{r}\right] \sum_{q=0}^{r-1} f_q^0 \left| \zeta\left(\theta, \phi + \pi \frac{2q - N}{r}\right) \right\rangle, \quad (4.3)$$

para r ímpar, e

$$|\vartheta_{\text{par}}\rangle = \exp[-i\mathcal{H}_e t_a/\hbar]|\zeta(\theta, \phi)\rangle = \exp\left[-\frac{i\pi N}{r}\right] \sum_{q=0}^{r-1} f_q^e \left| \zeta\left(\theta, \phi + \pi \frac{2q - N + 1}{r}\right) \right\rangle, \quad (4.4)$$

para r par.

É importante comentar que para ambas equações acima $N > 1$ e o tempo de evolução é $t_a = \pi/r\eta$. Os coeficientes f_q^0 e f_q^e são representados pelas seguintes séries de Fourier⁶⁰

$$f_q^0 = \frac{1}{r} \sum_{s=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi i q}{r} s\right] \exp\left[\frac{i\pi}{r} s(s+1)\right], \quad (4.5)$$

$$f_q^e = \frac{1}{r} \sum_{s=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi i q}{r} s\right] \exp\left[\frac{i\pi}{r} s^2\right]. \quad (4.6)$$

Como resultado, as Eq.(4.3) e Eq.(4.4) mostram que para um tempo de evolução específico, $t_a = \pi/r\eta$, um estado coerente atômico evolui para uma superposição de estados coerentes atômicos, tornando-se assim um estado gato. Como exemplo, Agarwal *et al.*, escolhem $t_a = \pi/4, \pi/3, \pi/2$, para $N = 10$ átomos.

Portanto, dessa seção pode-se concluir que devido à não-linearidade do Hamiltoniano efetivo da Eq.(4.2), Agarwal *et al.* conseguiram gerar estados gato. Sendo assim, nas próximas subseções serão apresentados alguns sistemas que permitem ser identificados no procedimento desenvolvido por Agarwal *et al.* e se discutirá como os Hamiltonianos efetivos desses sistemas podem ou não gerar estados gato via a técnica de RMN em núcleos quadrupolares.

4.1.1 Sistema quântico 1

Sajeev John e Tran Quang,⁶¹ em 1995, consideram um sistema de N átomos idênticos de dois níveis acoplados com um campo quântico em um dielétrico tridimensional. Os átomos possuem estado excitado e fundamental rotulados como $|1\rangle$ e $|2\rangle$, respectivamente.

Portanto, o Hamiltoniano desse sistema assume a seguinte forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_R + \mathcal{V} = \hbar\omega_{21}\mathcal{S}_z + \hbar \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + i\hbar \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left[\mathcal{S}_+ \mathbf{a}_{\lambda} + \mathcal{S}_- \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \right], \quad (4.7)$$

sendo ω_{21} a frequência angular ressonante de transição entre os autoestados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, ω_{λ} a frequência angular do campo quântico no modo λ , g_{λ} a constante de acoplamento átomo-campo quântico. Os operadores $\mathcal{S}_z = \sum_{q=1}^N \mathcal{S}_z^{(q)}$ e $\mathcal{S}_{\pm} = \sum_{q=1}^N \mathcal{S}_{\pm}^{(q)}$ são os operadores de momento angular coletivo que representam os N átomos idênticos. Analogamente ao estudo anterior, \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_R , \mathcal{V} , são o Hamiltoniano do sistema, do reservatório e de interação, respectivamente.

O Hamiltoniano da Eq.(4.7) é muito similar ao apresentado por Agarwal *et al.*, porém o procedimento analítico para gerar o Hamiltoniano efetivo obedece um procedimento algébrico diferente que será explicado em seguida.

Desse modo, acrescentando e subtraindo na equação acima o termo $\hbar \sum_{\lambda} \omega_{21} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda}$, tem-se o seguinte

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_{21} \mathbf{S}_z - \hbar \sum_{\lambda} \omega_{21} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + \hbar \sum_{\lambda} \omega_{21} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + \hbar \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + i \hbar \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left[\mathbf{S}_+ \mathbf{a}_{\lambda} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \right], \quad (4.8)$$

e agrupando apropriadamente os termos, pode-se escrever

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_{21} \mathbf{N} + \hbar \sum_{\lambda} (\omega_{\lambda} - \omega_{21}) \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + i \hbar \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left[\mathbf{S}_+ \mathbf{a}_{\lambda} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \right], \quad (4.9)$$

onde $\mathbf{N} = \left(\mathbf{S}_z + \sum_{\lambda} \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} \right)$ é o operador número de excitação.

Além disso, pode-se redefinir o Hamiltoniano como uma contribuição energética da energia fundamental, \mathcal{H}_0 , e da energia de interação, \mathcal{H}_{int} , de modo que

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_{21} \mathbf{N} + \hbar \sum_{\lambda} (\omega_{\lambda} - \omega_{21}) \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + i \hbar \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left[\mathbf{S}_+ \mathbf{a}_{\lambda} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \right] = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}. \quad (4.10)$$

Portanto, escreve-se o seguinte Hamiltoniano de pseudo-interação

$$\mathcal{H}_{int} = \hbar \sum_{\lambda} (\omega_{\lambda} - \omega_{21}) \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\lambda} + i \hbar \sum_{\lambda} g_{\lambda} \left[\mathbf{S}_+ \mathbf{a}_{\lambda} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}_{\lambda}^{\dagger} \right]. \quad (4.11)$$

Tendo o Hamiltoniano acima em mãos, pode-se gerar um Hamiltoniano efetivo através de procedimentos teóricos, usando transformações unitárias não-lineares.⁶²

Em suma, John e Quang estavam interessados em descrever a emissão espontânea coletiva dos N átomos idênticos de dois níveis. Contudo, embora o Hamiltoniano da Eq.(4.7) pareça ser equivalente ao Hamiltoniano da Eq.(4.1), a contribuição da energia que representa a interação entre o campo quântico e os N átomos assume um efeito de amortecimento (do inglês *damping*), devido ao número imaginário, i , multiplicado. Dessa maneira, não seria possível gerar estados gato de Schrödinger atômicos.

4.1.2 Sistema quântico 2

Andrei B. Klimov e Carlos Saavedra,⁶³ em 1998, consideram uma coleção de N átomos idênticos de dois níveis, com uma frequência angular de transição ω_0 , que interage com um campo quântico de um único modo, de frequência angular ω_c , numa cavidade altamente dessintonizada. A partir dessa descrição o Hamiltoniano do sistema físico considerado é o seguinte

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_0 \mathbf{S}_z + \hbar \omega_c \mathbf{a}^{\dagger} \mathbf{a} + \hbar g \left[\mathbf{S}_+ \mathbf{a} + \mathbf{S}_- \mathbf{a}^{\dagger} \right], \quad (4.12)$$

sendo \mathbf{S}_z , \mathbf{S}_{\pm} os operadores coletivos atômicos estabelecidos em uma $(N + 1)$ representação dimensional da álgebra $su(2)$ e g a constante de acoplamento átomo-campo quântico. O operador $\mathbf{a}^{\dagger}(\mathbf{a})$ é o operador bosônico de criação (aniquilação), de modo que $[\mathbf{a}, \mathbf{a}^{\dagger}] = 1$.

Somando e subtraindo o termo $\hbar\omega_c\mathbf{S}_z$ no Hamiltoniano acima e usando o procedimento discutido na subseção (4.1.1), o Hamiltoniano de interação pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{int} = \hbar\Delta\mathbf{S}_z + \hbar g [\mathbf{S}_+\mathbf{a} + \mathbf{S}_-\mathbf{a}^\dagger], \quad (4.13)$$

onde $\Delta = \omega_0 - \omega_c$ é a frequência angular de dessintonia, sendo geralmente $\Delta \gg 1$.

Por meio de uma transformação unitária não-linear, $\mathcal{U} = \exp\left[\frac{g}{\Delta}(\mathbf{S}_+\mathbf{a} - \mathbf{S}_-\mathbf{a}^\dagger)\right]$, que transforma o Hamiltoniano de interação em $\mathcal{U}\mathcal{H}_{int}\mathcal{U}^\dagger$, (assumindo que $g \ll \Delta$) Klimov e Saavedra aplicam um procedimento de aproximação em séries de operadores em conjunto com um cálculo algébrico elaborado, de modo que determinam o seguinte Hamiltoniano efetivo na representação de interação

$$\mathcal{H}_{eff} \simeq \hbar\Delta\mathbf{S}_z + \hbar\frac{g^2}{\Delta} [(2\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} + 1)\mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z^2 + \mathbf{S}^2]. \quad (4.14)$$

Comparando o Hamiltoniano acima com o da Eq.(4.2) notam-se duas diferenças. A primeira delas é o termo $\hbar\Delta\mathbf{S}_z$. A segunda diferença é que na Eq.(4.2) tem-se o número médio de fótons na cavidade, \bar{n} , enquanto que na Eq.(4.14) tem-se o operador número, $\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}$. Apesar das diferenças citadas, Klimov e Saavedra afirmaram que os Hamiltonianos coincidem.

Todavia, para que realmente os Hamiltonianos coincidam, dois procedimentos seriam necessários, sendo o primeiro deles calcular o traço dos graus de liberdade do campo quântico, tal como Agarwal *et al.*¹⁹ propuseram*, de modo que

$$\langle \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} \rangle = \text{Tr}_R \left\{ \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}\rho_R(t_0) \right\} = \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_c}{k_B T}\right] \right) \text{Tr}_R \left\{ \mathbf{a}^\dagger\mathbf{a} \left(\exp\left[-\frac{\hbar\omega_c\mathbf{a}^\dagger\mathbf{a}}{k_B T}\right] \right) \right\} = \bar{n}, \quad (4.15)$$

sendo $\rho_R(t_0)$ a matriz densidade do estado inicial no equilíbrio térmico, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura ambiente. Dessa forma, o Hamiltoniano efetivo da Eq.(4.14) poderia ser reescrito como

$$\mathcal{H}_{eff} \simeq \hbar\Delta\mathbf{S}_z + \hbar\frac{g^2}{\Delta} [(2\bar{n} + 1)\mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z^2 + \mathbf{S}^2]. \quad (4.16)$$

O segundo procedimento seria adotar um referencial girante fictício na representação de interação, por meio da transformação $\mathcal{U}(t) = \exp[i\omega_\Delta\mathbf{S}_z t]$. Portanto, teria-se o seguinte Hamiltoniano

$$\mathcal{H}'_{eff} \simeq \hbar(\Delta - \omega_\Delta)\mathbf{S}_z + \frac{\hbar g^2}{\Delta} [(2\bar{n} + 1)\mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z^2 + \mathbf{S}^2]. \quad (4.17)$$

Sendo assim, somente se a frequência angular ω_Δ for igual à frequência angular de dessintonia Δ , com $\frac{g^2}{\Delta} \equiv \eta$, que o Hamiltoniano \mathcal{H}'_{eff} poderia coincidir com o Hamiltoniano \mathcal{H}_{eff} da Eq.(4.2) proposto por Agarwal *et al.* Portanto, estados gato de Schrödinger atômicos poderiam ser gerados via a técnica de RMN em núcleos quadrupolares.

* Nessa descrição o campo quântico é o reservatório, por isso o índice R foi adotado no cálculo do traço parcial.

4.1.3 Sistema quântico 3

Janus Wesenberg *et al.*,⁶⁴ em 2009, propõem um modelo para a Computação Quântica, considerando um *ensemble* de $10^{10} - 10^{12}$ elétrons, numa cavidade linear de transmissão supercondutora. Os spins dos elétrons interagem com um campo magnético homogêneo, \mathbf{B} , no plano da cavidade, causando uma precessão de Larmor com uma frequência angular ω_0 . A frequência angular de ressonância é $\omega_c \approx 2\pi \times 5$ GHz, sendo necessário um campo magnético de $B = 180$ mT para que os spins entrem em ressonância.

No modelo em questão, considera-se o q-ésimo spin localizado em \mathbf{r}_q e acoplado com o campo quântico, representado pelos operadores bosônicos, \mathbf{a}^\dagger e \mathbf{a} . Assim, o Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte maneira

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_0 \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_z^{(q)} + \hbar\omega_c \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \hbar \sum_{q=1}^N g_q \left[\mathbf{S}_+^{(q)} \mathbf{a} + \mathbf{S}_-^{(q)} \mathbf{a}^\dagger \right], \quad (4.18)$$

onde o índice N representa o número de elétrons e g_q o acoplamento do q-ésimo spin localizado em \mathbf{r}_q com o campo quântico.

Somando e subtraindo o termo $\hbar\omega_0 \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}$ no Hamiltoniano acima e usando o procedimento discutido na subseção (4.1.1), o Hamiltoniano de interação pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{int} = -\hbar\Delta \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \hbar \sum_{q=1}^N g_q \left[\mathbf{S}_+^{(q)} \mathbf{a} + \mathbf{S}_-^{(q)} \mathbf{a}^\dagger \right], \quad (4.19)$$

onde $\Delta = \omega_0 - \omega_c$ é a frequência angular de dessintonia.

Janus Wesenberg *et al.*, com o intuito de simplificar a descrição analítica, estabelecem um acoplamento médio, de modo que

$$\bar{g} = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^N |g(\mathbf{r}_q)|^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^N \left| \frac{m_0 B_0(\mathbf{r}_q)}{2\hbar} \right|^2}{N}}, \quad (4.20)$$

sendo $B_0(\mathbf{r}_q)$ o ponto zero do campo magnético do modo da cavidade e m_0 o momento de dipolo magnético do spin. Além disso, os autores também introduzem um operador de levantamento e de abaixamento de spin coletivo, dado por

$$\sum_{q=1}^N \frac{g_q}{\sqrt{N\bar{g}}} \mathbf{S}_+^{(q)} \equiv \mathbf{b}^\dagger, \quad \sum_{q=1}^N \frac{g_q}{\sqrt{N\bar{g}}} \mathbf{S}_-^{(q)} \equiv \mathbf{b}, \quad (4.21)$$

onde $[\mathbf{b}, \mathbf{b}^\dagger] = 1$. Como resultado, o Hamiltoniano de interação da Eq.(4.19) é reescrito da seguinte maneira

$$\mathcal{H}_{int} = -\hbar\Delta \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \hbar\sqrt{N\bar{g}} (\mathbf{a}\mathbf{b}^\dagger + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}). \quad (4.22)$$

Em síntese, Janus Wesenberg *et al.* propuseram um registro quântico com centenas de qbits de excitações coletivas em um *ensemble* de elétrons. Além disso, estudaram o comportamento do campo quântico ao estar acoplado com os spins dos elétrons, isso porque a Eq.(4.22)

foi escrita somente em termos de operadores bosônicos. Sendo assim, não houve interesse em gerar estados gato de Schrödinger eletrônicos.

Todavia, se o termo $\hbar\omega_c \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_z^{(q)}$ tivesse sido somado e subtraído no Hamiltoniano da Eq.(4.18), o Hamiltoniano de interação poderia ser escrito como

$$\mathcal{H}_{int} = \hbar\Delta \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_z^{(q)} + \hbar \sum_{q=1}^N g_q \left[\mathbf{S}_+^{(q)} \mathbf{a} + \mathbf{S}_-^{(q)} \mathbf{a}^\dagger \right]. \quad (4.23)$$

Comparando o Hamiltoniano acima com o Hamiltoniano da Eq.(4.13), nota-se que ambos são equivalentes. Como discutido na subseção (4.1.2), por meio das transformações unitárias feitas por Klimov e Saavedra, e dos dois procedimentos sugeridos nessa tese, um Hamiltoniano efetivo poderia ser obtido, sendo escrito como

$$\mathcal{H}'_{eff} \simeq \hbar(\Delta - \omega_\Delta) \sum_{q=1}^N \mathbf{S}_z^{(q)} + \sum_{q=1}^N \frac{g_q^2}{\Delta} \left[(2\bar{n} + 1) \mathbf{S}_z^{(q)} - (\mathbf{S}_z^{(q)})^2 + (\mathbf{S}^{(q)})^2 \right]. \quad (4.24)$$

Dessa forma, somente se a frequência angular ω_Δ for igual à frequência de dessintonia Δ , com $\frac{g^2}{\Delta} \equiv \eta$, que o Hamiltoniano \mathcal{H}'_{eff} poderia coincidir com o Hamiltoniano \mathcal{H}_{eff} da Eq.(4.2) proposto por Agarwal *et al.* Como consequência, estados gato de Schrödinger eletrônicos poderiam ser gerados via a técnica de RMN em núcleos quadrupolares.

4.1.4 Sistema quântico 4

Em 2011, com o intuito de gerar estados coerentes de campo quântico emaranhados, Prado *et al.*⁶⁵ mostram um procedimento para a engenharia de interações efetivas entre dois modos do campo quântico numa cavidade. Nesse sentido, os dois modos são A e B , com polarizações ortogonais e que interagem com um átomo. O átomo possui dois níveis e frequência angular de transição, ω_0 , entre os estados fundamental $|f\rangle$ e excitado $|e\rangle$. Além da interação com o campo quântico, o átomo também interage com um campo clássico ressonante que tem frequência angular de Rabi, Ω .

Sendo assim, o Hamiltoniano é escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) = & \hbar\omega_A \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \hbar\omega_B \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} + \hbar [\lambda_A \mathbf{a} + \lambda_B \mathbf{b} + (\Omega \exp[-i\omega_0 t]) \mathbf{1}] \mathbf{S}_+ \\ & + \hbar [\lambda_A^* \mathbf{a}^\dagger + \lambda_B^* \mathbf{b}^\dagger + (\Omega^* \exp[i\omega_0 t]) \mathbf{1}] \mathbf{S}_- + \hbar\omega_0 \mathbf{S}_z, \end{aligned} \quad (4.25)$$

onde os parâmetros λ_A e λ_B representam a interação entre o átomo e os modos A e B do campo quântico.

Além disso, os autores assumem de que os modos do campo quântico são degenerados, ou seja, $\omega = \omega_A = \omega_B$ e que $\lambda = \lambda_A = \lambda_B$. Desse modo, se obtém o seguinte Hamiltoniano na representação de interação

$$\tilde{\mathcal{H}}(t) = \hbar\lambda \exp[i\Delta t] (\mathbf{a} + \mathbf{b}) \mathbf{S}_+ + \hbar\lambda^* \exp[-i\Delta t] (\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{b}^\dagger) \mathbf{S}_- + \hbar\Omega \mathbf{S}_+ + \hbar\Omega^* \mathbf{S}_-, \quad (4.26)$$

sendo $\Delta = \omega_0 - \omega$ a frequência angular de dessintonia.

Para determinar um Hamiltoniano efetivo na representação de interação, partindo do Hamiltoniano da equação acima, Prado *et al.* utilizam as propriedades de Hamiltonianos dependentes do tempo altamente oscilantes e a definição de James⁶⁶ $\tilde{\mathcal{H}}_{eff} = \frac{1}{i\hbar} \tilde{\mathcal{H}}(t) \int_0^t \tilde{\mathcal{H}}(t') dt'$, de modo que

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} \simeq \hbar \frac{|\lambda|^2}{\Delta} \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + \hbar \frac{|\lambda|^2}{\Delta} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} + \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}) \mathbf{S}_z + \hbar \Omega \mathbf{S}_+ + \hbar \Omega^* \mathbf{S}_-. \quad (4.27)$$

Além disso, os autores consideram o caso em que o campo clássico é desligado, $\Omega = 0$, obtendo assim, o seguinte Hamiltoniano efetivo

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} \simeq \hbar \frac{|\lambda|^2}{\Delta} \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + \hbar \frac{|\lambda|^2}{\Delta} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} + \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}) \mathbf{S}_z. \quad (4.28)$$

Para gerar estados coerentes de campo quântico emaranhados, é necessário evoluir o vetor de estado do campo quântico[†] sob um Hamiltoniano efetivo não-linear. Nesse sentido, Prado *et al.* usam a transformação linear, $\mathbf{U} = \exp[-i(\Omega \mathbf{S}_+ + \Omega^* \mathbf{S}_-)t]$, ou seja, reescrevem o Hamiltoniano da Eq.(4.28) em um referencial girante, com uma frequência angular de Rabi, Ω . Após essa transformação, os autores ainda aplicam novamente o procedimento de James,⁶⁶ pois, somente assim aparece um termo quadrático no Hamiltoniano, como pode ser visto na equação abaixo

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} \simeq \hbar \frac{|\lambda|^4}{2\Omega\Delta^2} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} + \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} + 1)^2 \mathbf{S}_x. \quad (4.29)$$

Embora os autores tenham demonstrado em como gerar e implementado estados coerentes de campo quântico emaranhados, estados gato de Schrödinger atômicos também poderiam ser obtidos.

Para gerar estados gato de Schrödinger atômicos, o regime de amplificação do acoplamento não-linear da Seção IV de Prado *et al.* deve ser analisado. Desse modo, considerando a Eq.(19) dessa Seção IV e reescrevendo na representação de interação, o Hamiltoniano se torna

$$\tilde{\mathcal{H}}(t) = \hbar \omega_d \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + \hbar \lambda \exp[it\Delta] (\mathbf{a} + \mathbf{b}) \mathbf{S}_+ + \hbar \lambda^* \exp[-it\Delta] (\mathbf{a}^\dagger + \mathbf{b}^\dagger) \mathbf{S}_- + \hbar \Omega \mathbf{S}_+ + \hbar \Omega^* \mathbf{S}_-, \quad (4.30)$$

onde ω_d é o desvio de ω_0 , com $\omega_0 \gg \omega_d$.

Em seguida, aplica-se o procedimento de James,⁶⁶ de modo que o Hamiltoniano é transformado como se segue

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} = \hbar \omega_d \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + \frac{\hbar |\lambda|^2}{\Delta} (2\mathbf{S}_+ \mathbf{S}_- + (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}) 2\mathbf{S}_z) + \hbar \Omega \mathbf{S}_+ + \hbar \Omega^* \mathbf{S}_-. \quad (4.31)$$

[†] É importante comentar que somente para tempos específicos que os estados coerentes de campo quânticos emaranhados são gerados.

Desligando o campo clássico $\Omega = 0$, usando propriedades dos operadores \mathbf{S}_+ e \mathbf{S}_- , e agrupando convenientemente alguns termos do Hamiltoniano, obtém-se que

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{eff} = & \hbar \left(\omega_d + \frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \right) \mathbf{S}^2 - \hbar \left(\omega_d + \frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \right) \mathbf{S}_z^2 \\ & + \hbar \left(\omega_d + \frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \right) \mathbf{S}_z + \frac{\hbar|\lambda|^2}{\Delta} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}) 2\mathbf{S}_z. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Tomando o traço parcial dos graus de liberdade do campo quântico do Hamiltoniano da Eq.(4.32), assim como foi feito na Eq.(4.15), tem-se que $\langle \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \rangle = \bar{n}_A$, $\langle \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} \rangle = 0$, $\langle \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger \rangle = 0$ e $\langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \rangle = \bar{n}_B$, onde \bar{n}_A (\bar{n}_B) é o número médio de fótons no modo A (B). Além disso, para o caso em que $\bar{n} = \bar{n}_A = \bar{n}_B$ e agrupando termos comuns em função dos operadores de momento angular, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} = \hbar \left(\omega_d + \frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \right) \mathbf{S}^2 - \hbar \left(\omega_d + \frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \right) \mathbf{S}_z^2 + \frac{2\hbar|\lambda|^2}{\Delta} \left(\frac{\Delta}{2|\lambda|^2} \omega_d + 1 + 2\bar{n} \right) \mathbf{S}_z, \quad (4.33)$$

assumindo que $\omega_d = 0$ e isolando os coeficientes comuns em cada termo, encontra-se o respectivo Hamiltoniano

$$\tilde{\mathcal{H}}_{eff} \simeq \frac{2\hbar|\lambda|^2}{\Delta} [(2\bar{n} + 1)\mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z^2 + \mathbf{S}^2]. \quad (4.34)$$

Portanto, nota-se que o Hamiltoniano da Eq.(4.34) é equivalente ao Hamiltoniano da Eq.(4.2), onde $\frac{2|\lambda|^2}{\Delta} \equiv \eta$. Em suma, estados gato de Schrödinger atômicos poderiam ser obtidos a partir de dois átomos, pois, para um átomo $\mathbf{S}_z^2 = \boldsymbol{\sigma}_z^2 = \mathbf{1}$, ou seja, não haveria um termo não-linear no Hamiltoniano, o que evitaria a geração de estados gato.

4.2 Geração de estados gato de Schrödinger de spins nucleares

De acordo com a discussão feita acima de que outros sistemas físicos podem gerar estados gato de Schrödinger, sendo esses de campo quântico, atômicos ou eletrônicos, a presente seção mostrará que estados gato de Schrödinger de spins nucleares também podem ser gerados e implementados via RMN, num sistema quadrupolar. Para demonstrar que isso é verdade, considera-se primeiramente o Hamiltoniano da Eq.(2.2), sem aplicação de pulso de rf, tal que

$$\mathcal{H} = -\hbar(\omega_L - \omega_{rf}) \mathbf{I}_z + \hbar \frac{\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2). \quad (4.35)$$

Além disso, se a dinâmica dos spins nucleares for monitorada fora da ressonância com $\omega_{rf} = \omega_L - \frac{\omega_Q}{2}$, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = -\hbar \frac{\omega_Q}{2} \left(\mathbf{I}_z - \mathbf{I}_z^2 + \frac{\mathbf{I}^2}{3} \right). \quad (4.36)$$

Por meio de comparação entre a Eq.(4.2) e Eq.(4.36) tem-se que $\frac{\omega_Q}{2} \equiv \eta$ e $\bar{n} = 0$, ou seja, os Hamiltonianos são equivalentes.

Calculando a evolução unitária gerada pelo Hamiltoniano da Eq.(4.36) sobre o estado pseudo-coerente de spin nuclear[‡] da Eq.(2.1), pode-se escrever

$$|\vartheta_{FR}\rangle = \sum_{m=-I}^I \frac{\zeta^{I+m}}{(1+\zeta^*\zeta)^I} \sqrt{\frac{(2I)!}{(I+m)!(I-m)!}} \exp\left[it\left(\frac{\omega_Q}{2}m - \frac{\omega_Q}{2}m^2 + \frac{\omega_Q}{6}I(I+1)\right)\right] |I, m\rangle, \quad (4.37)$$

o índice FR é para indicar que está *F*ora da *R*essonância. Assumindo que $\omega_Q t = \pi$ e usando a seguinte expressão

$$\exp\left[-\frac{i\pi}{2}m^2\right] = \sum_{q=0}^1 f_q^e \exp[-i\pi qm], \quad (4.38)$$

onde os coeficientes,⁶⁰ f_q^e , são calculados por meio da Eq.(4.6) e são

$$f_0^e = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{i\pi}{4}\right], \quad f_1^e = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{i\pi}{4}\right], \quad (4.39)$$

o estado pseudo-coerente de spin nuclear evoluído fora da ressonância é dado por

$$|\vartheta_{FR}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{-i\pi}{8}\right] \left\{ |\zeta(\theta, \phi)\rangle + \exp[-i\pi I] |\zeta(\theta, \phi - \pi)\rangle \right\}. \quad (4.40)$$

Na condição de ressonância $|\omega_L| \cong |\omega_{rf}|$ e sem aplicação de pulso de rf, o Hamiltoniano da Eq.(4.35) é escrito como

$$\mathcal{H} = -\hbar \frac{\omega_Q}{2} \left(0I_z - I_z^2 + \frac{I^2}{3} \right). \quad (4.41)$$

Calculando a evolução unitária gerada pelo Hamiltoniano da Eq.(4.41) sobre o estado pseudo-coerente de spin nuclear da Eq.(2.1), pode-se escrever

$$|\vartheta_R\rangle = \sum_{m=-I}^I \frac{\zeta^{I+m}}{(1+\zeta^*\zeta)^I} \sqrt{\frac{(2I)!}{(I+m)!(I-m)!}} \exp\left[it\left(-\frac{\omega_Q}{2}m^2 + \frac{\omega_Q}{6}I(I+1)\right)\right] |I, m\rangle, \quad (4.42)$$

o índice R indica que está na *R*essonância. Assumindo que $\omega_Q t = \pi$, obtém-se o seguinte

$$|\vartheta_R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{-i\pi}{8}\right] \left\{ \exp\left[\frac{i\pi I}{2}\right] \left| \zeta\left(\theta, \phi + \frac{\pi}{2}\right) \right\rangle + \exp\left[\frac{-i\pi I}{2}\right] \left| \zeta\left(\theta, \phi - \frac{\pi}{2}\right) \right\rangle \right\}. \quad (4.43)$$

Desse modo, conclui-se da Eq.(4.40) e Eq.(4.43) que superposições de estados pseudo-coerentes de spin nuclear podem ser geradas na condição de fora da e na ressonância, para um sistema quadrupolar. Essas superposições, conhecidas como estado gato de Schrödinger apresentam regiões com valores negativos da função de quasiprobabilidade de Wigner. Esse fato, demonstra que existe correlação quântica. Nesse sentido, essa função será discutida na próxima seção.

[‡] A variável j da Eq.(2.1) é escrita como I apenas para indicar que se trata de spin nuclear.

4.3 Função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner

Os espaços de fase permitem visualizar e analisar estados abstratos de sistemas quânticos de dimensão infinita e finita. Há algumas representações de espaço de fase, tais como a função Glauber, Wigner e Husimi. Cada uma dessas funções forneceram *insights* em Óptica Quântica, Teoria de Informação Quântica, entre outros.⁶⁷ Nessa tese, em particular, a função de quasiprobabilidade de Wigner foi escolhida porque é cordial com a representação de átomos e spins. Além disso, os padrões de interferência – que são uma característica de estados com correlações quânticas – se tornam mais evidentes.

A função de quasiprobabilidade foi formulada em 1932 por Eugene Paul Wigner.⁸ Wigner propôs uma representação de espaço de fase para a Mecânica Quântica. Como exemplo, pode-se aplicar esse formalismo na Eletrônica Quântica (para modelar o transporte de elétrons), na Química Quântica (calcular as propriedades estáticas e dinâmicas dos sistemas quânticos de muitos corpos), e no Processamento de Sinais (para investigar as ondas que passam por certos meios). A função de quasiprobabilidade de Wigner se tornou muito importante porque pode ser reconstruída a partir de medições experimentais, e pode-se visualizar a presença de emaranhamento em um sistema quântico.⁶⁸

Para calcular essa distribuição é necessário determinar a matriz densidade, a qual é escrita numa base de operadores de polarização, tal que

$$\rho = |\zeta(\theta, \phi)\rangle\langle\zeta(\theta, \phi)| = \sum_{L=0}^{2I} \sum_{m=-L}^L \rho_{L,m} \mathbf{T}_{L,m}, \quad (4.44)$$

onde os coeficientes da expansão (4.44) são dados por

$$\rho_{L,m} = \text{Tr}[\rho \mathbf{T}_{L,m}^\dagger], \quad (4.45)$$

e a função de Wigner, $W(\theta_0, \phi_0)$, com $0 \leq \theta_0 \leq \pi$ e $0 \leq \phi_0 \leq 2\pi$, da matriz ρ , é definida em termos dos harmônicos esféricos, de modo que

$$W(\theta_0, \phi_0) = \sqrt{\frac{2I+1}{4\pi}} \sum_{L=0}^{2I} \sum_{m=-L}^L \rho_{L,m} \mathbf{Y}_{L,m}(\theta_0, \phi_0). \quad (4.46)$$

Ainda dentro desse contexto e com base no que foi apresentado na seção (4.1), pode-se fazer uma equivalência de N átomos de dois níveis interagindo com um campo quântico com a dinâmica de um spin⁶⁹⁻⁷⁰ de número quântico $I = N/2$. Nessa equivalência, uma superfície representa a função de quasiprobabilidade $W(\theta_0, \phi_0)$, escrita em termos de coordenadas esféricas.

Como exemplo, a Fig.(7) e Fig.(8) apresentam a função de quasiprobabilidade, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, da Eq.(4.37), evoluído para os tempos de $t = \frac{1}{2f_Q}, \frac{2}{2f_Q}, \frac{3}{2f_Q}, \frac{4}{2f_Q}$, onde f_Q é a frequência quadrupolar, com número quântico de spin $I = 3/2$ e $I = 7/2$, respectivamente. Do mesmo modo, a Fig.(10) e Fig.(11) apresentam a

função de quasiprobabilidade, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, da Eq.(4.42). Dessas figuras conclui-se de que os estados gato de Schrödinger de spins nucleares são gerados para instantes de tempo $t = \frac{n}{2f_Q}$, com $n = 1, 3, 5, \dots$, pois nesses instantes valores negativos emergem da distribuição, evidenciando assim que existe correlação quântica entre os estados quânticos.

Sabendo em que instantes de tempo os estados gato são gerados teoricamente, pode-se pensar em como implementá-los via RMN. Para a implementação, usou-se uma amostra de Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) que foi discutida na seção (3.3). Além disso, foi necessário criar uma sequência de pulsos para os SMPs. Nesse caso, com a ajuda do Dr. Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, a implementação experimental dos SMPs foi executada utilizando-se o recurso de pulsos modulados do espectrômetro. Os pulsos foram passados para o espectrômetro através de um arquivo escrito em código Visual Basic e com extensão .vbs. Esse arquivo continha oito linhas, sendo as quatro primeiras linhas os valores das amplitudes de cada modulação, e as quatro linhas restantes os valores das fases (em graus) de cada modulação.

É importante ressaltar que as amplitudes foram normalizadas com relação ao valor $2\pi/(40 \mu s)$, sendo esse um critério para considerar o valor máximo de amplitude que o espectrômetro suporta, com o intuito de proteger as bobinas da sonda e outros dispositivos eletrônicos que fazem parte dela.

Portanto, de acordo com o que foi discutido na subseção (4.2), estados gato de Schrödinger de spin nuclear podem ser gerados fora da e na ressonância. Sendo assim, escolheu-se otimizar as modulações para gerar o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0)\rangle_p$, adotou-se o índice p para evidenciar que é o estado p preparado. Depois, deixou-o evoluir por um tempo $\tau = \frac{1}{2f_Q}$ (vide Fig.(9)). Para o caso em que se escolheu fora da ressonância, o estado evoluído se tornou o seguinte

$$|\vartheta_{FR}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{-i\pi}{8}\right] \left\{ \left| \zeta\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) \right\rangle + \exp\left[-i\frac{3\pi}{2}\right] \left| \zeta\left(\frac{\pi}{2}, -\pi\right) \right\rangle \right\}. \quad (4.47)$$

Para o caso em que se escolheu na ressonância, o seguinte estado evoluído foi obtido

$$|\vartheta_R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[-i\frac{\pi}{8}\right] \left\{ \exp\left[i\frac{3\pi}{4}\right] \left| \zeta\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) \right\rangle + \exp\left[-i\frac{3\pi}{4}\right] \left| \zeta\left(\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right) \right\rangle \right\}. \quad (4.48)$$

Por fim, em ambos os casos, o procedimento de Tomografia de Estado Quântico, discutido no Capítulo (3), foi aplicado. É importante comentar que após detectar o sinal de decaimento de indução livre, implementou-se a transformada de Fourier para obter os espectros.

De acordo com o que foi dito, a Fig.(12) mostra os espectros experimentais e simulados, parte real e imaginária da matriz densidade tomografada e simulada do estado pseudo-coerente de spin nuclear preparado $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$.

Por conseguinte, na condição de fora da ressonância, a Fig.(13) e Fig.(14) apresentam os espectros experimentais e simulados, parte real e imaginária da matriz densidade tomografada

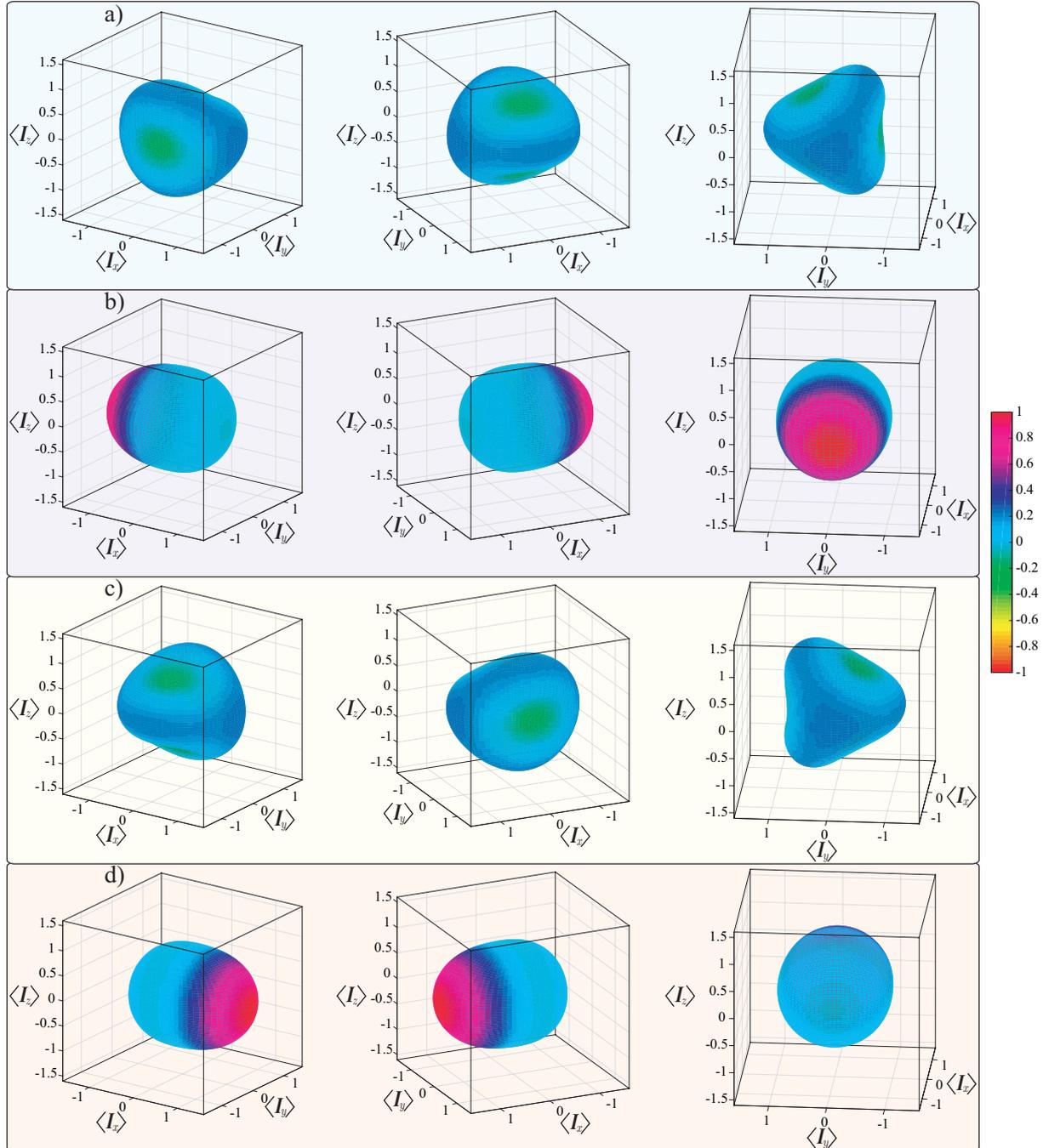


Figura 7 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner, $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, da Eq.(4.37), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 15222$ Hz, para número quântico de spin $I = 3/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle I_x \rangle$ e $-\langle I_x \rangle$. Nesse caso, os estados gato são gerados, pois há regiões com valores negativos orientadas no plano yz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_x \rangle$, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

e simulada para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$ (com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$) e $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$, obtidos após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9) nos instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{1}{f_Q}$,

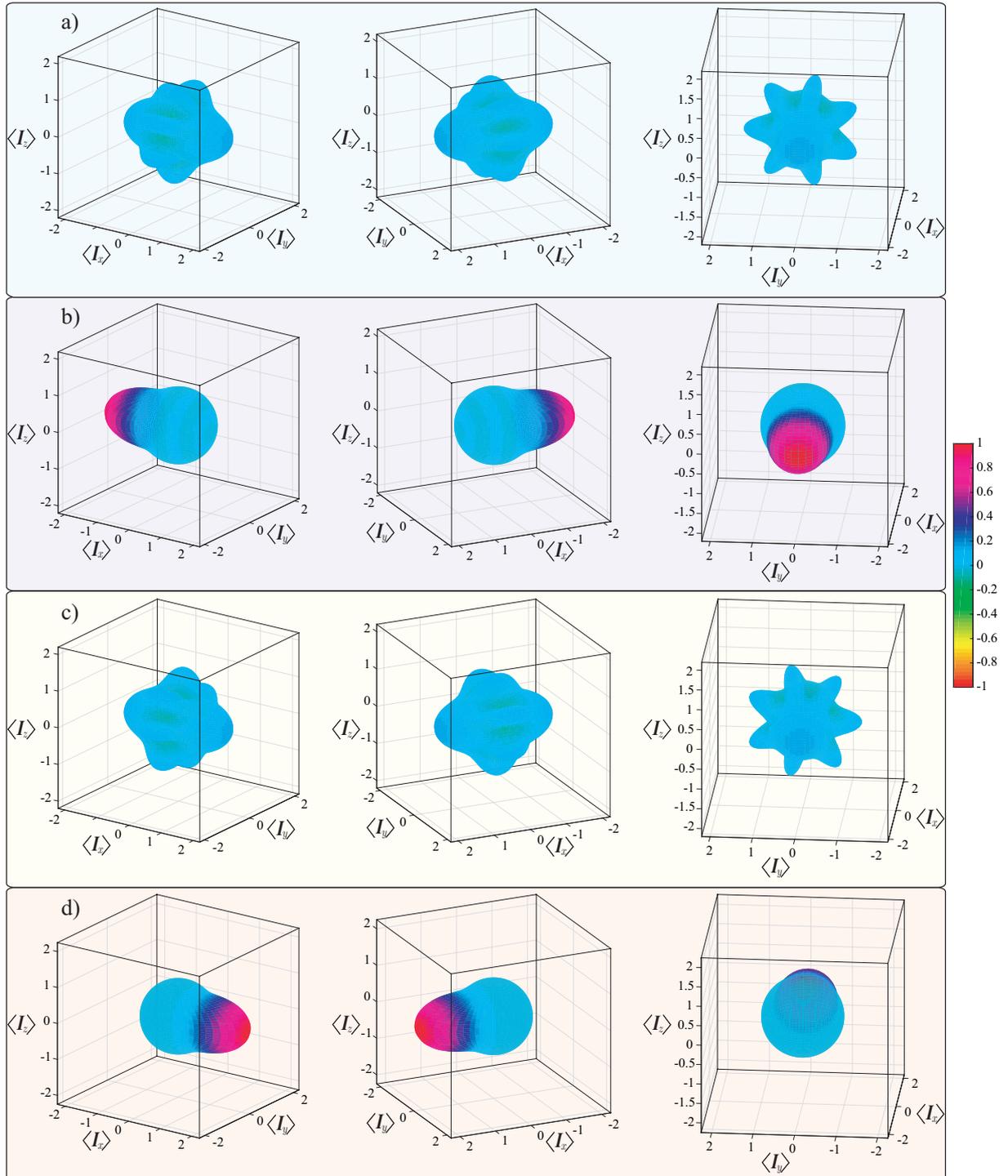


Figura 8 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, da Eq.(4.37), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 5969$ Hz, para número quântico de spin $I = 7/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle I_x \rangle$ e $-\langle I_x \rangle$. Nesse caso, os estados gato são gerados, pois há regiões com valores negativos orientadas no plano yz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_x \rangle$, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

respectivamente.

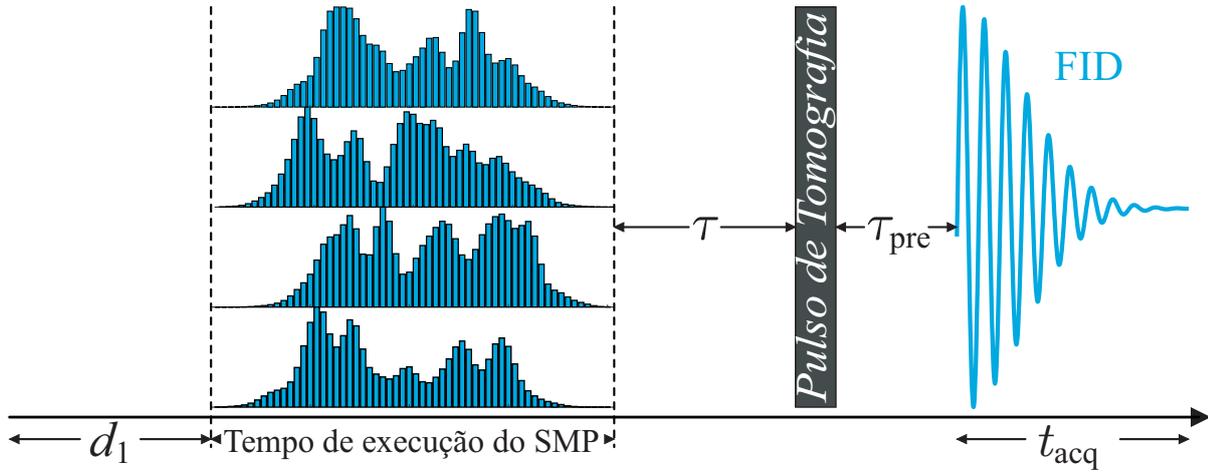


Figura 9 – Esquema da sequência de pulsos usada para implementar o estado gato de Schrödinger de spin nuclear. Essa sequência começa com um tempo de espera $d_1 = 250$ ms (tempo necessário para que a magnetização volte ao equilíbrio). Depois, são executados os pulsos modulados (SMPs) durante um tempo de $250 \mu\text{s}$ e isso corresponde com a preparação do estado quântico $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$. A geração do estado gato, $|\vartheta_{FR}\rangle$ ou $|\vartheta_R\rangle$, ocorre quando se realiza uma evolução livre do sistema de spin num tempo de $\tau = 1/(2f_Q) \approx 32,8 \mu\text{s}$, com $f_Q = 15222$ Hz. Após a evolução livre, o procedimento de tomografia é implementado por meio de um pulso *hard*. Em seguida, com o objetivo de proteger o detector, espera-se um tempo de $\tau_{pre} = 1/f_Q \approx 65,7 \mu\text{s}$ para adquirir o sinal. Por fim, o detector é ligado por um tempo de $t_{acq} = 49,152$ ms com janela espectral de $sw = 41666,67$ Hz. O decaimento de indução livre (FID) que representa o sinal da magnetização é obtido após aplicar a sequência de pulsos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Do mesmo modo, na condição de ressonância, a Fig.(15) e Fig.(16) apresentam os espectros experimentais e simulados, parte real e imaginária da matriz densidade tomografada e simulada para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$ (com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$) e $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$, obtidos após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9) nos instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{1}{f_Q}$, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, a fidelidade foi calculada,³³ onde comparou-se a matriz densidade de desvio tomografada, ρ_{exp} , com a matriz prevista teoricamente, ρ_{teo} , onde

$$\mathcal{F} = \frac{\text{Tr}\{\rho_{exp}\rho_{teo}\}}{\sqrt{\text{Tr}\{\rho_{exp}^2\}\text{Tr}\{\rho_{teo}^2\}}}. \quad (4.49)$$

Como resultado obteve-se $\mathcal{F} = 0,99$ para $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$. Uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,98$ para $|\vartheta_{FR}\rangle$ e $\mathcal{F} = 0,97$ para $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$, na condição de fora da ressonância. Na condição de ressonância, obteve-se $\mathcal{F} = 0,97$ para $|\vartheta_R\rangle$ e $\mathcal{F} = 0,96$ para $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$.

Além disso, gerou-se a função de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner experimental para os estados pseudo-coerentes $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$, $|\vartheta_{FR}\rangle$, $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$, $|\vartheta_R\rangle$ e $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$. Essas funções são apresentadas na Fig.(17). Da Fig.(17) a), c) e e) o parâmetro de excitação ζ tem orientação ao longo do eixo $\langle I_x \rangle$, $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_x \rangle$, respectivamente. No caso da Fig.(17)

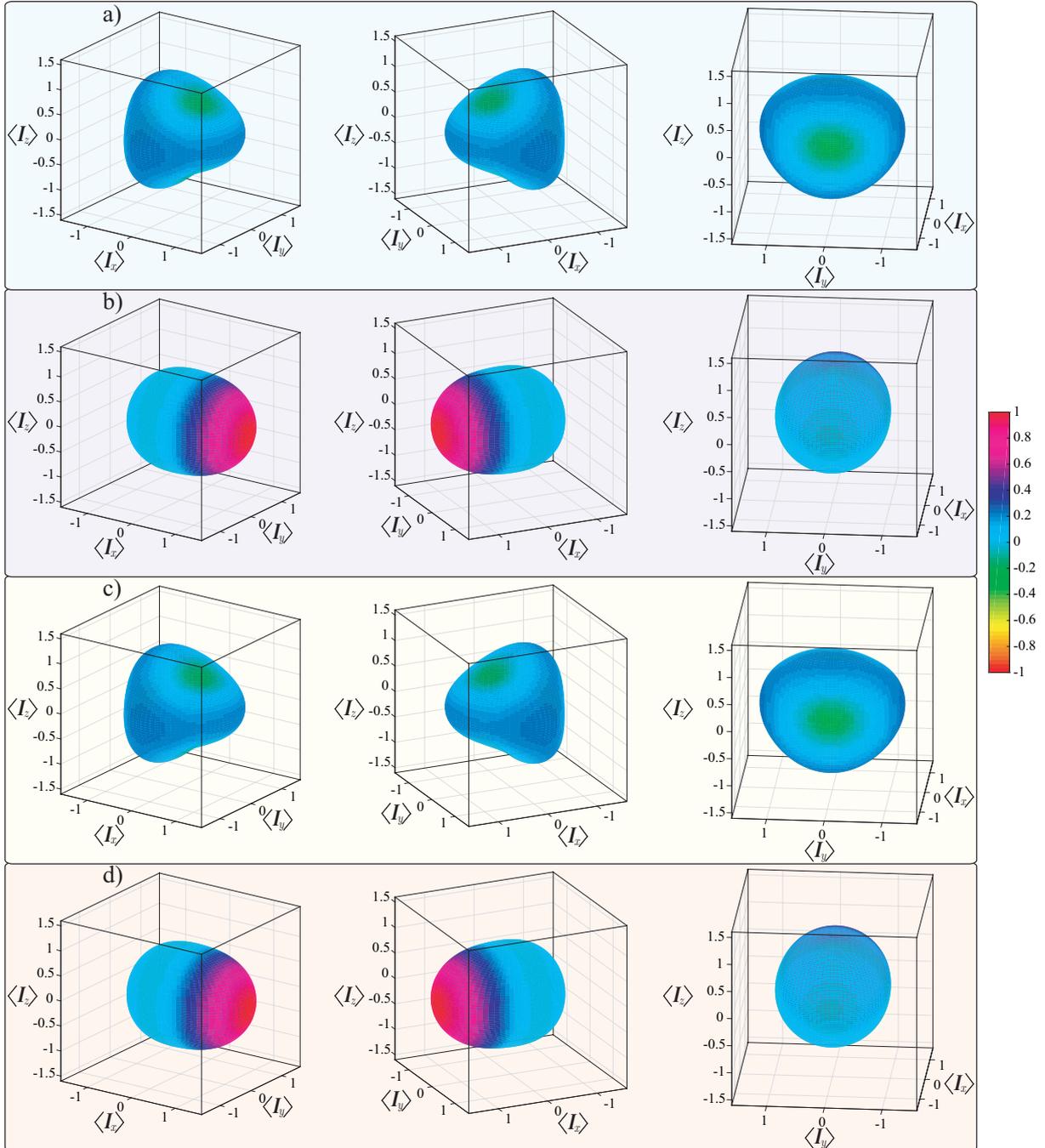


Figura 10 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner, $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, da Eq.(4.42), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 15222$ Hz, para número quântico de spin $I = 3/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle I_y \rangle$ e $-\langle I_y \rangle$, e os estados gato são gerados. Nesse caso, há regiões com valores negativos orientadas no plano xz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo do eixo $\langle I_x \rangle$.

Fonte: Elaborada pela autora.

b) e d) o parâmetro de excitação ζ orienta-se ao longo dos eixos $\langle I_x \rangle$ e $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_y \rangle$ e $-\langle I_y \rangle$, respectivamente. Nesses casos, os estados gato são gerados, pois, regiões com valores negativos

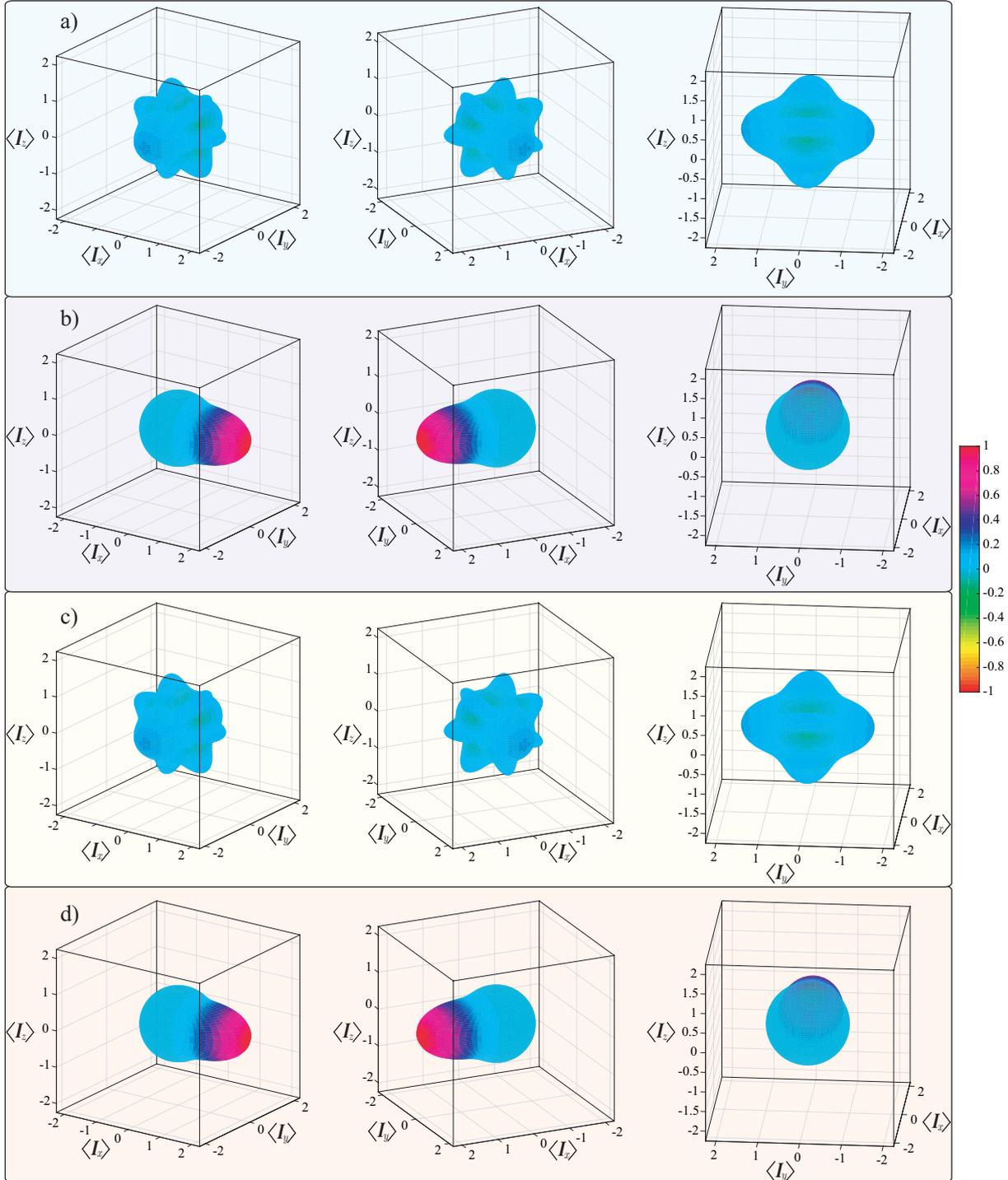


Figura 11 – Essa figura apresenta funções de quasiprobabilidade de Wigner $W(\theta_0, \phi_0)$, para o estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, da Eq.(4.42), com $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$, a) evoluído para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$, b) $t = \frac{2}{2f_Q}$, c) $t = \frac{3}{2f_Q}$ e d) $t = \frac{4}{2f_Q}$, com $f_Q = 5969$ Hz, para número quântico de spin $I = 7/2$. Para os instantes $t = \frac{1}{2f_Q}$ e $t = \frac{3}{2f_Q}$, o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo dos eixos $\langle I_y \rangle$ e $-\langle I_y \rangle$, e os estados gato são gerados. Nesse caso, há regiões com valores negativos orientadas no plano xz . Para os instantes $t = \frac{2}{2f_Q}$ e $t = \frac{4}{2f_Q}$ o parâmetro de excitação ζ está orientado ao longo do eixo $\langle I_x \rangle$.

Fonte: Elaborada pela autora.

no plano yz e xz surgem, o que é uma característica de um padrão de interferência.

Para finalizar essa discussão e com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se afirmar de que o formalismo teórico desenvolvido para sistemas de átomos e campos podem ser emulados eficientemente por sistemas de spins quadrupolares. Isso leva a pensar de que futuramente sistemas sólidos ou de cristais possam fazer parte de um computador quântico.

O estudo da geração de estados gato de Schrödinger e alguns tópicos de Informação Quântica discutidos, assumem uma configuração muito particular, a qual é a ausência do processo de relaxação ou de isolamento total. Essa ausência ocorre porque o estado gato de Schrödinger é gerado num tempo relativamente curto, de modo que os efeitos de relaxação no sistema de spin não se manifestam efetivamente, ou seja, a condição de isolamento ainda é satisfeita. Entretanto, num contexto geral, sabe-se que todos os sistemas quânticos estão sujeitos aos efeitos do banho térmico. Sendo assim, o próximo capítulo é devotado a modelar esses efeitos, abordando então o tópico de relaxação de estado quântico em núcleos de spin $I = 7/2$, via a Teoria de Redfield.

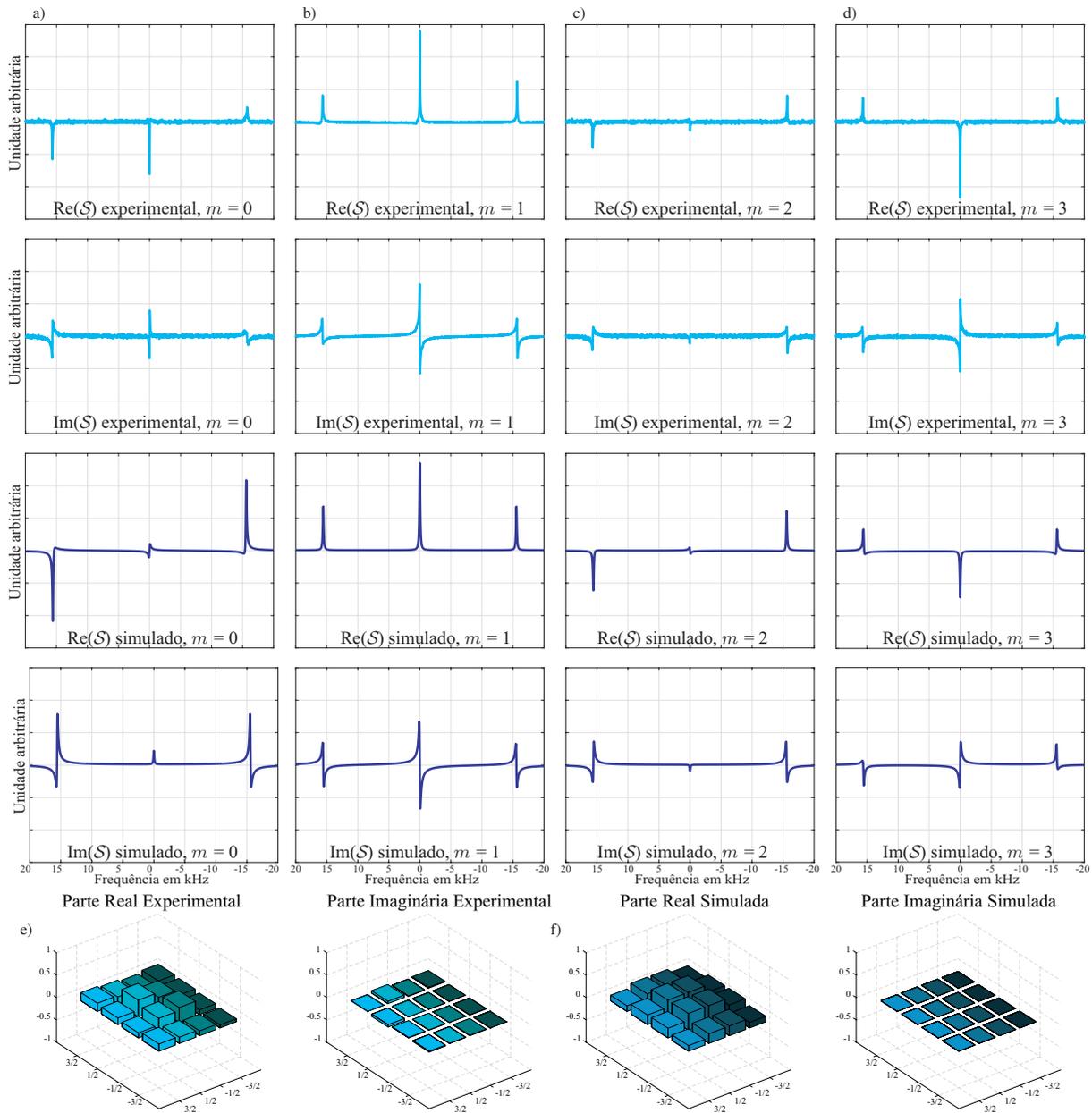


Figura 12 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear preparado $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9). Nesse caso, o estado não foi evoluído ($\tau = 0 \mu\text{s}$), porque testou-se apenas a preparação do estado, ou seja, a implementação somente dos pulsos modulados. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,99$.

Fonte: Elaborada pela autora.

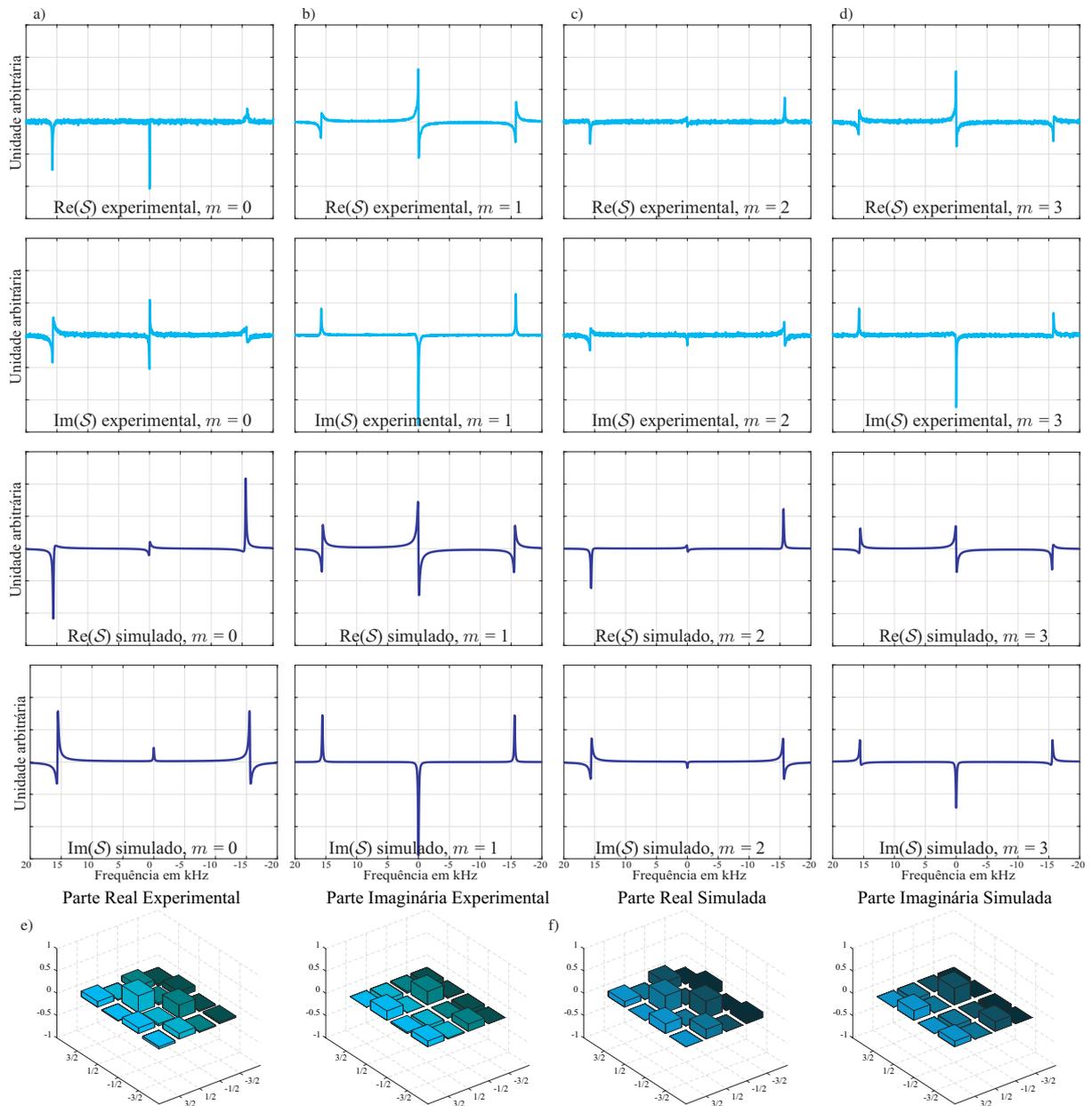


Figura 13 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_{FR}\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{2f_Q}$, na condição de fora da ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,98$.

Fonte: Elaborada pela autora.

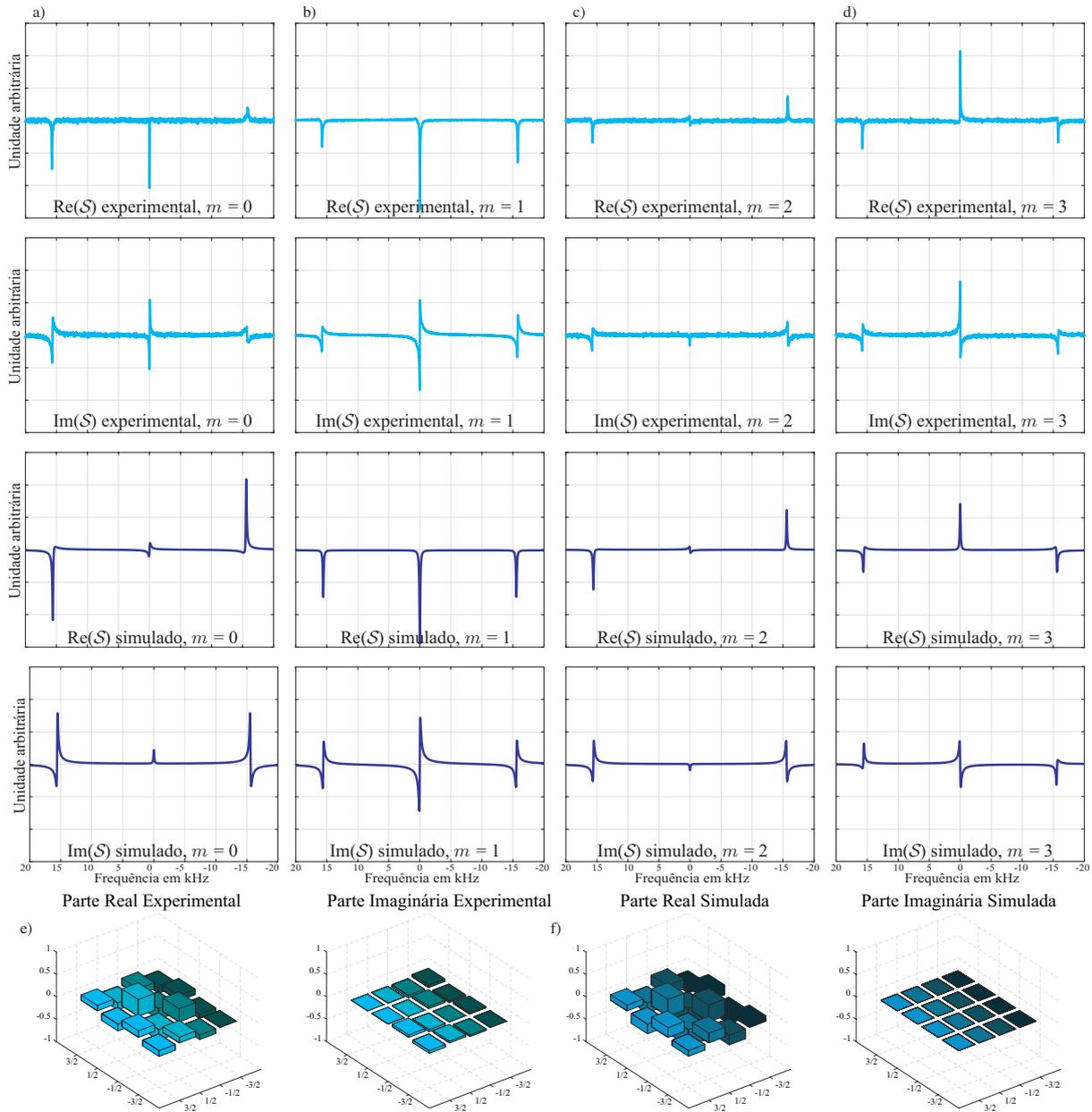


Figura 14 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{f_Q}$, na condição de fora da ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,97$.

Fonte: Elaborada pela autora.

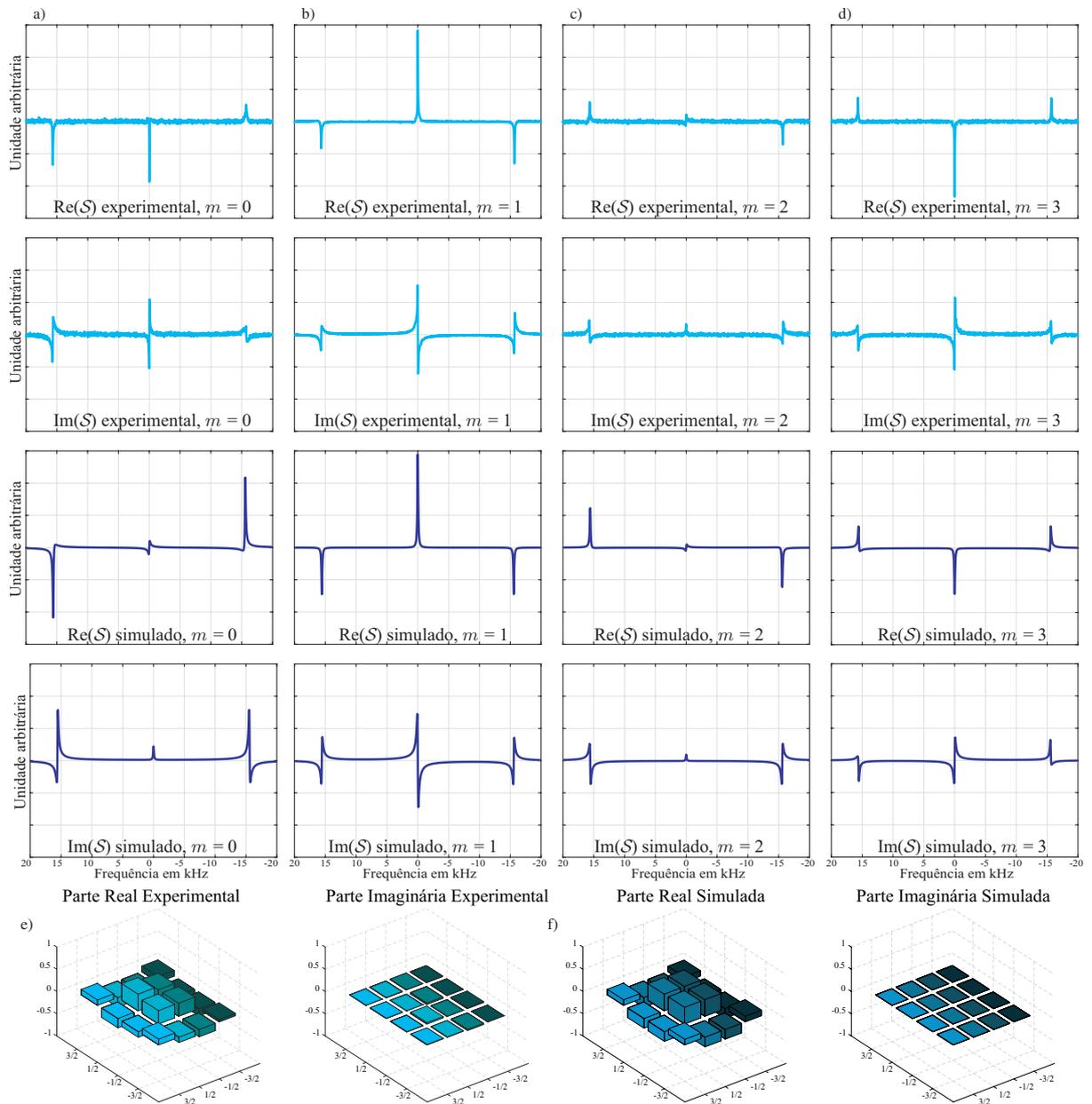


Figura 15 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\vartheta_R\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{2f_Q}$, na condição de ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por cinco para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,97$.

Fonte: Elaborada pela autora.

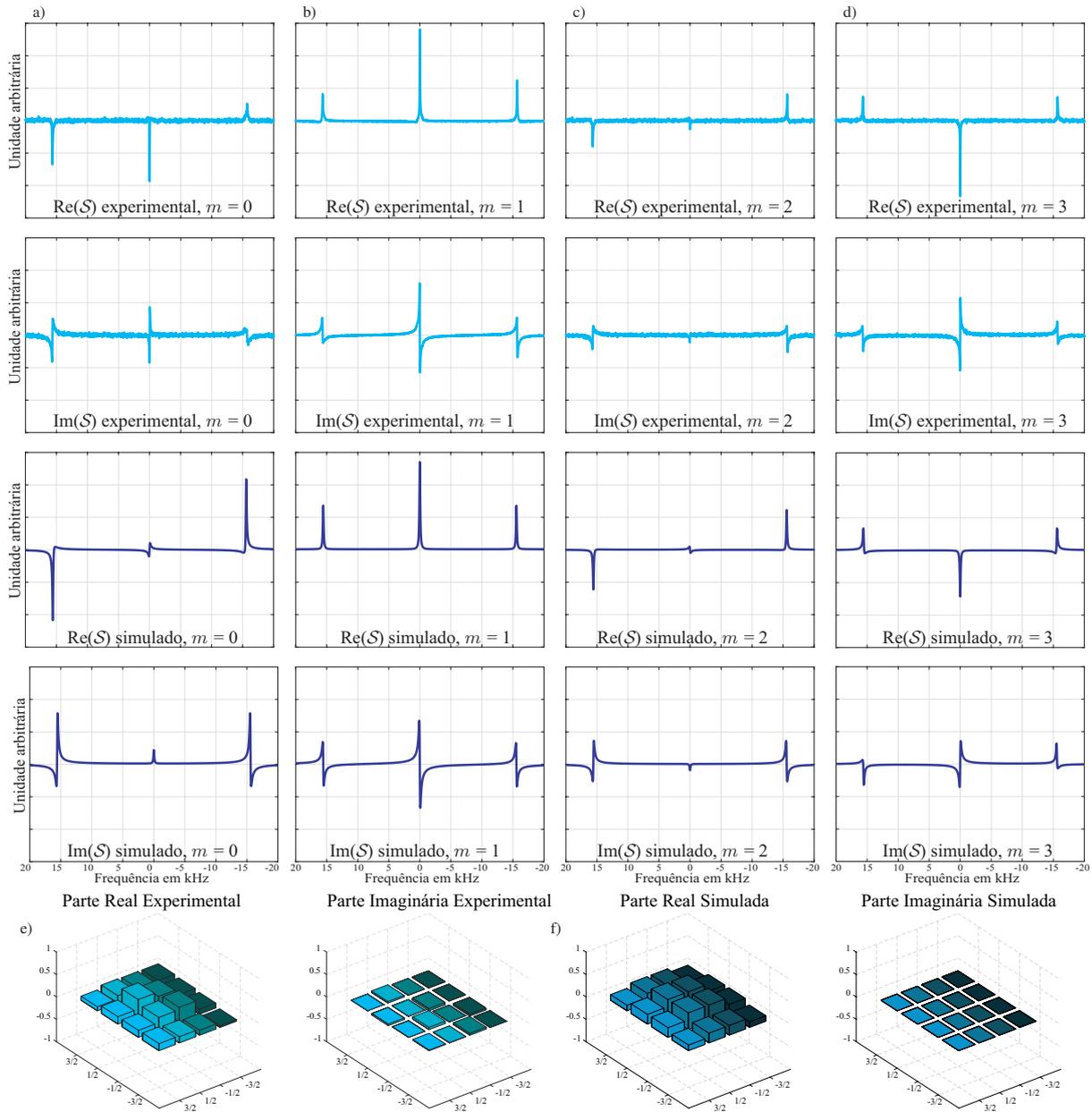


Figura 16 – As figuras a), b), c) e d) apresentam os espectros experimentais (em ciano) e simulados (em azul) para a coerência de ordem $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ e $m = 3$, respectivamente, do estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$, obtido após aplicar a sequência de pulsos da Fig.(9), evoluído no instante $t = \frac{1}{f_Q}$, na condição de ressonância. Os espectros de ordem zero, dois e três foram multiplicados por quatro para obter amplitudes comparáveis com as amplitudes do espectro de primeira ordem. Além disso, a matriz tomografada e simulada são mostradas nas figuras e) e f), respectivamente. A matriz tomografada possui uma fidelidade de $\mathcal{F} = 0,96$.

Fonte: Elaborada pela autora.

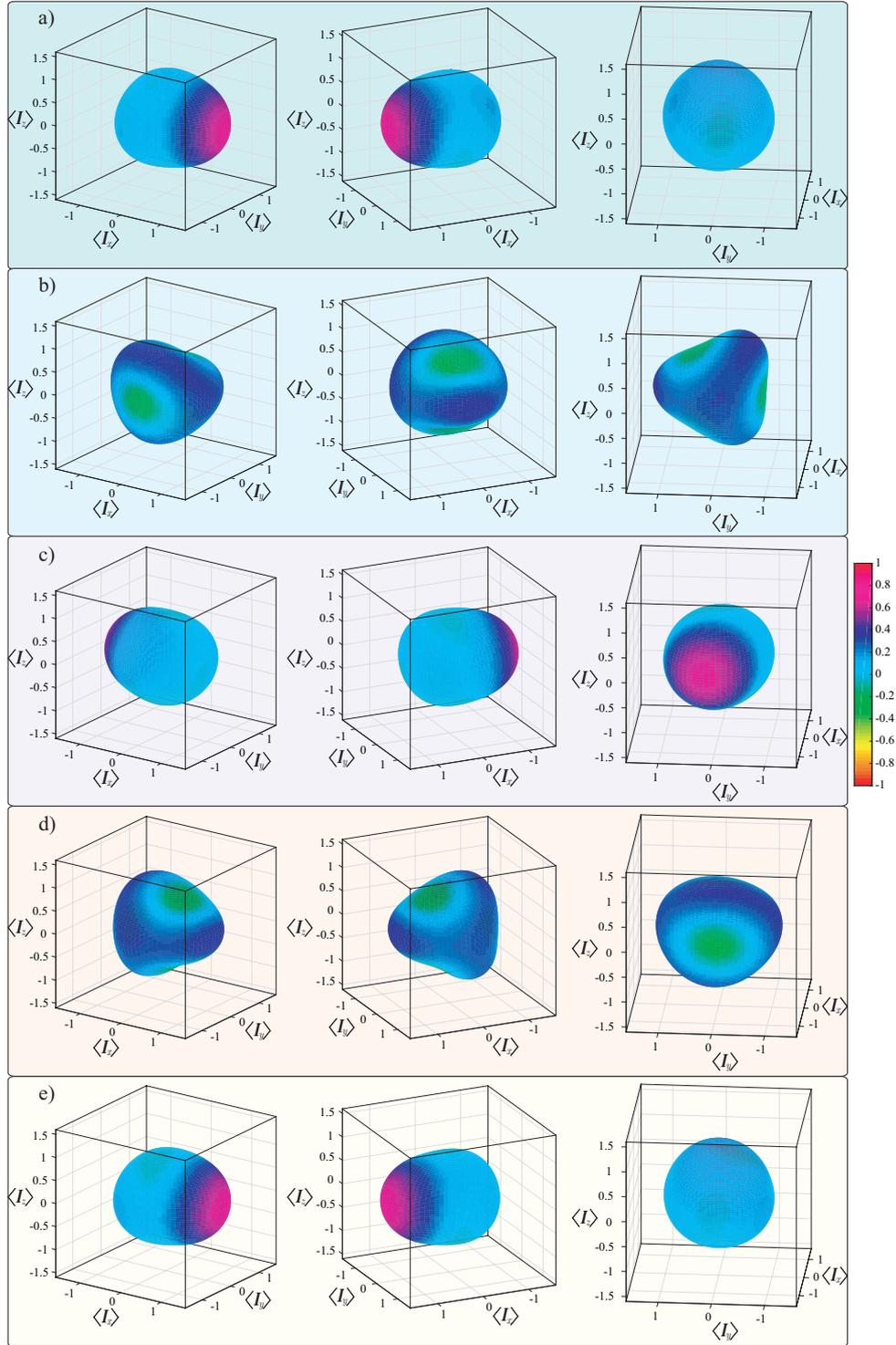


Figura 17 – Funções de quasiprobabilidade de Wigner experimental a) para o estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle_p$. b) para o estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\vartheta_{FR}\rangle$ da Eq.(4.37), para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$. c) estado pseudo-coerente de spin nuclear $|\zeta(\pi/2, \pi)\rangle$. d) estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\vartheta_R\rangle$ da Eq.(4.42), para o tempo de $t = \frac{1}{2f_Q}$. e) estado pseudo-coerente de spin nuclear, $|\zeta(\pi/2, 0)\rangle$. Nas figuras a), c) e e) o parâmetro de excitação ζ orienta-se ao longo do eixo $\langle I_x \rangle$, $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_x \rangle$, respectivamente. Nas figuras b) e d) o parâmetro de excitação ζ tem orientação ao longo dos eixos $\langle I_x \rangle$ e $-\langle I_x \rangle$ e $\langle I_y \rangle$ e $-\langle I_y \rangle$, respectivamente. Nesses casos o estado gato é gerado, pois a função de quasiprobabilidade de Wigner apresenta regiões com valores negativos no plano yz e xz , respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

5 TEORIA DE RELAXAÇÃO E EQUAÇÃO DE REDFIELD

Um dos primeiros trabalhos reportados em sistemas com $I > 1/2$, discutindo os efeitos do acoplamento quadrupolar e utilizando a técnica de RMN, foi em núcleos de spin $I = 1$.⁷¹ O objetivo do trabalho era entender como a interação quadrupolar influenciava no alargamento dos multipletos do espectro dos núcleos de spin $I = 1/2$. Realizaram alguns testes experimentais no sistema $^{14}\text{NH}_3$. Posteriormente, se desenvolveram outros trabalhos em amostras líquidas e gasosas,⁷² em moléculas não esféricas,⁷³ sistemas onde flutuações magnéticas e quadrupolares estão presentes,⁷⁴ em sistemas anisotrópicos utilizando espectroscopia quadrupolar bidimensional,⁷⁵ estudos considerando a interação quadrupolar e dipolar como fonte de alargamento das linhas do espectro,⁷⁶⁻⁷⁹ entre outros.⁸⁰⁻⁸⁶

Em relação ao formalismo teórico, alguns modelos físicos para sistemas de spins com $I > 1/2$ foram apresentados, tais como o proposto por J. Van Kranendonk,⁸⁷ Yosida e Moriya,⁸⁸ Kondo e Yamashita⁸⁹ e Kochelaev.⁹⁰ Uma das principais suposições desses modelos físicos é que o fenômeno de relaxação em um único núcleo se dá porque a probabilidade de transição entre dois níveis pode ter valor diferente.⁹¹ Por exemplo, para $I = 7/2$, a taxa de relaxação da probabilidade de transição entre os estados quânticos $|\frac{-1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{+1}{2}\rangle$ pode ser diferente entre a taxa de relaxação da probabilidade de transição entre os estados quânticos $|\frac{\pm 1}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{\pm 3}{2}\rangle$. Os dados experimentais da Fig.(18) que mostram o comportamento da relaxação da magnetização transversal em núcleos de Césio, numa molécula de Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO), evidenciam essa diferença entre as probabilidades de transição.

Dentro desse contexto, a probabilidade de transição por unidade de tempo entre dois estados quânticos $|m\rangle$ e $|m - 1\rangle$ é definida como se segue⁵⁷

$$\mathcal{W}_{m,m-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | \mathcal{H}_{int} | m - 1 \rangle|^2 \mathcal{F}(\Delta E), \quad (5.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida, \mathcal{H}_{int} é o Hamiltoniano de interação do sistema, $\Delta E = \hbar\omega$ é a diferença de energia de transição entre os autoestados $|m\rangle$ e $|m - 1\rangle$ e $\mathcal{F}(\Delta E)$ é uma função de distribuição. Sendo assim, por meio dessa teoria estudou-se a relaxação de sistemas de spins isolados, sistemas de spins acoplados, spins nucleares acoplados com elétrons, e outros,⁵⁷ onde as interações consideradas foram as escalares, dipolares e quadrupolares.

Entretanto, há outra maneira de descrever o procedimento teórico da relaxação, o qual é por meio da Teoria de Redfield.²⁰ Essa teoria é considerada mais completa porque utiliza-se de conceitos da Mecânica Quântica através do formalismo da matriz densidade. Além disso, considera-se a taxa de troca dos elementos fora da diagonal da matriz densidade, pois esses elementos também dependem das densidades espectrais.

Na Teoria de Redfield encontra-se uma equação diferencial para cada elemento da matriz densidade, estabelecendo $2I + 1 - n_c$ equações diferenciais para cada coerência de ordem n_c .

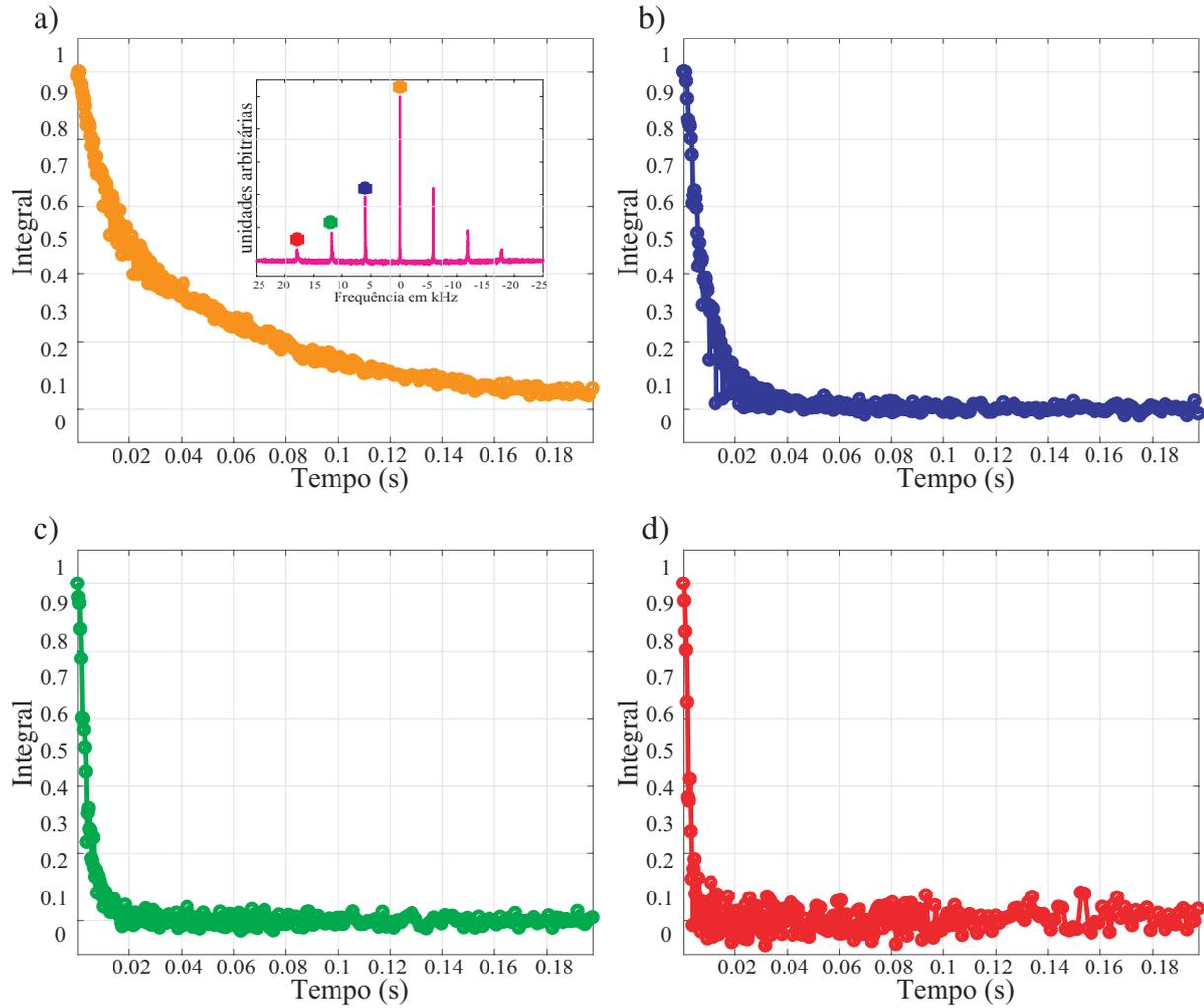


Figura 18 – As figuras mostram o decaimento da relaxação da magnetização transversal em núcleos de Césio, numa molécula de Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO). É evidenciado a diferença das taxas de relaxação entre as probabilidades de transição. Os símbolos em laranja, azul, verde e vermelho das figuras a), b), c) e d), representam a dinâmica das intensidades da linha central, primeira satélite, segunda satélite e terceira satélite, respectivamente. No quadro do canto superior esquerdo da figura a) é apresentado o espectro de equilíbrio, obtido após a aplicação de um pulso não-seletivo de $\frac{\pi}{2}$ com fase em $-y$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por exemplo, para $I = 7/2$, haverá 3 equações diferenciais para a coerência de quinta ordem, $n_c = 5$. A dificuldade é resolver o sistema de equações, pois esse pode ser representado por um sistema linear acoplado.

Com base no que foi discutido, a equação de movimento da matriz densidade, ρ , é dada por⁵⁷

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t), \rho(t)], \quad (5.2)$$

onde \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano estacionário e $\mathcal{H}_1(t)$ o Hamiltoniano perturbativo que carrega todos os possíveis graus de liberdade do sistema físico (espacial, de rotação, translação, de spin). Esse

Hamiltoniano é de suma importância porque posteriormente representará os efeitos do banho térmico.

Dentro do formalismo da teoria de relaxação, é imposta uma mudança de representação de Schrödinger para a de interação. A mudança de representação é obtida pelas seguintes transformações

$$\tilde{\rho}(t) = \exp[i\mathcal{H}_0 t/\hbar] \rho(t) \exp[-i\mathcal{H}_0 t/\hbar], \quad (5.3)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t) = \exp[i\mathcal{H}_0 t/\hbar] \mathcal{H}_1(t) \exp[-i\mathcal{H}_0 t/\hbar], \quad (5.4)$$

onde qualquer operador $O(t)$ representado no formalismo de Schrödinger deve ser denotado por $\tilde{O}(t)$ na representação de interação. A implementação dessa mudança de representação implica na seguinte equação de movimento

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), \tilde{\rho}(t)]. \quad (5.5)$$

Uma das soluções para a equação de movimento é encontrada realizando o procedimento de integração padrão

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\tilde{\mathcal{H}}_1(t'), \tilde{\rho}(t')] dt'. \quad (5.6)$$

Esse tipo de solução é denominada solução transcendental, isso porquê o parâmetro da solução está dentro do argumento da integral. O objetivo é encontrar soluções similares para o parâmetro principal, no caso $\tilde{\rho}$, onde um grau de truncamento deve ser adotado ou assumido. Seguindo essa suposição, a próxima solução para o parâmetro $\tilde{\rho}(t')$ é

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t''), \tilde{\rho}(t'')] dt''. \quad (5.7)$$

Novamente, mais um estágio é realizado, tal que é possível encontrar a solução para $\tilde{\rho}(t'')$, onde obtém-se

$$\tilde{\rho}(t'') = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t'''), \tilde{\rho}(t''')] dt'''. \quad (5.8)$$

Esse procedimento pode ser repetido infinitas vezes. A ideia é substituir a solução da Eq.(5.8) na Eq.(5.7), de modo que

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\rho}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t''), \tilde{\rho}(t_0)] dt'' - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t'''), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t'''), \tilde{\rho}(t''')]] dt''' dt''. \quad (5.9)$$

Substituindo a solução da Eq.(5.9) no comutador da Eq.(5.6), aplicando algumas propriedades algébricas e usando a segunda aproximação,⁵⁷ pode-se encontrar a derivada da matriz densidade na representação de interação

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), \tilde{\rho}(t_0)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t''), \tilde{\rho}(t_0)]] dt''. \quad (5.10)$$

Introduzindo na integral uma nova variável $\iota = t - t''$ onde $dt'' = -d\iota$, tal que $t_0 < t'' < t$, a Eq.(5.10) é reescrita como

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), \tilde{\rho}(t_0)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^{t-t_0} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\iota), \tilde{\rho}(t_0)]] d\iota, \quad (5.11)$$

onde o comutador do primeiro termo da direita representa uma contribuição oscilatória para a solução de $\tilde{\rho}(t)$. O segundo termo da direita, a integral do duplo comutador, representa o comportamento de um decaimento monotônico de spins nucleares num sistema aberto, ou seja, num sistema que interage com o reservatório.

Embora a Eq.(5.11) tenha sido construída via métodos matemáticos corretos, o procedimento de aproximação de segunda ordem (ou de truncamento) implica numa solução trivial para o sistema físico. Desse modo, há discussões,²³⁻⁵⁷ sobre como recuperar a generalidade das soluções fornecidas pela Eq.(5.11). Como exemplo, na tese de Maksym Osmanov,⁹² foi feita uma análise detalhada das diferentes considerações para que a equação diferencial da Eq.(5.11) recuperasse sua generalidade.

Em suma, é importante comentar que as discussões apresentadas nessa tese são voltadas para aplicações num *ensemble* de partículas no regime de altas temperaturas (que é o caso da técnica de RMN).

Portanto, considerando o que foi dito acima, pode-se assumir que⁵⁷

- (a) É permitido substituir $\tilde{\rho}(t_0)$ por $\tilde{\rho}(t)$ do lado direito da Eq.(5.11), de modo que

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), \tilde{\rho}(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^{t-t_0} [\tilde{\mathcal{H}}_1(t), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\iota), \tilde{\rho}(t)]] d\iota. \quad (5.12)$$

- (b) Se a média espacial dos respectivos graus de liberdade do sistema físico é avaliada, então o primeiro termo pode ser negligenciado. Há casos em que o valor médio do primeiro termo não é nulo, para esses casos considera-se a contribuição puramente imaginária. Dessa forma, os termos imaginários da equação diferencial geram soluções oscilatórias, o que não corresponde com o estudo de relaxação, e por isso podem ser negligenciadas nessa análise.

Sendo assim, a equação da dinâmica de relaxação é expressa da seguinte maneira

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^{t-t_0} \overline{[\tilde{\mathcal{H}}_1(t), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\iota), \tilde{\rho}(t)]]} d\iota. \quad (5.13)$$

- (c) O limite superior da integral pode ser estendido para $+\infty$, porque o elemento diferencial, $d\iota$, sempre será menor que, $t - t_0$. Desse modo, a equação diferencial para a matriz densidade se torna

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^{+\infty} \overline{[\tilde{\mathcal{H}}_1(t), [\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\iota), \tilde{\rho}(t)]]} d\iota. \quad (5.14)$$

Para calcular o argumento da integral, o Hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}_1$ é reescrito nos dois diferentes tempos t and $t - \iota$, tal que

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t) = \sum_{q=-2}^2 F_q(r) \tilde{\mathcal{Q}}_{-q}(t) = \sum_{q=-2}^2 F_q(r) \exp [i\mathcal{H}_0 t / \hbar] \mathcal{Q}'_{-q} \exp [-i\mathcal{H}_0 t / \hbar], \quad (5.15)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t - \iota) = \sum_{q=-2}^2 F_q(r) \exp [i\mathcal{H}_0 (t - \iota) / \hbar] \mathcal{Q}'_{-q} \exp [-i\mathcal{H}_0 (t - \iota) / \hbar], \quad (5.16)$$

onde $F_q(r)$ depende das componentes do gradiente de campo elétrico e carrega a informação dos graus de liberdade espaciais, $r(t)$, que contribuem nas funções de correlação.

Os operadores \mathcal{Q}'_{-q} , com $q = \pm 2, \pm 1, 0$ pertencem a família de tensores de *rank* 2 e são expressos em função dos operadores de spin nuclear, de modo que

$$\mathcal{Q}'_{\pm 2} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} \mathbf{I}_{\pm}^2, \quad (5.17)$$

$$\mathcal{Q}'_{\pm 1} = \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_{\pm} + \mathbf{I}_{\pm} \mathbf{I}_z), \quad (5.18)$$

$$\mathcal{Q}'_0 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \quad (5.19)$$

onde e é a carga elementar e Q é o momento de quadrupolo. A notação dos operadores \mathcal{Q}'_q acima é a mais utilizada, porém existe outra notação, que é muito prática para cálculos matriciais no estudo de relaxação. Nessa outra notação os operadores \mathcal{Q}'_q são representados na base dos tensores de polarização, $\{\mathbf{T}_{l,m}\}$, onde $l = 0, 1, \dots, 2I$ e $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$, sendo escritos como

$$\mathcal{Q}'_{\pm 2} = 42\sqrt{6} \frac{eQ}{2I(2I-1)} (\mathbf{T}_{1,\mp 1})^2, \quad (5.20)$$

$$\mathcal{Q}'_{\pm 1} = -42\sqrt{3} \frac{eQ}{2I(2I-1)} (\mathbf{T}_{1,0} \mathbf{T}_{1,\mp 1} + \mathbf{T}_{1,\mp 1} \mathbf{T}_{1,0}), \quad (5.21)$$

$$\mathcal{Q}'_0 = 63 \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left(2\mathbf{T}_{1,0}^2 - \frac{\sqrt{7}}{4} \mathbf{T}_{0,0} \right). \quad (5.22)$$

Sendo assim, os Hamiltonianos $\tilde{\mathcal{H}}_1(t)$ e $\tilde{\mathcal{H}}_1(t - \iota)$ possuem uma dependência das funções de gradiente de campo elétrico, $F_q(r)$, e dos tensores de polarização, $\mathbf{T}_{l,m}$. Essa dependência implica que $F_q(r)$ e \mathcal{Q}'_q contribuem com 5 termos cada. O produto entre eles contribue com 25 termos. Portanto, o duplo comutador da Eq.(5.14) é expandido em 25 duplos comutadores e, para cada um deles, a média espacial é avaliada. Felizmente, muitos dos valores médios são nulos devido à propriedades de ortogonalidade das funções $F_q(r)$, as quais pertencem a uma base de funções que gera um espaço vetorial.

Nesse sentido, a partir do procedimento de média espacial, é introduzida a definição de função de correlação reduzida,⁵⁷ $g_q(\iota)$, onde

$$g_q(\iota) = \overline{F_q(t) F_q^*(t - \iota)} = \overline{|F_q(t)|^2} \exp \left[-\frac{|\iota|}{\tau_c} \right], \quad (5.23)$$

sendo ι_c o tempo de correlação*. Portanto, pode-se encontrar as seguintes integrais

$$\int_0^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c}\right] \exp[\pm 2i\omega_0 \iota] d\iota = \frac{1}{2} \mathcal{J}_{\pm 2}(\pm 2\omega_0) \mp i \mathcal{K}_{\pm 2}(2\omega_0), \quad (5.24)$$

$$\int_0^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c}\right] \exp[\pm i\omega_0 \iota] d\iota = \frac{1}{2} \mathcal{J}_{\pm 1}(\pm \omega_0) \mp i \mathcal{K}_{\pm 1}(\omega_0), \quad (5.25)$$

$$\int_0^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c}\right] d\iota = \frac{1}{2} \mathcal{J}_0(0) - i \mathcal{K}_0(0). \quad (5.26)$$

Para dar mais detalhes, os termos $\frac{1}{2} \mathcal{J}_{\pm 2}(\pm 2\omega_0) \mp i \mathcal{K}_{\pm 2}(2\omega_0)$, são obtidos pela seguinte integral

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c} \pm 2i\omega_0 \iota\right] d\iota &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c} + 2i\omega_0 \iota\right] d\iota - i \int_0^\infty \exp\left[-\frac{|\iota|}{\iota_c}\right] \text{sen}(\pm 2\omega_0 \iota) d\iota, \\ &= \frac{1}{2} \mathcal{J}_{\pm 2}(\pm 2\omega_0) \mp i \mathcal{K}_{\pm 2}(2\omega_0), \end{aligned} \quad (5.27)$$

onde os termos $\mathcal{J}_{\pm 2}$, $\mathcal{J}_{\pm 1}$ e \mathcal{J}_0 são as densidades espectrais. As componentes imaginárias $\mathcal{K}_q(q\omega_0)$ geram oscilações nas soluções, podendo ser negligenciadas.

Portanto, aplicando as considerações discutidas acima, a Eq.(5.14) pode ser reescrita pela seguinte equação mestra

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q=-2}^2 \overline{|F_q(t)|^2} \mathcal{J}_q(q\omega_0) [\mathbf{Q}'_{-q}, [\mathbf{Q}'_q, \tilde{\rho}(t)]] . \quad (5.28)$$

Embora a Eq.(5.28) carregue as principais informações que dão conta do procedimento de relaxação, deve-se reescrever o coeficiente que depende da função $F_q(t)$. De forma geral, sabendo que as funções $F_q(t)$ representam as segundas derivadas do potencial em regiões espaciais muito próximas do núcleo, a avaliação do valor médio pode ser demonstrada como

$$\overline{|F_q(t)|^2} = \left(\frac{1}{2l+1}\right) \sum_{q'=-2}^2 \overline{|F_{q'}(0)|^2} = \frac{(e q_{z'z'})^2}{4(2l+1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right), \quad (5.29)$$

onde $e q_{z'z'}$ é a componente do potencial em z' e η é o parâmetro de assimetria. Substituindo a Eq.(5.29) na Eq.(5.28) reescreve-se a equação mestra para $l = 2$, de modo que[†]

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{(e q_{z'z'})^2}{40\hbar^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \sum_{q=-2}^2 \mathcal{J}_q(q\omega_0) [\mathbf{Q}'_{-q}, [\mathbf{Q}'_q, \tilde{\rho}(t)]] . \quad (5.30)$$

Levando em consideração o coeficiente $\frac{eQ}{2I(2I-1)}$ dos operadores \mathbf{Q}'_q das Eq. (5.20-5.22) e $\frac{(e q_{z'z'})^2}{40\hbar^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)$ da Eq.(5.30), define-se o seguinte coeficiente

$$C = \frac{(e q_{z'z'})^2}{40\hbar^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{2I(2I-1)}\right)^2 = \frac{1}{40} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q_{z'z'}}{2I(2I-1)\hbar}\right)^2, \quad (5.31)$$

* O tempo de correlação é o tempo máximo onde uma flutuação ou um evento temporal ocorre, e esse evento destrói o estado quântico do sistema. Além disso, um tempo de correlação longo implica numa relaxação mais lenta do sistema.

† Como se trata de um quadrupolo escolhe-se $l = 2$.

e assim os operadores Q'_q são reescritos numa notação adimensional Q_q da seguinte forma

$$Q_{\pm 2} = 42\sqrt{6} (\mathbf{T}_{1,\mp 1})^2, \quad (5.32)$$

$$Q_{\pm 1} = -42\sqrt{3} (\mathbf{T}_{1,0}\mathbf{T}_{1,\mp 1} + \mathbf{T}_{1,\mp 1}\mathbf{T}_{1,0}), \quad (5.33)$$

$$Q_0 = 63 \left(2\mathbf{T}_{1,0}^2 - \frac{\sqrt{7}}{4}\mathbf{T}_{0,0} \right). \quad (5.34)$$

Portanto, a equação diferencial que descreve a dinâmica de relaxação é dada como se segue

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -C \sum_{q=-2}^2 \mathcal{J}_q(q\omega_0) [Q_{-q}, [Q_q, \tilde{\rho}(t)]]. \quad (5.35)$$

Essa equação é denominada equação de Redfield, a qual descreve a dinâmica da relaxação de um sistema de spin nuclear quadrupolar. A principal característica da Eq. (5.35) está relacionada com o processo de construção dos sistemas de equações lineares. A tarefa é avaliar o duplo comutador por meio das propriedades de álgebra de matrizes e aplicação dos procedimentos de soluções de equações diferenciais, as quais serão apresentadas e discutidas no seguinte capítulo.

6 TEORIA DE RELAXAÇÃO PARA SPIN $I = 7/2$

Do ponto de vista algébrico, o estudo de sistemas nucleares com spins maiores, tal como $I = 7/2, 9/2$, tem se tornado um desafio e tanto. Esse fato acontece porque as soluções são determinadas, muitas vezes, via tentativa e erro, e muitas das tentativas levam a becos matemáticos sem saída. Formalmente, a maior dificuldade desse tipo de problema ou beco matemático, é encontrar as transformações unitárias e os procedimentos matemáticos corretos, que permitam resolver o sistema linear de equações diferenciais.

Portanto, o presente capítulo evidencia os procedimentos necessários para a obtenção dos sistemas lineares de equações diferenciais, em especial a aplicação da equação de Redfield em um núcleo quadrupolar de spin $I = 7/2$. É importante ressaltar de que alguns detalhes rigorosos e extensos da álgebra de matrizes foram omitidos. Entretanto, os comentários gerais de como demonstrar as soluções foram feitos. Além disso, é dedicada uma parte para discutir uma aplicação, onde testou-se o modelo teórico na dinâmica da magnetização longitudinal e transversal via duas implementações experimentais.

Nesse capítulo serão identificadas as contribuições da equação de Redfield, a qual foi demonstrada no capítulo anterior. Sendo assim, a Eq.(5.35) possui cinco termos, sendo um termo de ordem zero, dois termos de primeira ordem e dois termos de segunda ordem. Ademais, a aplicação do procedimento algébrico para resolver a Eq.(5.35) implica na geração de um sistema linear acoplado para cada elemento do operador densidade, denotado por $\rho_{j,k}$ com $j, k = 1, \dots, 8$, contabilizando 36 incógnitas*. Determinar a solução desse sistema linear é um problema complexo porque dificilmente soluções analíticas são fornecidas.

Uma estratégia para reduzir o grau de complexidade é utilizar uma base que gere um espaço vetorial e que ao mesmo tempo seja compatível com o sistema físico estudado. Nesse sentido, avalia-se a Eq.(5.35) para cada elemento da base dos tensores de polarização e aplica-se a definição de traço. Assim geram-se sistemas de equações agrupadas segundo o *rank* dos tensores de polarização. Essa característica pode ser representada, via uma notação compacta, pela seguinte equação

$$\frac{1}{C} \frac{d\langle \mathcal{T}_r \rangle}{dt} = \mathcal{J}_0 \langle [\mathcal{C}_0(\mathcal{T}_r)] \rangle + \mathcal{J}_1 \langle [\mathcal{C}_1(\mathcal{T}_r)] \rangle - \mathcal{J}_2 \langle [\mathcal{C}_2(\mathcal{T}_r)] \rangle, \quad (6.1)$$

onde o primeiro termo, $\mathcal{C}_0(\mathcal{T}_r) = [\mathcal{Q}_0, [\mathcal{T}_r, \mathcal{Q}_0]]$, corresponde à contribuição de ordem zero. O segundo termo, $\mathcal{C}_1(\mathcal{T}_r) = [\mathcal{Q}_{-1}, [\mathcal{Q}_1, \mathcal{T}_r]] + [\mathcal{Q}_1, [\mathcal{Q}_{-1}, \mathcal{T}_r]]$, corresponde à contribuição de ordem um. Por fim, o terceiro termo, $\mathcal{C}_2(\mathcal{T}_r) = [\mathcal{Q}_{-2}, [\mathcal{Q}_2, \mathcal{T}_r]] + [\mathcal{Q}_2, [\mathcal{Q}_{-2}, \mathcal{T}_r]]$, que corresponde à contribuição de ordem dois.

* A matriz densidade para o spin $I = 7/2$ possui 64 elementos, e conseqüentemente 64 incógnatas. Porém, da propriedade matemática $\rho_{j,k} = \rho_{k,j}^*$, o número de incógnatas é reduzido para 36.

Uma vez identificado cada termo da Eq.(6.1), o seguinte procedimento é avaliar os valores médios dos operadores, $\mathcal{C}_q(\mathcal{T}_r)$, e como consequência a expressão matemática apresentará uma dependência apropriada dos elementos da matriz densidade e dos operadores \mathcal{Q}_q .

Desse modo, nas próximas seções as soluções das equações de relaxação para cada coerência de ordem serão discutidas.

6.1 Equação de relaxação para coerência de ordem 7

Com o objetivo de determinar a expressão matemática que representa a dinâmica da relaxação dos elementos da matriz densidade correspondentes com a sétima coerência, deve-se avaliar o tensor de polarização $\mathcal{T}_{7,-7}$. Dessa maneira, substituindo os valores médios dos operadores, a equação diferencial da Eq.(6.1) é escrita da seguinte forma compacta

$$\frac{1}{C} \frac{d \langle \mathcal{T}_{7,-7} \rangle}{dt} = \mathcal{J}_0 (\langle \mathcal{C}_0 (\mathcal{T}_{7,-7}) \rangle) + \mathcal{J}_1 (\langle \mathcal{C}_1 (\mathcal{T}_{7,-7}) \rangle) - \mathcal{J}_2 (\langle \mathcal{C}_2 (\mathcal{T}_{7,-7}) \rangle). \quad (6.2)$$

A partir da representação acima, foram avaliados os operadores \mathcal{C}_k , e em seguida seus valores médios, em relação ao operador densidade $\tilde{\rho}(t)$, como denotado na Eq. (5.35), de modo que se obteve a seguinte equação

$$\frac{1}{C} \frac{d(\rho_{8,1})}{dt} = \mathcal{J}_0(0) - \mathcal{J}_1(756\rho_{8,1}) - \mathcal{J}_2(252\rho_{8,1}). \quad (6.3)$$

Da Eq.(6.2) obteve-se uma equação diferencial ordinária para o elemento da matriz densidade, $\rho_{8,1}$, desse modo, a solução é facilmente computada

$$\rho_{8,1}(t) = \exp[-36C(21\mathcal{J}_1 + 7\mathcal{J}_2)(t - t_0)] \rho_{8,1}(t_0) = \exp[-R_1^{(7)}(t - t_0)] \rho_{8,1}(t_0), \quad (6.4)$$

onde a taxa de relaxação é denotada por $R_1^{(7)}$.

6.2 Equação de relaxação para coerência de ordem 6

Para a coerência de sexta ordem, os tensores de polarização $\mathcal{T}_{7,-6}$ e $\mathcal{T}_{6,-6}$ são avaliados segundo a Eq.(6.1). Nesse caso, há duas equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{7,1}$ e $\rho_{8,2}$ da matriz densidade, sendo essas

$$\frac{1}{36C} \left(\frac{d\rho_{7,1}}{dt} + \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \right) = -(9\mathcal{J}_0 + 50\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2)(\rho_{7,1} + \rho_{8,2}), \quad (6.5)$$

$$\frac{1}{36C} \left(\frac{d\rho_{7,1}}{dt} - \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \right) = -(9\mathcal{J}_0 + 8\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2)(\rho_{7,1} - \rho_{8,2}), \quad (6.6)$$

e usando a notação matricial, pode-se escrever o seguinte

$$\frac{1}{36C} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\rho_{7,1}}{dt} \\ \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -9\mathcal{J}_0 - 50\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 & -9\mathcal{J}_0 - 50\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 \\ -9\mathcal{J}_0 - 8\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 & 9\mathcal{J}_0 + 8\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{7,1} \\ \rho_{8,2} \end{bmatrix}. \quad (6.7)$$

O primeiro estágio para determinar a solução do sistema linear acima é fazer uma mudança de representação. Essa mudança pode ser encontrada multiplicando uma matriz transposta, \mathcal{P}^T , onde

$$\mathcal{P} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \Rightarrow \mathcal{P}^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix},$$

multiplicando a matriz transposta em ambos os lados da Eq.(6.7), obtém-se como resultado a seguinte equação

$$\frac{1}{36C} \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\rho_{7,1}}{dt} \\ \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -18\mathcal{J}_0 - 58\mathcal{J}_1 - 22\mathcal{J}_2 & -42\mathcal{J}_1 \\ -42\mathcal{J}_1 & -18\mathcal{J}_0 - 58\mathcal{J}_1 - 22\mathcal{J}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{7,1} \\ \rho_{8,2} \end{bmatrix}. \quad (6.8)$$

O segundo estágio é multiplicar por ambos os lados a inversa da matriz do lado esquerdo da Eq.(6.8). Esse é um procedimento simples porque a matriz é diagonal, e realizando o procedimento encontra-se

$$\frac{1}{36C} \begin{bmatrix} \frac{d\rho_{7,1}}{dt} \\ \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -9\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 & -21\mathcal{J}_1 \\ -21\mathcal{J}_1 & -9\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{7,1} \\ \rho_{8,2} \end{bmatrix}. \quad (6.9)$$

O terceiro estágio é determinar a solução desse novo sistema linear diagonalizando a matriz que carrega as densidades espectrais, \mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 e \mathcal{J}_2 , também denominada de superoperador de Redfield, $\mathcal{J}^{(6)}$, escrita como se segue

$$\mathcal{J}^{(6)} = \begin{bmatrix} -9\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 & -21\mathcal{J}_1 \\ -21\mathcal{J}_1 & -9\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 11\mathcal{J}_2 \end{bmatrix}. \quad (6.10)$$

Para realizar essa tarefa, os autovetores normalizados e autovalores $\lambda_a^{(6)}$, $\lambda_b^{(6)}$, foram encontrados, de modo que

$$\left\{ \left[\begin{array}{c} \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right], \left[\begin{array}{c} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] \right\} \Leftrightarrow \left\{ \lambda_a^{(6)}, \lambda_b^{(6)} \right\},$$

onde

$$\lambda_a^{(6)} = -(9\mathcal{J}_0 + 8\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2), \quad \lambda_b^{(6)} = -(9\mathcal{J}_0 + 50\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2). \quad (6.11)$$

Com os autovetores em mãos pode-se construir uma matriz de transformação, \mathbf{W} , que diagonaliza o superoperador[†]

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{W}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}.$$

[†] Nos cálculos realizados, foi verificado que a matriz de transformação \mathbf{W} é uma transformação unitária e que satisfaz a seguinte condição: $\mathbf{W}\mathbf{W}^{-1} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{W} = \mathbf{1}$.

Multiplicando $\mathbf{W}^{-1}\mathbf{W}$ em ambos os lados da Eq.(6.9) e definindo um novo conjunto de parâmetros

$$\mathbf{W} \begin{bmatrix} \frac{d\rho_{7,1}}{dt} \\ \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\rho_{7,1}}{dt} \\ \frac{d\rho_{8,2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d(\rho_a)}{dt} \\ \frac{d(\rho_b)}{dt} \end{bmatrix}, \quad (6.12)$$

$$\mathbf{W} \begin{bmatrix} \rho_{7,1} \\ \rho_{8,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{7,1} \\ \rho_{8,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_a \\ \rho_b \end{bmatrix}, \quad (6.13)$$

pode-se desacoplar o sistema, de modo que as equações diferenciais são as seguintes

$$\frac{1}{36C} \frac{d(\rho_a)}{\rho_a} = -(9\mathcal{J}_0 + 8\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2) dt, \quad (6.14)$$

$$\frac{1}{36C} \frac{d(\rho_b)}{\rho_b} = -(9\mathcal{J}_0 + 50\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2) dt, \quad (6.15)$$

e possuem as respectivas soluções

$$\rho_a(t) = \exp [36C\lambda_a^{(6)}(t - t_0)] \rho_a(t_0), \quad \rho_b(t) = \exp [36C\lambda_b^{(6)}(t - t_0)] \rho_b(t_0). \quad (6.16)$$

Por fim, o quarto estágio é realizar o procedimento inverso, \mathbf{W}^{-1} , pois $\{\rho_{7,1}; \rho_{8,2}\} \xleftarrow{\mathbf{W}} \{\rho_a; \rho_b\}$, para determinar os elementos, $\rho_{7,1}$ e $\rho_{8,2}$. Portanto, representam-se as respectivas soluções por meio de uma notação compacta

$$\rho_{7,1}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\rho_a(t) + \rho_b(t)), \quad \rho_{8,2}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\rho_a(t) + \rho_b(t)), \quad (6.17)$$

e as taxas de relaxação para coerência de sexta ordem

$$R_a^{(6)} = 36C(9\mathcal{J}_0 + 8\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2), \quad (6.18)$$

$$R_b^{(6)} = 36C(9\mathcal{J}_0 + 50\mathcal{J}_1 + 11\mathcal{J}_2). \quad (6.19)$$

Nessa seção, foi realizada uma descrição mais detalhada dos procedimentos para encontrar as soluções, o motivo é que a medida que a coerência de ordem aumenta os cálculos são mais extensos e árduos. Por isso, ao discutir as equações de relaxação para as próximas coerências de ordem somente as soluções serão apresentadas.

6.3 Equação de relaxação para coerência de ordem 5

Para a coerência de quinta ordem, consideram-se os tensores de polarização $\mathbf{T}_{7,-5}$, $\mathbf{T}_{6,-5}$ e $\mathbf{T}_{5,-5}$, avaliados conforme a Eq.(6.1). Nesse caso, há três equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{6,1}$, $\rho_{7,2}$ e $\rho_{8,3}$ da matriz densidade. O superoperador é representado pela seguinte matriz

$$\mathcal{J}^{(5)} = \begin{bmatrix} -\frac{150}{13}\mathcal{J}_0 - \frac{49}{13}\mathcal{J}_1 - \frac{165}{13}\mathcal{J}_2 & 0 & \frac{\sqrt{42}}{13}(-25\mathcal{J}_0 + 20\mathcal{J}_1 + 5\mathcal{J}_2) \\ 0 & -25\mathcal{J}_0 - 21\mathcal{J}_1 - 24\mathcal{J}_2 & 0 \\ \frac{\sqrt{42}}{13}(-25\mathcal{J}_0 + 20\mathcal{J}_1 + 5\mathcal{J}_2) & 0 & -\frac{175}{13}\mathcal{J}_0 - \frac{705}{13}\mathcal{J}_1 - \frac{160}{13}\mathcal{J}_2 \end{bmatrix}.$$

As respectivas soluções são escritas como se segue

$$\rho_{5,1}(t) = \frac{a_1}{\sqrt{2}\sqrt{a_1^2+1}}\tilde{\rho}_a + \frac{b_1}{\sqrt{2}\sqrt{b_1^2+1}}\tilde{\rho}_b - \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{a_2^2+1}}\tilde{\rho}_c - \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{b_2^2+1}}\tilde{\rho}_d, \quad (6.26)$$

$$\rho_{6,2}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{a_1^2+1}}\tilde{\rho}_a + \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{b_1^2+1}}\tilde{\rho}_b - \frac{a_2}{\sqrt{2}\sqrt{a_2^2+1}}\tilde{\rho}_c - \frac{b_2}{\sqrt{2}\sqrt{b_2^2+1}}\tilde{\rho}_d, \quad (6.27)$$

$$\rho_{7,3}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{a_1^2+1}}\tilde{\rho}_a + \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{b_1^2+1}}\tilde{\rho}_b + \frac{a_2}{\sqrt{2}\sqrt{a_2^2+1}}\tilde{\rho}_c + \frac{b_2}{\sqrt{2}\sqrt{b_2^2+1}}\tilde{\rho}_d, \quad (6.28)$$

$$\rho_{8,4}(t) = \frac{a_1}{\sqrt{2}\sqrt{a_1^2+1}}\tilde{\rho}_a + \frac{b_1}{\sqrt{2}\sqrt{b_1^2+1}}\tilde{\rho}_b + \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{a_2^2+1}}\tilde{\rho}_c + \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{b_2^2+1}}\tilde{\rho}_d. \quad (6.29)$$

onde os termos são dados por

$$a_1 = \frac{16\mathcal{J}_0 - 16\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_\star}{\sqrt{105}(\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2)}, \quad b_1 = \frac{16\mathcal{J}_0 - 16\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_\star}{\sqrt{105}(\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2)},$$

$$\mathcal{J}_\star = \sqrt{256\mathcal{J}_0^2 - 512\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1 - 210\mathcal{J}_0\mathcal{J}_2 + 361\mathcal{J}_1^2 + 105\mathcal{J}_2^2},$$

$$a_2 = \frac{-16\mathcal{J}_0 + \sqrt{256\mathcal{J}_0^2 + 105(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)^2}}{\sqrt{105}(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)}, \quad b_2 = \frac{-16\mathcal{J}_0 - \sqrt{256\mathcal{J}_0^2 + 105(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)^2}}{\sqrt{105}(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)},$$

com as respectivas taxas de relaxação

$$R_a^{(4)} = 36C \left(20\mathcal{J}_0 + 29\mathcal{J}_1 + 21\mathcal{J}_2 + \sqrt{256(\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_1)^2 + 105(\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_1)^2} \right), \quad (6.30)$$

$$R_b^{(4)} = 36C \left(20\mathcal{J}_0 + 29\mathcal{J}_1 + 21\mathcal{J}_2 - \sqrt{256(\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_1)^2 + 105(\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}_1)^2} \right), \quad (6.31)$$

$$R_c^{(4)} = 36C \left(20\mathcal{J}_0 + 13\mathcal{J}_1 + 21\mathcal{J}_2 + \sqrt{256\mathcal{J}_0^2 + 105(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)^2} \right), \quad (6.32)$$

$$R_d^{(4)} = 36C \left(20\mathcal{J}_0 + 13\mathcal{J}_1 + 21\mathcal{J}_2 - \sqrt{256\mathcal{J}_0^2 + 105(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2)^2} \right). \quad (6.33)$$

6.5 Equação de relaxação para coerência de ordem 3

Para a coerência de terceira ordem, são considerados os tensores de polarização $\mathbf{T}_{7,-3}$, $\mathbf{T}_{6,-3}$, $\mathbf{T}_{5,-3}$, $\mathbf{T}_{4,-3}$ e $\mathbf{T}_{3,-3}$, avaliados conforme a Eq.(6.1). Desse modo, há cinco equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{4,1}$, $\rho_{5,2}$, $\rho_{6,3}$, $\rho_{7,4}$ e $\rho_{8,5}$ da matriz densidade. O superoperador é representado pela seguinte matriz $\mathcal{J}^{(3)}$

$$\mathcal{J}^{(3)} = \begin{bmatrix} -12\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 9\mathcal{J}_2 & 0 & \frac{4\sqrt{13}}{\sqrt{11}}(-3\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2) \\ 0 & -9\mathcal{J}_0 - 21\mathcal{J}_1 - 40\mathcal{J}_2 & 0 \\ \frac{4\sqrt{13}}{\sqrt{11}}(-3\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2) & 0 & \frac{1}{13}(-339\mathcal{J}_0 - 225\mathcal{J}_1 - 476\mathcal{J}_2) \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{5}\sqrt{6}\sqrt{7}}{\sqrt{11}(13)}(27\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 - 31\mathcal{J}_2) \\ 0 & 0 & \\ 0 & 0 & \\ 0 & -\frac{\sqrt{5}\sqrt{6}\sqrt{7}}{\sqrt{11}(13)}(27\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 - 31\mathcal{J}_2) & \\ -36\mathcal{J}_0 - 13\mathcal{J}_1 - 21\mathcal{J}_2 & 0 & \\ 0 & \frac{1}{13}(-90\mathcal{J}_0 - 113\mathcal{J}_1 - 161\mathcal{J}_2) & \end{bmatrix},$$

As respectivas soluções são apresentadas a seguir

$$\rho_{4,1} = (\varepsilon_1 x_a + \varepsilon_2 y_a + \varepsilon_3 z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_1 x_c + \varepsilon_2 y_c + \varepsilon_3 z_c) \tilde{\rho}_c - \varepsilon_4 \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_1 x_e + \varepsilon_2 y_e + \varepsilon_3 z_e) \tilde{\rho}_e, \quad (6.34)$$

$$\rho_{5,2} = (\varepsilon_5 x_a - \varepsilon_6 y_a - \varepsilon_7 z_a) \tilde{\rho}_a - \varepsilon_4 \tilde{\rho}_b + (\varepsilon_5 x_c - \varepsilon_6 y_c - \varepsilon_7 z_c) \tilde{\rho}_c + (\varepsilon_5 x_e - \varepsilon_6 y_e - \varepsilon_7 z_e) \tilde{\rho}_e, \quad (6.35)$$

$$\rho_{6,3} = (\varepsilon_8 x_a - \varepsilon_9 y_a + \varepsilon_{10} z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_8 x_c - \varepsilon_9 y_c + \varepsilon_{10} z_c) \tilde{\rho}_c + (\varepsilon_8 x_e - \varepsilon_9 y_e + \varepsilon_{10} z_e) \tilde{\rho}_e, \quad (6.36)$$

$$\rho_{7,4} = (\varepsilon_5 x_a - \varepsilon_6 y_a - \varepsilon_7 z_a) \tilde{\rho}_a + \varepsilon_4 \tilde{\rho}_b + (\varepsilon_5 x_c - \varepsilon_6 y_c - \varepsilon_7 z_c) \tilde{\rho}_c + (\varepsilon_5 x_e - \varepsilon_6 y_e - \varepsilon_7 z_e) \tilde{\rho}_e, \quad (6.37)$$

$$\rho_{8,5} = (\varepsilon_1 x_a + \varepsilon_2 y_a + \varepsilon_3 z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_1 x_c + \varepsilon_2 y_c + \varepsilon_3 z_c) \tilde{\rho}_c + \varepsilon_4 \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_1 x_e + \varepsilon_2 y_e + \varepsilon_3 z_e) \tilde{\rho}_e, \quad (6.38)$$

onde $\varepsilon_1 = \frac{\sqrt{462}}{66}$, $\varepsilon_2 = \frac{\sqrt{546}}{39}$, $\varepsilon_3 = \frac{\sqrt{715}}{143}$, $\varepsilon_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\varepsilon_5 = \frac{\sqrt{264}}{33}$, $\varepsilon_6 = \frac{\sqrt{78}}{78}$, $\varepsilon_7 = \frac{\sqrt{5005}}{143}$, $\varepsilon_8 = \frac{\sqrt{330}}{33}$,
 $\varepsilon_9 = \frac{\sqrt{390}}{39}$, $\varepsilon_{10} = \frac{\sqrt{9009}}{143}$, e

$$x_k = r\xi_3 \left(\lambda_k^{(3)} - \xi_2 \right), \quad y_k = r \left(\lambda_k^{(3)} - \xi_1 \right) \left(\lambda_k^{(3)} - \xi_2 \right), \quad z_k = r\xi_4 \left(\lambda_k^{(3)} - \xi_1 \right), \quad k = a, c, e.$$

Os elementos $\lambda_k^{(3)}$ são os autovalores do superoperador e as taxas de relaxação possuem a seguinte expressão

$$R_a^{(3)} = 36C \left(-\frac{\alpha}{3} - L - \sqrt{3K - 3L^2} \right), \quad (6.39)$$

$$R_b^{(3)} = 36C (9\mathcal{J}_0 + 21\mathcal{J}_1 + 40\mathcal{J}_2), \quad (6.40)$$

$$R_c^{(3)} = 36C \left(-\frac{\alpha}{3} + 2L \right), \quad (6.41)$$

$$R_d^{(3)} = 36C (36\mathcal{J}_0 + 13\mathcal{J}_1 + 21\mathcal{J}_2), \quad (6.42)$$

$$R_e^{(3)} = 36C \left(-\frac{\alpha}{3} - L + \sqrt{3K - 3L^2} \right), \quad (6.43)$$

e os termos restantes são dados por

$$r = \frac{1}{\sqrt{\xi_3^2 (\lambda_k - \xi_2)^2 + (\lambda_k - \xi_1)^2 (\lambda_k - \xi_2)^2 + \xi_4^2 (\lambda_k - \xi_1)^2}}, \quad \alpha = -45\mathcal{J}_0 - 55\mathcal{J}_1 - 58\mathcal{J}_2,$$

$$\xi_1 = -12\mathcal{J}_0 - 29\mathcal{J}_1 - 9\mathcal{J}_2, \quad \xi_2 = \frac{1}{13}(-90\mathcal{J}_0 - 113\mathcal{J}_1 - 161\mathcal{J}_2), \quad \xi_3 = \frac{4\sqrt{13}}{\sqrt{11}}(-3\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2),$$

$$\xi_4 = -\frac{\sqrt{5}\sqrt{6}\sqrt{7}}{13\sqrt{11}}(27\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 - 31\mathcal{J}_2), \quad L = \frac{1}{2}\sqrt[3]{-G + \sqrt{2G^2 - K^3}} + \frac{1}{2}\sqrt[3]{-G - \sqrt{2G^2 - K^3}},$$

$$G = \frac{1}{54}(-51030\mathcal{J}_0^3 + 44712\mathcal{J}_0^2\mathcal{J}_1 - 57348\mathcal{J}_0^2\mathcal{J}_2 + 78624\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1^2 + 18576\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2$$

$$- 9018\mathcal{J}_0\mathcal{J}_2^2 - 22016\mathcal{J}_1^3 + 6240\mathcal{J}_1^2\mathcal{J}_2 + 10056\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2^2 - 67340\mathcal{J}_2^3),$$

$$K = \frac{351}{3}\mathcal{J}_0^2 - \frac{168}{3}\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1 - \frac{24}{3}\mathcal{J}_0\mathcal{J}_2 + \frac{544}{9}\mathcal{J}_1^2 - \frac{40}{9}\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2 + \frac{1063}{9}\mathcal{J}_2^2.$$

6.6 Equação de relaxação para coerência de ordem 2

Para a coerência de segunda ordem, os tensores de polarização $\mathbf{T}_{7,-2}$, $\mathbf{T}_{6,-2}$, $\mathbf{T}_{5,-2}$, $\mathbf{T}_{4,-2}$, $\mathbf{T}_{3,-2}$ e $\mathbf{T}_{2,-2}$ são avaliados conforme a Eq.(6.1). Sendo assim, há seis equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{3,1}$, $\rho_{4,2}$, $\rho_{5,3}$, $\rho_{6,4}$, $\rho_{7,5}$ e $\rho_{8,6}$ da matriz densidade. O superoperador é representado pela seguinte matriz $\mathcal{J}^{(2)}$

Tabela 3 – Elementos da matriz $\mathcal{J}^{(2)}$ que representa o superoperador de Redfield.

		$\mathcal{J}_{i,j}^{(2)}$		
		1	2	3
1	$-\frac{107\mathcal{J}_0 - 294\mathcal{J}_1 - 369\mathcal{J}_2}{11}$	0	0	0
2	0	$-\frac{55\mathcal{J}_0 - 102\mathcal{J}_1 - 39\mathcal{J}_2}{7}$	0	$-\frac{51\mathcal{J}_0 - 32\mathcal{J}_1 - 67\mathcal{J}_2}{3}$
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	$-\frac{56\sqrt{2}}{11} (\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 - 2\mathcal{J}_2)$	$\frac{4\sqrt{5}\sqrt{11}}{7} (\mathcal{J}_1 - 2\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_2)$	0	0
6	0	0	0	$-\frac{4\sqrt{11}\sqrt{13}}{33} (6\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 - 7\mathcal{J}_2)$
		4	5	6
1	0	$-\frac{56\sqrt{2}}{11} (\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 - 2\mathcal{J}_2)$	0	0
2	0	$\frac{4\sqrt{5}\sqrt{11}}{7} (\mathcal{J}_1 - 2\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_2)$	0	0
3	0	0	0	$-\frac{4\sqrt{11}\sqrt{13}}{33} (6\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 - 7\mathcal{J}_2)$
4	$-\frac{45\mathcal{J}_0 - 168\mathcal{J}_1 - 151\mathcal{J}_2}{13}$	0	0	$-\frac{8\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}\sqrt{39}\sqrt{286}}{1859} (\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 - 3\mathcal{J}_2)$
5	0	$-\frac{1341\mathcal{J}_0 - 1440\mathcal{J}_1 - 2609\mathcal{J}_2}{77}$	0	0
6	$-\frac{8\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}\sqrt{39}\sqrt{286}}{1859} (\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 - 3\mathcal{J}_2)$	0	0	$-\frac{567\mathcal{J}_0 - 1030\mathcal{J}_1 - 1523\mathcal{J}_2}{39}$

Fonte: Elaborada pela autora.

As respectivas soluções são apresentadas a seguir

$$\begin{aligned} \rho_{3,1} = & (\varepsilon_1 x_a + \varepsilon_2 y_a + \varepsilon_3 z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_1 x_b + \varepsilon_2 y_b + \varepsilon_3 z_b) \tilde{\rho}_b + (-\varepsilon_4 x_c - \varepsilon_5 y_c - \varepsilon_6 z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (-\varepsilon_4 x_d - \varepsilon_5 y_d - \varepsilon_6 z_d) \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_1 x_e + \varepsilon_2 y_e + \varepsilon_3 z_e) \tilde{\rho}_e + (-\varepsilon_4 x_f - \varepsilon_5 y_f - \varepsilon_6 z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.44)$$

$$\begin{aligned} \rho_{4,2} = & (-\varepsilon_7 x_a + \varepsilon_8 y_a + \varepsilon_9 z_a) \tilde{\rho}_a + (-\varepsilon_7 x_b + \varepsilon_8 y_b + \varepsilon_9 z_b) \tilde{\rho}_b + (-\varepsilon_{10} x_c + \varepsilon_{11} y_c + \varepsilon_{12} z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (-\varepsilon_{10} x_d + \varepsilon_{11} y_d + \varepsilon_{12} z_d) \tilde{\rho}_d + (-\varepsilon_7 x_e + \varepsilon_8 y_e + \varepsilon_9 z_e) \tilde{\rho}_e + (-\varepsilon_{10} x_f + \varepsilon_{11} y_f + \varepsilon_{12} z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.45)$$

$$\begin{aligned} \rho_{5,3} = & (\varepsilon_{13} x_a + \varepsilon_{14} y_a - \varepsilon_{15} z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_{13} x_b + \varepsilon_{14} y_b - \varepsilon_{15} z_b) \tilde{\rho}_b + (-\varepsilon_{16} x_c - \varepsilon_{17} y_c + \varepsilon_{18} z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (-\varepsilon_{16} x_d - \varepsilon_{17} y_d + \varepsilon_{18} z_d) \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_{13} x_e + \varepsilon_{14} y_e - \varepsilon_{15} z_e) \tilde{\rho}_e + (-\varepsilon_{16} x_f - \varepsilon_{17} y_f + \varepsilon_{18} z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.46)$$

$$\begin{aligned} \rho_{6,4} = & (\varepsilon_{13} x_a + \varepsilon_{14} y_a - \varepsilon_{15} z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_{13} x_b + \varepsilon_{14} y_b - \varepsilon_{15} z_b) \tilde{\rho}_b + (\varepsilon_{16} x_c + \varepsilon_{17} y_c - \varepsilon_{18} z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (\varepsilon_{16} x_d + \varepsilon_{17} y_d - \varepsilon_{18} z_d) \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_{13} x_e + \varepsilon_{14} y_e - \varepsilon_{15} z_e) \tilde{\rho}_e + (\varepsilon_{16} x_f + \varepsilon_{17} y_f - \varepsilon_{18} z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.47)$$

$$\begin{aligned} \rho_{7,5} = & (-\varepsilon_7 x_a + \varepsilon_8 y_a + \varepsilon_9 z_a) \tilde{\rho}_a + (-\varepsilon_7 x_b + \varepsilon_8 y_b + \varepsilon_9 z_b) \tilde{\rho}_b + (\varepsilon_{10} x_c - \varepsilon_{11} y_c - \varepsilon_{12} z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (\varepsilon_{10} x_d - \varepsilon_{11} y_d - \varepsilon_{12} z_d) \tilde{\rho}_d + (-\varepsilon_7 x_e + \varepsilon_8 y_e + \varepsilon_9 z_e) \tilde{\rho}_e + (\varepsilon_{10} x_f - \varepsilon_{11} y_f - \varepsilon_{12} z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.48)$$

$$\begin{aligned} \rho_{8,6} = & (\varepsilon_1 x_a + \varepsilon_2 y_a + \varepsilon_3 z_a) \tilde{\rho}_a + (\varepsilon_1 x_b + \varepsilon_2 y_b + \varepsilon_3 z_b) \tilde{\rho}_b + (\varepsilon_4 x_c + \varepsilon_5 y_c + \varepsilon_6 z_c) \tilde{\rho}_c \\ & + (\varepsilon_4 x_d + \varepsilon_5 y_d + \varepsilon_6 z_d) \tilde{\rho}_d + (\varepsilon_1 x_e + \varepsilon_2 y_e + \varepsilon_3 z_e) \tilde{\rho}_e + (\varepsilon_4 x_f + \varepsilon_5 y_f + \varepsilon_6 z_f) \tilde{\rho}_f, \end{aligned} \quad (6.49)$$

onde $\varepsilon_1 = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{66}}$, $\varepsilon_2 = \frac{1}{2\sqrt{3}}$, $\varepsilon_3 = \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{2\sqrt{11}}$, $\varepsilon_4 = \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{2\sqrt{33}}$, $\varepsilon_5 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{286}}$, $\varepsilon_6 = \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{2\sqrt{39}}$, $\varepsilon_7 = \frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{\sqrt{66}}$, $\varepsilon_8 = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{7}}$,
 $\varepsilon_9 = \frac{1}{2\sqrt{77}}$, $\varepsilon_{10} = \frac{3}{2\sqrt{11}}$, $\varepsilon_{11} = \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{286}}$, $\varepsilon_{12} = \frac{3}{2\sqrt{13}}$, $\varepsilon_{13} = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{66}}$, $\varepsilon_{14} = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}$, $\varepsilon_{15} = \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{77}}$, $\varepsilon_{16} = \frac{1}{\sqrt{33}}$,
 $\varepsilon_{17} = \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{286}}$, $\varepsilon_{18} = \frac{2}{\sqrt{39}}$, \mathbf{e}

$$x_k = r\xi_4 \left(\lambda_k^{(2)} - \xi_3 \right), \quad y_k = r \left(\lambda_k^{(2)} - \xi_1 \right) \left(\lambda_k^{(2)} - \xi_3 \right), \quad z_k = r\xi_5 \left(\lambda_k^{(2)} - \xi_1 \right), \quad k = a, b, \dots, f.$$

Os elementos $\lambda_k^{(2)}$ são os autovalores do superoperador e as taxas de relaxação possuem a seguinte expressão

$$R_a^{(2)} = -\frac{\alpha_1}{3} - \varsigma_1 - \sqrt{3K_1 - 3\varsigma_1^2}, \quad (6.50)$$

$$R_b^{(2)} = -\frac{\alpha_1}{3} - \varsigma_1 + \sqrt{3K_1 - 3\varsigma_1^2}, \quad (6.51)$$

$$R_c^{(2)} = -\frac{\alpha_2}{3} - \varsigma_2 - \sqrt{3K_2 - 3\varsigma_2^2}, \quad (6.52)$$

$$R_d^{(2)} = -\frac{\alpha_2}{3} - \varsigma_2 + \sqrt{3K_2 - 3\varsigma_2^2}, \quad (6.53)$$

$$R_e^{(2)} = -\frac{\alpha_1}{3} + 2\varsigma_1, \quad (6.54)$$

$$R_f^{(2)} = -\frac{\alpha_2}{3} + 2\varsigma_2, \quad (6.55)$$

e os termos restantes são dados por

$$\begin{aligned}
r &= \frac{1}{\sqrt{\xi_5^2 (\lambda_k^{(2)} - \xi_3)^2 + (\lambda_k^{(2)} - \xi_1)^2 (\lambda_k^{(2)} - \xi_3)^2 + \xi_4^2 (\lambda_k^{(2)} - \xi_1)^2}}, \quad \xi_1 = \frac{-51\mathcal{J}_0 - 32\mathcal{J}_1 - 67\mathcal{J}_2}{3}, \\
\xi_3 &= \frac{-567\mathcal{J}_0 - 1030\mathcal{J}_1 - 1523\mathcal{J}_2}{39}, \quad \xi_4 = -\frac{8\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}\sqrt{39}\sqrt{286}}{1859} (\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 - 3\mathcal{J}_2), \\
\xi_5 &= -\frac{4\sqrt{11}\sqrt{13}}{33} (6\mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 - 7\mathcal{J}_2), \quad \alpha_1 = -35\mathcal{J}_0 - 60\mathcal{J}_1 - 73\mathcal{J}_2, \quad \alpha_2 = -35\mathcal{J}_0 - 50\mathcal{J}_1 - 73\mathcal{J}_2, \\
s_1 &= \frac{1}{2} \sqrt[3]{-G_1 + \sqrt{2G_1^2 - K_1^3}} + \frac{1}{2} \sqrt[3]{-G_1 - \sqrt{2G_1^2 - K_1^3}}, \quad s_2 = \frac{1}{2} \sqrt[3]{-G_2 + \sqrt{2G_2^2 - K_2^3}} + \frac{1}{2} \sqrt[3]{-G_2 - \sqrt{2G_2^2 - K_2^3}}, \\
K_1 &= \frac{448}{9} \mathcal{J}_0^2 + \frac{32}{3} \mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1 - \frac{512}{9} \mathcal{J}_0 \mathcal{J}_2 + \frac{108}{3} \mathcal{J}_1^2 - \frac{20}{3} \mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2 + \frac{1468}{9} \mathcal{J}_2^2, \\
K_2 &= \frac{448}{9} \mathcal{J}_0^2 + \frac{416}{9} \mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1 - \frac{512}{9} \mathcal{J}_0 \mathcal{J}_2 + \frac{484}{9} \mathcal{J}_1^2 - \frac{260}{9} \mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2 + \frac{1468}{9} \mathcal{J}_2^2, \\
G_1 &= \frac{1}{54} (-10240\mathcal{J}_0^3 + 1152\mathcal{J}_0^2 \mathcal{J}_1 + 14592\mathcal{J}_0^2 \mathcal{J}_2 - 29376\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1^2 - 2304\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2 \\
&\quad + 91392\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_2^2 - 5616\mathcal{J}_1^3 + 18360\mathcal{J}_1^2 \mathcal{J}_2 + 126216\mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2^2 - 56000\mathcal{J}_2^3), \\
G_2 &= \frac{1}{54} (-10240\mathcal{J}_0^3 + 4992\mathcal{J}_0^2 \mathcal{J}_1 + 14592\mathcal{J}_0^2 \mathcal{J}_2 - 14016\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1^2 - 9984\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2 \\
&\quad + 91392\mathcal{J}_0 \mathcal{J}_2^2 - 20176\mathcal{J}_1^3 + 8760\mathcal{J}_1^2 \mathcal{J}_2 - 57864\mathcal{J}_1 \mathcal{J}_2^2 - 56000\mathcal{J}_2^3),
\end{aligned}$$

Até agora foram apresentadas soluções analíticas. Entretanto, nas equações de relaxação para primeira e zero ordem, as soluções são numéricas, isso ocorre porque não consegue-se desacoplar o sistema linear. Para tornar mais compreensível o que foi dito, a próxima seção apresenta a equação de relaxação para coerência de ordem 1.

6.7 Equação de relaxação para coerência de ordem 1

No cálculo da dinâmica da relaxação para a coerência de primeira ordem, avaliam-se os tensores de polarização $\mathbf{T}_{7,-1}$, $\mathbf{T}_{6,-1}$, $\mathbf{T}_{5,-1}$, $\mathbf{T}_{4,-1}$, $\mathbf{T}_{3,-1}$, $\mathbf{T}_{2,-1}$ e $\mathbf{T}_{1,-1}$, conforme a Eq.(6.1). Nesse caso há sete equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{2,1}$, $\rho_{3,2}$, $\rho_{4,3}$, $\rho_{5,4}$, $\rho_{6,5}$, $\rho_{7,6}$ e $\rho_{8,7}$ da matriz densidade, sendo essas apresentadas a seguir via notação matricial

$$\frac{1}{36C} \mathcal{P} \begin{bmatrix} \frac{d(\rho_{2,1})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{3,2})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{4,3})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{5,4})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{6,5})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{7,6})}{dt} \\ \frac{d(\rho_{8,7})}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{K}_{1,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{1,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{2,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{2,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{3,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{3,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{4,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{4,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{5,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{5,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{6,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{6,7}^{(1)} \\ \mathcal{K}_{7,1}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,2}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,3}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,4}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,5}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,6}^{(1)} & \mathcal{K}_{7,7}^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{2,1} \\ \rho_{3,2} \\ \rho_{4,3} \\ \rho_{5,4} \\ \rho_{6,5} \\ \rho_{7,6} \\ \rho_{8,7} \end{bmatrix}, \quad (6.56)$$

onde a matriz simétrica, \mathcal{P} , que multiplica as derivadas dos elementos da matriz densidade, é definida como

$$\mathcal{P} = \begin{bmatrix} 193 & -41\sqrt{3}\sqrt{7} & \sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & 53\sqrt{7} & 3\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & -35\sqrt{3}\sqrt{7} & 75 \\ -41\sqrt{3}\sqrt{7} & 413 & -25\sqrt{5} & -119\sqrt{3} & -23\sqrt{5} & 295 & -35\sqrt{3}\sqrt{7} \\ \sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & -25\sqrt{5} & 193 & -25\sqrt{3}\sqrt{5} & 59 & -23\sqrt{5} & 3\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} \\ 53\sqrt{7} & -119\sqrt{3} & -25\sqrt{3}\sqrt{5} & 443 & -25\sqrt{3}\sqrt{5} & -119\sqrt{3} & 53\sqrt{7} \\ 3\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & -23\sqrt{5} & 59 & -25\sqrt{3}\sqrt{5} & 193 & -25\sqrt{5} & \sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} \\ -35\sqrt{3}\sqrt{7} & 295 & -23\sqrt{5} & -119\sqrt{3} & -25\sqrt{5} & 413 & -41\sqrt{3}\sqrt{7} \\ 75 & -35\sqrt{3}\sqrt{7} & 3\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & 53\sqrt{7} & \sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7} & -41\sqrt{3}\sqrt{7} & 193 \end{bmatrix}. \quad (6.57)$$

Os elementos da matriz, $\mathcal{K}^{(1)}$, que multiplica os elementos da matriz densidade, estão representados na Tabela 4.

Do procedimento algébrico discutido nas seções prévias, é necessário reescrever o sistema linear da Eq.(6.56) numa representação análoga à da Equação de Redfield. Com esse propósito, é possível encontrar uma transformação, denotada por U , de modo que exista sua inversa, U^{-1} . Além disso, a transformação deve satisfazer a condição $UU^{-1} = U^{-1}U = 1$. Sendo assim, a transformação U e sua inversa podem ser representadas matricialmente por

$$U = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}} & \frac{1}{\sqrt{66}} & -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{66}} & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}} & -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{22}\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}} \\ \frac{-7}{\sqrt{21}} & -1 & 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} & \sqrt{5} & 3 & \frac{14}{\sqrt{3}\sqrt{7}} \\ -1 & -\frac{2}{\sqrt{3}\sqrt{7}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}} & \frac{4}{\sqrt{7}} & \frac{5\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}} & \frac{14}{\sqrt{3}\sqrt{7}} & 3 \\ -\frac{\sqrt{11}}{22} & \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{11}\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{7}\sqrt{5}}{2\sqrt{3}\sqrt{11}} & 0 & \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{112}\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{11}\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{11}} \\ -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & 0 & -\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}} \\ \frac{1}{\sqrt{429}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{143}} & -\frac{35}{\sqrt{7}\sqrt{429}} & \frac{\sqrt{7}\sqrt{5}}{\sqrt{143}} & -\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{143}} & \frac{1}{\sqrt{429}} \\ \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{13}} & -\frac{4\sqrt{5}}{\sqrt{273}} & \frac{1}{2\sqrt{273}} & \frac{2\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{273}} & \frac{1}{2\sqrt{273}} & -\frac{4\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{13}} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{13}} \end{bmatrix},$$

$$U^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}} & -\frac{5}{2\sqrt{21}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{2\sqrt{21}} & -\frac{1}{\sqrt{44}} & -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}} & \frac{1}{\sqrt{429}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{52}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{22}} & -\frac{8\sqrt{3}}{2\sqrt{7}\sqrt{21}} & \frac{5}{2\sqrt{21}} & \frac{2\sqrt{7}}{\sqrt{3}\sqrt{44}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & -\frac{8\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{52}} \\ -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{22}} & -\frac{3\sqrt{3}\sqrt{5}}{2\sqrt{7}\sqrt{21}} & \frac{2\sqrt{5}}{2\sqrt{21}} & -\frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{3}\sqrt{44}} & \frac{3\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{5}\sqrt{7}\sqrt{22}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{52}} \\ -\frac{2}{\sqrt{22}} & -\frac{8}{2\sqrt{7}\sqrt{21}} & \frac{2\sqrt{3}}{2\sqrt{21}} & 0 & 0 & -\frac{5\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & \frac{4\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{52}} \\ -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{22}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{2\sqrt{7}\sqrt{21}} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{21}} & \frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{3}\sqrt{44}} & -\frac{3\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{5}\sqrt{7}\sqrt{22}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{52}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{22}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{21}} & -\frac{2\sqrt{7}}{\sqrt{3}\sqrt{44}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{7}\sqrt{22}} & -\frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{\sqrt{429}} & -\frac{8\sqrt{5}}{\sqrt{3}\sqrt{7}\sqrt{52}} \\ \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}} & \frac{1}{2\sqrt{21}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{44}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}} & \frac{1}{\sqrt{429}} & \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{52}} \end{bmatrix}.$$

Dessa forma, é permitido estabelecer uma nova representação para os elementos da matriz densidade, denotados por $\rho_a, \rho_b, \dots, \rho_f, \rho_g$. A transformação U preserva a dimensionalidade em ambas representações, o que numa notação compacta pode-se representar da seguinte forma

$$\{\rho_{2,1}; \rho_{3,2}; \dots; \rho_{7,6}; \rho_{8,7}\} \xleftarrow{U} \{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_f; \rho_g\}.$$

A execução dos procedimentos algébricos padrões possibilitam encontrar o novo sistema linear, com sete equações acopladas e sete parâmetros desconhecidos, denotado matricialmente como se segue

$$\frac{1}{36C} \begin{bmatrix} \frac{d(\rho_a)}{dt} \\ \frac{d(\rho_b)}{dt} \\ \frac{d(\rho_c)}{dt} \\ \frac{d(\rho_d)}{dt} \\ \frac{d(\rho_e)}{dt} \\ \frac{d(\rho_f)}{dt} \\ \frac{d(\rho_g)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{J}_{1,1}^{(1)} & \mathcal{J}_{1,2}^{(1)} & \mathcal{J}_{1,3}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_{1,7}^{(1)} \\ \mathcal{J}_{2,1}^{(1)} & \mathcal{J}_{2,2}^{(1)} & \mathcal{J}_{2,3}^{(1)} & 0 & \mathcal{J}_{2,5}^{(1)} & 0 & 0 \\ \mathcal{J}_{3,1}^{(1)} & \mathcal{J}_{3,2}^{(1)} & \mathcal{J}_{3,3}^{(1)} & 0 & \mathcal{J}_{3,5}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_{4,4}^{(1)} & \mathcal{J}_{4,5}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{5,2}^{(1)} & \mathcal{J}_{5,3}^{(1)} & \mathcal{J}_{5,4}^{(1)} & \mathcal{J}_{5,5}^{(1)} & 0 & 0 \\ \mathcal{J}_{6,1}^{(1)} & \mathcal{J}_{6,2}^{(1)} & \mathcal{J}_{6,3}^{(1)} & 0 & 0 & \mathcal{J}_{6,6}^{(1)} & \mathcal{J}_{6,7}^{(1)} \\ \mathcal{J}_{7,1}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_{7,6}^{(1)} & \mathcal{J}_{7,7}^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_a \\ \rho_b \\ \rho_c \\ \rho_d \\ \rho_e \\ \rho_f \\ \rho_g \end{bmatrix}. \quad (6.58)$$

Os elementos $\mathcal{J}_{j,k}^{(1)}$ da matriz $\mathcal{J}^{(1)}$ estão resumidos na Tabela 5.

É importante salientar que o sistema linear de equações diferenciais da Eq.(6.58) obedece a notação padrão das equações de Redfield, onde o superoperador de Redfield é denotado pela matriz $\mathcal{J}^{(1)}$. Também pode-se destacar que a Eq.(6.58) é compatível com a Eq.(6.9) do segundo procedimento da seção (6.2).

Ao tentar implementar os procedimentos algébricos, discutidos nas seções anteriores, enfrenta-se um dos principais obstáculos de sistemas lineares com dimensões maiores: a dificuldade de diagonalizar o superoperador de Redfield.

Uma das técnicas adotadas para determinar as soluções dos elementos da matriz densidade de ordens maiores foi identificar outros sistemas lineares com dimensão reduzida. Por exemplo, para o caso de coerência de ordem três o sistema linear 5×5 foi decomposto em dois sistemas lineares, um de 2×2 e o outro de 3×3 . Uma estratégia similar foi aplicada para resolver o sistema linear de coerência de ordem dois.

Voltando ao presente problema, tentativas de mudança de variáveis para resolver o sistema de equações diferenciais foram adotadas, porém sem sucesso. Por outro lado, explorou-se o fato de que o superoperador de Redfield é independente do tempo. Por esse motivo, escolheu-se aplicar procedimentos numéricos e computacionais. Portanto, o sistema linear da Eq.(6.58) foi resolvido via métodos numéricos a partir de resultados experimentais, que serão discutidos na seção (6.9).

Embora o sistema linear da Eq.(6.58) não possa ser resolvido analiticamente, os procedimentos que devem ser aplicados para resolvê-lo são conhecidos. Portanto, existe uma transformação V e sua inversa V^{-1} , tal que $VV^{-1} = V^{-1}V = 1$. A definição de uma segunda transformação implica em assumir outra representação para os elementos da matriz densidade, denotados por $\tilde{\rho}_a, \tilde{\rho}_b, \dots, \tilde{\rho}_f, \tilde{\rho}_g$. Novamente, percebe-se que a transformação V preserva a dimensionalidade do espaço vetorial, de modo que a ação da transformação é escrita como se segue

$$\{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_f; \rho_g\} \xleftarrow{V} \{\tilde{\rho}_a; \tilde{\rho}_b; \dots; \tilde{\rho}_f; \tilde{\rho}_g\}.$$

É importante comentar que nesse novo espaço (ou representação) o sistema linear de equações diferenciais está desacoplado, por isso, as equações diferenciais podem ser resolvidas aplicando procedimentos de integração, de modo que

$$\tilde{\rho}_j(t) = \exp \left[36C\lambda_j^{(1)}(t - t_0) \right] \tilde{\rho}_j(t_0), \quad j = a, b, \dots, f, g, \quad (6.59)$$

onde $\lambda_j^{(1)}$ são os autovalores da matriz $\mathcal{J}^{(1)}$ e $\tilde{\rho}_j(t_0)$ são as condições iniciais, que dependem dos elementos de primeira ordem da matriz densidade, que representa o estado quântico inicial.

Pensando numa interpretação física desse resultado, as taxas de relaxação, $R_j^{(1)} = -36C\lambda_j^{(1)}$, possibilitam identificar as componentes dos tempos de relaxação transversal, $T_{2,j}$, os quais contribuem para a dinâmica de relaxação. Sendo assim, a solução exponencial é denotada

por

$$\tilde{\rho}_j(t) = \exp \left[-R_j^{(1)}(t - t_0) \right] \tilde{\rho}_j(t_0), \quad j = a, b, \dots, f, g. \quad (6.60)$$

Aplicando a definição de composição de funções[‡], define-se uma transformação \mathbf{W} que é o resultado de multiplicar as transformações \mathbf{V} e \mathbf{U} , e sua representação matricial é denotada como se segue

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & W_{1,3} & W_{1,4} & W_{1,5} & W_{1,6} & W_{1,7} \\ W_{2,1} & W_{2,2} & W_{2,3} & W_{2,4} & W_{2,5} & W_{2,6} & W_{2,7} \\ W_{3,1} & W_{3,2} & W_{3,3} & W_{3,4} & W_{3,5} & W_{3,6} & W_{3,7} \\ W_{4,1} & W_{4,2} & W_{4,3} & W_{4,4} & W_{4,5} & W_{4,6} & W_{4,7} \\ W_{5,1} & W_{5,2} & W_{5,3} & W_{5,4} & W_{5,5} & W_{5,6} & W_{5,7} \\ W_{6,1} & W_{6,2} & W_{6,3} & W_{6,4} & W_{6,5} & W_{6,6} & W_{6,7} \\ W_{7,1} & W_{7,2} & W_{7,3} & W_{7,4} & W_{7,5} & W_{7,6} & W_{7,7} \end{bmatrix}. \quad (6.61)$$

Além disso, existe sua inversa, \mathbf{W}^{-1} , que é definida por $\mathbf{W}^{-1} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{V}^{-1}$, tal que deve satisfazer a condição $\mathbf{W}^{-1}\mathbf{W} = \mathbf{W}\mathbf{W}^{-1} = \mathbf{1}$. A transformação \mathbf{W} preserva a dimensionalidade do espaço que define os elementos da matriz densidade de ordem 1, $\rho_{2,1}, \rho_{3,2}, \dots, \rho_{7,6}, \rho_{8,7}$, e que os identifica com as soluções, $\tilde{\rho}_a, \tilde{\rho}_b, \dots, \tilde{\rho}_f, \tilde{\rho}_g$. Sendo assim, se resume o efeito de ambas transformações numa notação compacta como segue

$$\{\rho_{2,1}; \rho_{3,2}; \dots; \rho_{7,6}; \rho_{8,7}\} \xleftarrow{\mathbf{U}} \{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_f; \rho_g\} \xleftarrow{\mathbf{V}} \{\tilde{\rho}_a; \tilde{\rho}_b; \dots; \tilde{\rho}_f; \tilde{\rho}_g\}.$$

Tendo as soluções para as componentes $\tilde{\rho}_j$ em mãos, é necessário voltar à notação de matriz densidade. Para que isso ocorra, aplica-se a transformação inversa $\mathbf{W}^{-1} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{V}^{-1}$ denotada matricialmente como

$$\mathbf{W}^{-1} = \begin{bmatrix} W'_{1,1} & W'_{1,2} & W'_{1,3} & W'_{1,4} & W'_{1,5} & W'_{1,6} & W'_{1,7} \\ W'_{2,1} & W'_{2,2} & W'_{2,3} & W'_{2,4} & W'_{2,5} & W'_{2,6} & W'_{2,7} \\ W'_{3,1} & W'_{3,2} & W'_{3,3} & W'_{3,4} & W'_{3,5} & W'_{3,6} & W'_{3,7} \\ W'_{4,1} & W'_{4,2} & W'_{4,3} & W'_{4,4} & W'_{4,5} & W'_{4,6} & W'_{4,7} \\ W'_{5,1} & W'_{5,2} & W'_{5,3} & W'_{5,4} & W'_{5,5} & W'_{5,6} & W'_{5,7} \\ W'_{6,1} & W'_{6,2} & W'_{6,3} & W'_{6,4} & W'_{6,5} & W'_{6,6} & W'_{6,7} \\ W'_{7,1} & W'_{7,2} & W'_{7,3} & W'_{7,4} & W'_{7,5} & W'_{7,6} & W'_{7,7} \end{bmatrix}, \quad (6.62)$$

de modo que os elementos da matriz densidade devem ser representados como combinações lineares das soluções $\tilde{\rho}_j$ e ponderados pelos elementos da transformação inversa \mathbf{W}^{-1} . Desse modo, a notação explícita da solução dos elementos da matriz densidade de ordem 1 pode ser

[‡] Termo utilizado no contexto de álgebra abstrata.

expressa como segue

$$\rho_{2,1}(t) = W'_{1,1}\tilde{\rho}_a + W'_{1,2}\tilde{\rho}_b + W'_{1,3}\tilde{\rho}_c + W'_{1,4}\tilde{\rho}_d + W'_{1,5}\tilde{\rho}_e + W'_{1,6}\tilde{\rho}_f + W'_{1,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.63)$$

$$\rho_{3,2}(t) = W'_{2,1}\tilde{\rho}_a + W'_{2,2}\tilde{\rho}_b + W'_{2,3}\tilde{\rho}_c + W'_{2,4}\tilde{\rho}_d + W'_{2,5}\tilde{\rho}_e + W'_{2,6}\tilde{\rho}_f + W'_{2,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.64)$$

$$\rho_{4,3}(t) = W'_{3,1}\tilde{\rho}_a + W'_{3,2}\tilde{\rho}_b + W'_{3,3}\tilde{\rho}_c + W'_{3,4}\tilde{\rho}_d + W'_{3,5}\tilde{\rho}_e + W'_{3,6}\tilde{\rho}_f + W'_{3,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.65)$$

$$\rho_{5,4}(t) = W'_{4,1}\tilde{\rho}_a + W'_{4,2}\tilde{\rho}_b + W'_{4,3}\tilde{\rho}_c + W'_{4,4}\tilde{\rho}_d + W'_{4,5}\tilde{\rho}_e + W'_{4,6}\tilde{\rho}_f + W'_{4,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.66)$$

$$\rho_{6,5}(t) = W'_{5,1}\tilde{\rho}_a + W'_{5,2}\tilde{\rho}_b + W'_{5,3}\tilde{\rho}_c + W'_{5,4}\tilde{\rho}_d + W'_{5,5}\tilde{\rho}_e + W'_{5,6}\tilde{\rho}_f + W'_{5,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.67)$$

$$\rho_{7,6}(t) = W'_{6,1}\tilde{\rho}_a + W'_{6,2}\tilde{\rho}_b + W'_{6,3}\tilde{\rho}_c + W'_{6,4}\tilde{\rho}_d + W'_{6,5}\tilde{\rho}_e + W'_{6,6}\tilde{\rho}_f + W'_{6,7}\tilde{\rho}_g, \quad (6.68)$$

$$\rho_{8,7}(t) = W'_{7,1}\tilde{\rho}_a + W'_{7,2}\tilde{\rho}_b + W'_{7,3}\tilde{\rho}_c + W'_{7,4}\tilde{\rho}_d + W'_{7,5}\tilde{\rho}_e + W'_{7,6}\tilde{\rho}_f + W'_{7,7}\tilde{\rho}_g. \quad (6.69)$$

6.7.1 Magnetização transversal: Ao longo do eixo x

O sistema linear da Eq.(6.58) e suas soluções, as Eq.(6.63-6.69), são úteis quando são combinadas com dados experimentais. Sendo assim, existem algumas alternativas de sequências de pulsos, como por exemplo a sequência Echo de Hann (ou spin-eco),⁵⁸ CPMG⁹³⁻⁹⁴ e Echo quadrupolar.⁹⁵ Dentre elas optou-se pela sequência spin-eco porque essa apresentou melhores resultados e possibilitou identificar as componentes dos tempos de relaxação transversal, $T_{2,j}$.

Portanto, a magnetização transversal é quantificada utilizando a definição de valor médio do operador de momento angular de spin nuclear, $\langle \mathbf{I}_x \rangle$. Aplicando a definição de valor médio, $\langle \mathbf{I}_x \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{I}_x \}$, encontra-se que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{I}_x \rangle = & \sqrt{7} \frac{\rho_{1,2} + \rho_{2,1}}{2} + 2\sqrt{3} \frac{\rho_{2,3} + \rho_{3,2}}{2} + \sqrt{15} \frac{\rho_{3,4} + \rho_{4,3}}{2} + 4 \frac{\rho_{4,5} + \rho_{5,4}}{2} \\ & + \sqrt{15} \frac{\rho_{5,6} + \rho_{6,5}}{2} + 2\sqrt{3} \frac{\rho_{6,7} + \rho_{7,6}}{2} + \sqrt{7} \frac{\rho_{7,8} + \rho_{8,7}}{2}, \end{aligned} \quad (6.70)$$

essa definição pode ser reescrita considerando os seguintes procedimentos:

1. Aplicar a propriedade de hermiticidade que os elementos da matriz densidade satisfazem, $\rho_{j,k}^*$ é adjunto de $\rho_{k,j}$.
2. Usar as propriedades de adição de dois números complexos, o que resulta em duas vezes a parte real do número complexo.
3. Substituir as Eq.(6.63-6.69) na expressão de valor médio.
4. Escrever e agrupar os coeficientes em termos dos elementos do operador de momento

angular de spin nuclear e dos elementos da transformação inversa \mathbf{W}^{-1} , de modo que

$$\begin{aligned}
I_a^x &= \sqrt{7}W'_{1,1} + 2\sqrt{3}W'_{2,1} + \sqrt{15}W'_{3,1} + 4W'_{4,1} + \sqrt{15}W'_{5,1} + 2\sqrt{3}W'_{6,1} + \sqrt{7}W'_{7,1}, \\
I_b^x &= \sqrt{7}W'_{1,2} + 2\sqrt{3}W'_{2,2} + \sqrt{15}W'_{3,2} + 4W'_{4,2} + \sqrt{15}W'_{5,2} + 2\sqrt{3}W'_{6,2} + \sqrt{7}W'_{7,2}, \\
I_c^x &= \sqrt{7}W'_{1,3} + 2\sqrt{3}W'_{2,3} + \sqrt{15}W'_{3,3} + 4W'_{4,3} + \sqrt{15}W'_{5,3} + 2\sqrt{3}W'_{6,3} + \sqrt{7}W'_{7,3}, \\
I_d^x &= \sqrt{7}W'_{1,4} + 2\sqrt{3}W'_{2,4} + \sqrt{15}W'_{3,4} + 4W'_{4,4} + \sqrt{15}W'_{5,4} + 2\sqrt{3}W'_{6,4} + \sqrt{7}W'_{7,4}, \\
I_e^x &= \sqrt{7}W'_{1,5} + 2\sqrt{3}W'_{2,5} + \sqrt{15}W'_{3,5} + 4W'_{4,5} + \sqrt{15}W'_{5,5} + 2\sqrt{3}W'_{6,5} + \sqrt{7}W'_{7,5}, \\
I_f^x &= \sqrt{7}W'_{1,6} + 2\sqrt{3}W'_{2,6} + \sqrt{15}W'_{3,6} + 4W'_{4,6} + \sqrt{15}W'_{5,6} + 2\sqrt{3}W'_{6,6} + \sqrt{7}W'_{7,6}, \\
I_g^x &= \sqrt{7}W'_{1,7} + 2\sqrt{3}W'_{2,7} + \sqrt{15}W'_{3,7} + 4W'_{4,7} + \sqrt{15}W'_{5,7} + 2\sqrt{3}W'_{6,7} + \sqrt{7}W'_{7,7}.
\end{aligned}$$

Sendo assim, pode-se reescrever a expressão de valor médio, $\langle \mathbf{I}_x \rangle$, como a seguinte contribuição de sete termos

$$\langle \mathbf{I}_x \rangle = I_a^x \tilde{\rho}_a(t) + I_b^x \tilde{\rho}_b(t) + I_c^x \tilde{\rho}_c(t) + I_d^x \tilde{\rho}_d(t) + I_e^x \tilde{\rho}_e(t) + I_f^x \tilde{\rho}_f(t) + I_g^x \tilde{\rho}_g(t), \quad (6.71)$$

onde cada termo representa uma exponencial, e dessa forma, satisfaz a condição de uma dependência multiexponencial.

6.8 Equação de relaxação para coerência de ordem 0

Para os cálculos da equação de relaxação para coerência de zero ordem, consideram-se os tensores de polarização $\mathbf{T}_{7,0}$, $\mathbf{T}_{6,0}$, $\mathbf{T}_{5,0}$, $\mathbf{T}_{4,0}$, $\mathbf{T}_{3,0}$, $\mathbf{T}_{2,0}$ e $\mathbf{T}_{1,0}$, (o tensor $\mathbf{T}_{0,0}$ não foi levado em conta porque é o operador identidade 1). Os tensores mencionados foram avaliados conforme a Eq.(6.1).

Sendo assim, há oito equações diferenciais ordinárias acopladas para os elementos $\rho_{1,1}$, $\rho_{2,2}$, $\rho_{3,3}$, $\rho_{4,4}$, $\rho_{5,5}$, $\rho_{6,6}$, $\rho_{7,7}$, e $\rho_{8,8}$ da matriz densidade, porém a equação diferencial é computada usando a notação $\varrho_{k,k} = \rho_{k,k} - \rho_{k,k}^{\text{eq}}$. Os elementos $\rho_{k,k}^{\text{eq}}$ são as componentes da matriz densidade de equilíbrio. Sendo assim, denota-se o sistema linear de equações diferenciais via a seguinte notação matricial

$$\frac{1}{36C} \mathcal{P} \begin{bmatrix} \frac{d(\varrho_{1,1})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{2,2})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{3,3})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{4,4})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{5,5})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{6,6})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{7,7})}{dt} \\ \frac{d(\varrho_{8,8})}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{K}_{1,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{1,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{2,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{2,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{3,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{3,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{4,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{4,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{5,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{5,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{6,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{6,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{7,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{7,8}^{(0)} \\ \mathcal{K}_{8,1}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,2}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,3}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,4}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,5}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,6}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,7}^{(0)} & \mathcal{K}_{8,8}^{(0)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varrho_{1,1} \\ \varrho_{2,2} \\ \varrho_{3,3} \\ \varrho_{4,4} \\ \varrho_{5,5} \\ \varrho_{6,6} \\ \varrho_{7,7} \\ \varrho_{8,8} \end{bmatrix}, \quad (6.72)$$

onde a matriz simétrica \mathcal{P} que multiplica as derivadas dos elementos da matriz densidade está definida como

$$\mathcal{P} = \begin{bmatrix} 247 & -257 & 79 & 79 & -33 & -145 & 79 & -49 \\ -257 & 823 & -497 & -177 & -17 & 479 & -433 & 79 \\ 79 & -497 & 887 & -513 & 399 & -689 & 479 & -145 \\ 79 & -177 & -513 & 1591 & -1329 & 399 & -17 & -33 \\ -33 & -17 & 399 & -1329 & 1591 & -513 & -177 & 79 \\ -145 & 479 & -689 & 399 & -513 & 887 & -497 & 79 \\ 79 & -433 & 479 & -17 & -177 & -497 & 823 & -257 \\ -49 & 79 & -145 & -33 & 79 & 79 & -257 & 247 \end{bmatrix}, \quad (6.73)$$

e os elementos da matriz $\mathcal{K}^{(0)}$ estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Elementos da matriz $\mathcal{K}^{(0)}$.

		$\mathcal{K}_{i,j}^{(0)}$			
i	j				
	1	2	3	4	
1	$-10584\mathcal{J}_1 - 1176\mathcal{J}_2$	$15960\mathcal{J}_1 + 5040\mathcal{J}_2$	$-5376\mathcal{J}_1 - 1064\mathcal{J}_2$	$-9520\mathcal{J}_2$	
2	$22680\mathcal{J}_1 - 1680\mathcal{J}_2$	$-43800\mathcal{J}_1 - 15000\mathcal{J}_2$	$22720\mathcal{J}_1 + 11280\mathcal{J}_2$	$28120\mathcal{J}_2 - 1600\mathcal{J}_1$	
3	$5656\mathcal{J}_2 - 12096\mathcal{J}_1$	$34240\mathcal{J}_1 - 240\mathcal{J}_2$	$-29144\mathcal{J}_1 - 15416\mathcal{J}_2$	$7000\mathcal{J}_1 - 3280\mathcal{J}_2$	
4	$-5376\mathcal{J}_1 - 4144\mathcal{J}_2$	$26520\mathcal{J}_2$	$15896\mathcal{J}_1 - 12176\mathcal{J}_2$	$-10520\mathcal{J}_1 - 50360\mathcal{J}_2$	
5	$336\mathcal{J}_1 + 3024\mathcal{J}_2$	$6320\mathcal{J}_1 - 19680\mathcal{J}_2$	$20816\mathcal{J}_2 - 15296\mathcal{J}_1$	$8640\mathcal{J}_1 + 36000\mathcal{J}_2$	
6	$13104\mathcal{J}_1 - 3808\mathcal{J}_2$	$-31792\mathcal{J}_1 - 1200\mathcal{J}_2$	$24128\mathcal{J}_1 + 7328\mathcal{J}_2$	$10960\mathcal{J}_2 - 5440\mathcal{J}_1$	
7	$2800\mathcal{J}_2 - 10752\mathcal{J}_1$	$25344\mathcal{J}_1 + 6240\mathcal{J}_2$	$-17072\mathcal{J}_1 - 15920\mathcal{J}_2$	$2480\mathcal{J}_1 - 15840\mathcal{J}_2$	
8	$2688\mathcal{J}_1 - 672\mathcal{J}_2$	$-6272\mathcal{J}_1 - 1680\mathcal{J}_2$	$4144\mathcal{J}_1 + 5152\mathcal{J}_2$	$3920\mathcal{J}_2 - 560\mathcal{J}_1$	
	5	6	7	8	
1	$3920\mathcal{J}_2 - 560\mathcal{J}_1$	$4144\mathcal{J}_1 + 5152\mathcal{J}_2$	$-6272\mathcal{J}_1 - 1680\mathcal{J}_2$	$2688\mathcal{J}_1 - 672\mathcal{J}_2$	
2	$2480\mathcal{J}_1 - 15840\mathcal{J}_2$	$-17072\mathcal{J}_1 - 15920\mathcal{J}_2$	$25344\mathcal{J}_1 + 6240\mathcal{J}_2$	$2800\mathcal{J}_2 - 10752\mathcal{J}_1$	
3	$10960\mathcal{J}_2 - 5440\mathcal{J}_1$	$24128\mathcal{J}_1 + 7328\mathcal{J}_2$	$-31792\mathcal{J}_1 - 1200\mathcal{J}_2$	$13104\mathcal{J}_1 - 3808\mathcal{J}_2$	
4	$8640\mathcal{J}_1 + 36000\mathcal{J}_2$	$20816\mathcal{J}_2 - 15296\mathcal{J}_1$	$6320\mathcal{J}_1 - 19680\mathcal{J}_2$	$336\mathcal{J}_1 + 3024\mathcal{J}_2$	
5	$-10520\mathcal{J}_1 - 50360\mathcal{J}_2$	$15896\mathcal{J}_1 - 12176\mathcal{J}_2$	$26520\mathcal{J}_2$	$-5376\mathcal{J}_1 - 4144\mathcal{J}_2$	
6	$7000\mathcal{J}_1 - 3280\mathcal{J}_2$	$-29144\mathcal{J}_1 - 15416\mathcal{J}_2$	$34240\mathcal{J}_1 - 240\mathcal{J}_2$	$5656\mathcal{J}_2 - 12096\mathcal{J}_1$	
7	$28120\mathcal{J}_2 - 1600\mathcal{J}_1$	$22720\mathcal{J}_1 + 11280\mathcal{J}_2$	$-43800\mathcal{J}_1 - 15000\mathcal{J}_2$	$22680\mathcal{J}_1 - 1680\mathcal{J}_2$	
8	$-9520\mathcal{J}_2$	$-5376\mathcal{J}_1 - 1064\mathcal{J}_2$	$15960\mathcal{J}_1 + 5040\mathcal{J}_2$	$-10584\mathcal{J}_1 - 1176\mathcal{J}_2$	

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos procedimentos algébricos discutidos, o sistema linear da Eq.(6.72) é reescrito numa representação análoga à da Equação de Redfield, dando ênfase ao superoperador de Redfield. Dessa forma, encontra-se uma transformação U e sua inversa U^{-1} (sendo $UU^{-1} = U^{-1}U =$

1), representadas matricialmente por

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} \\ -\frac{14}{\sqrt{336}} & -\frac{12}{\sqrt{336}} & \frac{-9}{\sqrt{336}} & \frac{-5}{\sqrt{336}} & 0 & \frac{6}{\sqrt{336}} & \frac{13}{\sqrt{336}} & \frac{21}{\sqrt{336}} \\ 0 & -\frac{26}{\sqrt{4368}} & -\frac{39}{\sqrt{4368}} & -\frac{39}{\sqrt{4368}} & -\frac{26}{\sqrt{4368}} & 0 & \frac{39}{\sqrt{4368}} & \frac{91}{\sqrt{4368}} \\ -\frac{24}{\sqrt{1188}} & \frac{15}{\sqrt{1188}} & \frac{29}{\sqrt{1188}} & \frac{8}{\sqrt{1188}} & -\frac{13}{\sqrt{1188}} & -\frac{20}{\sqrt{1188}} & -\frac{20}{\sqrt{1188}} & \frac{25}{\sqrt{1188}} \\ \frac{75}{\sqrt{29700}} & 0 & -\frac{200}{\sqrt{29700}} & \frac{25}{\sqrt{29700}} & \frac{100}{\sqrt{29700}} & -\frac{25}{\sqrt{29700}} & \frac{125}{\sqrt{29700}} & -\frac{100}{\sqrt{29700}} \\ \frac{7}{\sqrt{616}} & -\frac{13}{\sqrt{616}} & -\frac{3}{\sqrt{616}} & \frac{9}{\sqrt{616}} & \frac{9}{\sqrt{616}} & -\frac{3}{\sqrt{616}} & -\frac{13}{\sqrt{616}} & \frac{7}{\sqrt{616}} \\ -\frac{7}{\sqrt{2184}} & \frac{23}{\sqrt{2184}} & -\frac{17}{\sqrt{2184}} & -\frac{15}{\sqrt{2184}} & \frac{15}{\sqrt{2184}} & \frac{17}{\sqrt{2184}} & -\frac{23}{\sqrt{2184}} & \frac{7}{\sqrt{2184}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3432}} & \frac{7}{\sqrt{3432}} & -\frac{21}{\sqrt{3432}} & \frac{35}{\sqrt{3432}} & -\frac{35}{\sqrt{3432}} & \frac{21}{\sqrt{3432}} & -\frac{7}{\sqrt{3432}} & \frac{1}{\sqrt{3432}} \end{bmatrix},$$

$$U^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{7}{\sqrt{84}} & \frac{21}{\sqrt{1092}} & -\frac{4}{\sqrt{132}} & -\frac{7}{\sqrt{3300}} & \frac{7}{\sqrt{616}} & -\frac{7}{\sqrt{2184}} & -\frac{1}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{3}{\sqrt{84}} & \frac{5}{\sqrt{1092}} & \frac{5}{\sqrt{132}} & \frac{20}{\sqrt{3300}} & -\frac{13}{\sqrt{616}} & \frac{23}{\sqrt{2184}} & \frac{7}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & 0 & -\frac{6}{\sqrt{1092}} & -\frac{1}{\sqrt{132}} & -\frac{28}{\sqrt{3300}} & -\frac{3}{\sqrt{616}} & -\frac{17}{\sqrt{2184}} & -\frac{21}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{2}{\sqrt{84}} & -\frac{12}{\sqrt{1092}} & \frac{4}{\sqrt{132}} & \frac{19}{\sqrt{3300}} & \frac{9}{\sqrt{616}} & -\frac{15}{\sqrt{2184}} & \frac{35}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{3}{\sqrt{84}} & -\frac{13}{\sqrt{1092}} & \frac{1}{\sqrt{132}} & \frac{16}{\sqrt{3300}} & \frac{9}{\sqrt{616}} & \frac{15}{\sqrt{2184}} & -\frac{35}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{3}{\sqrt{84}} & -\frac{9}{\sqrt{1092}} & -\frac{8}{\sqrt{132}} & -\frac{35}{\sqrt{3300}} & -\frac{3}{\sqrt{616}} & \frac{17}{\sqrt{2184}} & \frac{21}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{2}{\sqrt{84}} & 0 & 0 & \frac{15}{\sqrt{3300}} & -\frac{13}{\sqrt{616}} & -\frac{23}{\sqrt{2184}} & -\frac{7}{\sqrt{3432}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & 0 & \frac{14}{\sqrt{1092}} & \frac{3}{\sqrt{132}} & 0 & \frac{7}{\sqrt{616}} & \frac{7}{\sqrt{2184}} & \frac{1}{\sqrt{3432}} \end{bmatrix}.$$

A transformação U possibilita estabelecer uma nova representação para os elementos da matriz densidade $\rho_a, \rho_b, \dots, \rho_g, \rho_h$. Além disso, o operador U preserva a dimensionalidade de ambas representações, o que numa notação compacta pode-se escrever

$$\{\varrho_{1,1}; \varrho_{2,2}; \dots; \varrho_{7,7}; \varrho_{8,8}\} \xleftrightarrow{U} \{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_g; \rho_h\}.$$

Aplicando os procedimentos algébricos necessários, encontra-se o novo sistema linear, o qual possui oito equações acopladas com oito parâmetros desconhecidos, denotados matricialmente como

$$\frac{1}{36C} \begin{bmatrix} \frac{d(\rho_a)}{dt} \\ \frac{d(\rho_b)}{dt} \\ \frac{d(\rho_c)}{dt} \\ \frac{d(\rho_d)}{dt} \\ \frac{d(\rho_e)}{dt} \\ \frac{d(\rho_f)}{dt} \\ \frac{d(\rho_g)}{dt} \\ \frac{d(\rho_h)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{2,2}^{(0)} & \mathcal{J}_{2,3}^{(0)} & \mathcal{J}_{2,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{2,5}^{(0)} & \mathcal{J}_{2,6}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{3,2}^{(0)} & \mathcal{J}_{3,3}^{(0)} & \mathcal{J}_{3,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{3,5}^{(0)} & \mathcal{J}_{3,6}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{4,2}^{(0)} & \mathcal{J}_{4,3}^{(0)} & \mathcal{J}_{4,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{4,5}^{(0)} & \mathcal{J}_{4,6}^{(0)} & \mathcal{J}_{4,7}^{(0)} & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{5,2}^{(0)} & \mathcal{J}_{5,3}^{(0)} & \mathcal{J}_{5,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{5,5}^{(0)} & \mathcal{J}_{5,6}^{(0)} & \mathcal{J}_{5,7}^{(0)} & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_{6,2}^{(0)} & \mathcal{J}_{6,3}^{(0)} & \mathcal{J}_{6,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{6,5}^{(0)} & \mathcal{J}_{6,6}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_{7,4}^{(0)} & \mathcal{J}_{7,5}^{(0)} & 0 & \mathcal{J}_{7,7}^{(0)} & \mathcal{J}_{7,8}^{(0)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_{8,7}^{(0)} & \mathcal{J}_{8,8}^{(0)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_a \\ \rho_b \\ \rho_c \\ \rho_d \\ \rho_e \\ \rho_f \\ \rho_g \\ \rho_h \end{bmatrix}, \quad (6.74)$$

de modo que os elementos $\mathcal{J}_{j,k}^{(0)}$ da matriz $\mathcal{J}^{(0)}$ estão resumidos na Tabela 7.

Assim como discutiu-se na subseção anterior, sabe-se que o sistema linear da Eq.(6.74) não pode ser resolvido analiticamente, entretanto, os procedimentos necessários para que se

Tabela 7 – Elementos da matriz $\mathcal{J}^{(0)}$ que representa o superoperador de Redfield.

$\mathcal{J}_{j,k}^{(0)}$				
j	k			
	1	2	3	4
1				
2		$\frac{8}{14} \mathcal{J}_1 - \frac{85}{14} \mathcal{J}_2$	$-\frac{1}{182} (180 \mathcal{J}_1 + 135 \mathcal{J}_2) \sqrt{13}$	$-\frac{5}{7} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$
3		$\frac{1}{14} (36 \mathcal{J}_1 + 27 \mathcal{J}_2) \sqrt{13}$	$-\frac{208}{14} \mathcal{J}_1 - \frac{247}{14} \mathcal{J}_2$	$-\frac{1}{7} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{1001}$
4		$-\frac{2}{3} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$	$\frac{2}{39} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{1001}$	$-\frac{721}{33} \mathcal{J}_1 - \frac{273}{11} \mathcal{J}_2$
5		$\frac{10}{21} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$	$-\frac{10}{273} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{1001}$	$-\frac{355}{33} \mathcal{J}_1 - \frac{65}{11} \mathcal{J}_2$
6		$\frac{20}{21} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{66}$	$-\frac{100}{273} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{858}$	$\frac{70}{33} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{42}$
7				$-\frac{20}{77} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{2002}$
8				
	5	6	7	8
1				
2	$-\frac{1}{7} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$	$-\frac{10}{21} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{66}$		
3	$-\frac{1}{35} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{1001}$	$-\frac{10}{21} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{858}$		
4	$\frac{497}{165} \mathcal{J}_1 + \frac{91}{55} \mathcal{J}_2$	$-\frac{70}{99} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{42}$	$-\frac{20}{33} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{2002}$	
5	$-\frac{1289}{33} \mathcal{J}_1 - \frac{377}{11} \mathcal{J}_2$	$\frac{350}{99} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{42}$	$\frac{100}{231} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{2002}$	
6	$\frac{98}{33} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{42}$	$-\frac{2680}{77} \mathcal{J}_1 - \frac{2710}{77} \mathcal{J}_2$		
7	$-\frac{4}{77} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{2002}$		$-\frac{530}{13} \mathcal{J}_1 - \frac{510}{13} \mathcal{J}_2$	$-\frac{280}{143} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$
8			$-\frac{280}{143} (\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \sqrt{77}$	$-\frac{224}{13} \mathcal{J}_1 - \frac{140}{13} \mathcal{J}_2$

Fonte: Elaborada pela autora.

possa resolvê-lo são conhecidos. Portanto, existe uma transformação \mathbf{V} e sua inversa \mathbf{V}^{-1} que seja unitária, $\mathbf{V}\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{V} = \mathbf{I}$, de modo que se assume uma outra representação para os elementos da matriz densidade $\tilde{\rho}_a, \tilde{\rho}_b, \dots, \tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_h$. A transformação \mathbf{V} preserva a dimensionalidade do espaço e sua ação é denotada na seguinte forma compacta

$$\{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_g; \rho_h\} \xleftarrow{\mathbf{V}} \{\tilde{\rho}_a; \tilde{\rho}_b; \dots; \tilde{\rho}_g; \tilde{\rho}_h\}.$$

Nesse novo espaço, o sistema linear de equações diferenciais é um sistema desacoplado, e as soluções são escritas da seguinte maneira

$$\tilde{\rho}_j(t) = \exp \left[36C \lambda_j^{(0)} (t - t_0) \right] \tilde{\rho}_j(t_0), \quad j = a, b, \dots, g, h, \quad (6.75)$$

onde $\lambda_j^{(0)}$ são os autovalores da matriz $\mathcal{J}^{(0)}$ e $\tilde{\rho}_j(t_0)$ são as condições iniciais que dependem do elementos de zero ordem da matriz densidade que representa o estado quântico inicial. As taxas de relaxação para os elementos de zero ordem são $R_j^{(0)} = -36C \lambda_j^{(0)}$, e elas estabelecem as componentes de tempos de relaxação longitudinal, $T_{1,j}$, que contribuem com a dinâmica de relaxação. Sendo assim, a solução exponencial é denotada por

$$\tilde{\rho}_j(t) = \exp \left[-R_j^{(0)} (t - t_0) \right] \tilde{\rho}_j(t_0), \quad j = a, b, \dots, g, h. \quad (6.76)$$

Por meio da definição de composição de funções define-se uma transformação $\mathbf{W} =$

VU , com a seguinte representação matricial

$$W = \begin{bmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & W_{1,3} & W_{1,4} & W_{1,5} & W_{1,6} & W_{1,7} & W_{1,8} \\ W_{2,1} & W_{2,2} & W_{2,3} & W_{2,4} & W_{2,5} & W_{2,6} & W_{2,7} & W_{2,8} \\ W_{3,1} & W_{3,2} & W_{3,3} & W_{3,4} & W_{3,5} & W_{3,6} & W_{3,7} & W_{3,8} \\ W_{4,1} & W_{4,2} & W_{4,3} & W_{4,4} & W_{4,5} & W_{4,6} & W_{4,7} & W_{4,8} \\ W_{5,1} & W_{5,2} & W_{5,3} & W_{5,4} & W_{5,5} & W_{5,6} & W_{5,7} & W_{5,8} \\ W_{6,1} & W_{6,2} & W_{6,3} & W_{6,4} & W_{6,5} & W_{6,6} & W_{6,7} & W_{6,8} \\ W_{7,1} & W_{7,2} & W_{7,3} & W_{7,4} & W_{7,5} & W_{7,6} & W_{7,7} & W_{7,8} \\ W_{8,1} & W_{8,2} & W_{8,3} & W_{8,4} & W_{8,5} & W_{8,6} & W_{8,7} & W_{8,8} \end{bmatrix}. \quad (6.77)$$

Além disso, existe sua inversa W^{-1} que é definida por $W^{-1} = U^{-1}V^{-1}$ tal que deve satisfazer a condição $W^{-1}W = WW^{-1} = 1$. A transformação W preserva a dimensionalidade do espaço que define os elementos da matriz densidade de zero ordem denotados por $\varrho_{1,1}, \varrho_{2,2}, \dots, \varrho_{7,7}, \varrho_{8,8}$ e que os identifica com as soluções $\tilde{\rho}_a, \tilde{\rho}_b, \dots, \tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_h$. Dessa maneira, se resume o efeito de ambas transformações numa notação compacta como segue

$$\{\varrho_{1,1}; \varrho_{2,2}; \dots; \varrho_{7,7}; \varrho_{8,8}\} \xleftarrow{U} \{\rho_a; \rho_b; \dots; \rho_g; \rho_h\} \xleftarrow{V} \{\tilde{\rho}_a; \tilde{\rho}_b; \dots; \tilde{\rho}_g; \tilde{\rho}_h\}.$$

Com as soluções para $\tilde{\rho}_j$ em mãos deve-se aplicar a seguinte transformação inversa, $W^{-1} = U^{-1}V^{-1}$

$$W^{-1} = \begin{bmatrix} W'_{1,1} & W'_{1,2} & W'_{1,3} & W'_{1,4} & W'_{1,5} & W'_{1,6} & W'_{1,7} & W'_{1,8} \\ W'_{2,1} & W'_{2,2} & W'_{2,3} & W'_{2,4} & W'_{2,5} & W'_{2,6} & W'_{2,7} & W'_{2,8} \\ W'_{3,1} & W'_{3,2} & W'_{3,3} & W'_{3,4} & W'_{3,5} & W'_{3,6} & W'_{3,7} & W'_{3,8} \\ W'_{4,1} & W'_{4,2} & W'_{4,3} & W'_{4,4} & W'_{4,5} & W'_{4,6} & W'_{4,7} & W'_{4,8} \\ W'_{5,1} & W'_{5,2} & W'_{5,3} & W'_{5,4} & W'_{5,5} & W'_{5,6} & W'_{5,7} & W'_{5,8} \\ W'_{6,1} & W'_{6,2} & W'_{6,3} & W'_{6,4} & W'_{6,5} & W'_{6,6} & W'_{6,7} & W'_{6,8} \\ W'_{7,1} & W'_{7,2} & W'_{7,3} & W'_{7,4} & W'_{7,5} & W'_{7,6} & W'_{7,7} & W'_{7,8} \\ W'_{8,1} & W'_{8,2} & W'_{8,3} & W'_{8,4} & W'_{8,5} & W'_{8,6} & W'_{8,7} & W'_{8,8} \end{bmatrix}, \quad (6.78)$$

para determinar as soluções de $\varrho_{j,j}$. Como resultado, os elementos da matriz densidade são representados como combinações lineares das soluções $\tilde{\rho}_j$ e ponderados pelos elementos da transformação inversa W^{-1} , tal que

$$\varrho_{1,1}(t) = W'_{1,1}\tilde{\rho}_a + W'_{1,2}\tilde{\rho}_b + W'_{1,3}\tilde{\rho}_c + W'_{1,4}\tilde{\rho}_d + W'_{1,5}\tilde{\rho}_e + W'_{1,6}\tilde{\rho}_f + W'_{1,7}\tilde{\rho}_g + W'_{1,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.79)$$

$$\varrho_{2,2}(t) = W'_{2,1}\tilde{\rho}_a + W'_{2,2}\tilde{\rho}_b + W'_{2,3}\tilde{\rho}_c + W'_{2,4}\tilde{\rho}_d + W'_{2,5}\tilde{\rho}_e + W'_{2,6}\tilde{\rho}_f + W'_{2,7}\tilde{\rho}_g + W'_{2,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.80)$$

$$\varrho_{3,3}(t) = W'_{3,1}\tilde{\rho}_a + W'_{3,2}\tilde{\rho}_b + W'_{3,3}\tilde{\rho}_c + W'_{3,4}\tilde{\rho}_d + W'_{3,5}\tilde{\rho}_e + W'_{3,6}\tilde{\rho}_f + W'_{3,7}\tilde{\rho}_g + W'_{3,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.81)$$

$$\varrho_{4,4}(t) = W'_{4,1}\tilde{\rho}_a + W'_{4,2}\tilde{\rho}_b + W'_{4,3}\tilde{\rho}_c + W'_{4,4}\tilde{\rho}_d + W'_{4,5}\tilde{\rho}_e + W'_{4,6}\tilde{\rho}_f + W'_{4,7}\tilde{\rho}_g + W'_{4,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.82)$$

$$\varrho_{5,5}(t) = W'_{5,1}\tilde{\rho}_a + W'_{5,2}\tilde{\rho}_b + W'_{5,3}\tilde{\rho}_c + W'_{5,4}\tilde{\rho}_d + W'_{5,5}\tilde{\rho}_e + W'_{5,6}\tilde{\rho}_f + W'_{5,7}\tilde{\rho}_g + W'_{5,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.83)$$

$$\varrho_{6,6}(t) = W'_{6,1}\tilde{\rho}_a + W'_{6,2}\tilde{\rho}_b + W'_{6,3}\tilde{\rho}_c + W'_{6,4}\tilde{\rho}_d + W'_{6,5}\tilde{\rho}_e + W'_{6,6}\tilde{\rho}_f + W'_{6,7}\tilde{\rho}_g + W'_{6,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.84)$$

$$\varrho_{7,7}(t) = W'_{7,1}\tilde{\rho}_a + W'_{7,2}\tilde{\rho}_b + W'_{7,3}\tilde{\rho}_c + W'_{7,4}\tilde{\rho}_d + W'_{7,5}\tilde{\rho}_e + W'_{7,6}\tilde{\rho}_f + W'_{7,7}\tilde{\rho}_g + W'_{7,8}\tilde{\rho}_h, \quad (6.85)$$

$$\varrho_{8,8}(t) = W'_{8,1}\tilde{\rho}_a + W'_{8,2}\tilde{\rho}_b + W'_{8,3}\tilde{\rho}_c + W'_{8,4}\tilde{\rho}_d + W'_{8,5}\tilde{\rho}_e + W'_{8,6}\tilde{\rho}_f + W'_{8,7}\tilde{\rho}_g + W'_{8,8}\tilde{\rho}_h. \quad (6.86)$$

6.8.1 Magnetização longitudinal: Ao longo do eixo z

De acordo com os argumentos discutidos na subseção precedente, o sistema linear da Eq.(6.74) e as soluções da Eq.(6.79-6.86) são úteis quando combinadas com dados experimentais. Desse modo, na literatura científica de RMN existem sequências de pulsos como a inversão-recuperação e saturação, as quais são utilizadas para gerar e monitorar a dinâmica da magnetização longitudinal. Nesse estudo implementou-se a sequência de inversão-recuperação.

Portanto, a magnetização longitudinal é quantificada utilizando a definição de valor médio do operador de momento angular de spin nuclear, $\langle \mathbf{I}_z \rangle$. Aplicando a definição de valor médio, $\langle \mathbf{I}_z \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{I}_z \}$, encontra-se que

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \frac{1}{2}(7\rho_{1,1}(t) + 5\rho_{2,2}(t) + 3\rho_{3,3}(t) + \rho_{4,4}(t) - \rho_{5,5}(t) - 3\rho_{6,6}(t) - 5\rho_{7,7}(t) - 7\rho_{8,8}(t)). \quad (6.87)$$

Essa definição pode ser reescrita combinando as Eq.(6.79-6.86) e agrupando os coeficientes em termos dos elementos do operador de momento angular de spin nuclear e dos elementos da transformação \mathbf{W}^{-1} , de modo que

$$\begin{aligned} I_{eq}^z &= \frac{7}{2}\rho_{1,1}^{eq} + \frac{5}{2}\rho_{2,2}^{eq} + \frac{3}{2}\rho_{3,3}^{eq} + \frac{1}{2}\rho_{4,4}^{eq} - \frac{1}{2}\rho_{5,5}^{eq} - \frac{3}{2}\rho_{6,6}^{eq} - \frac{5}{2}\rho_{7,7}^{eq} - \frac{7}{2}\rho_{8,8}^{eq}, \\ I_a^z &= \frac{7}{2}W'_{1,1} + \frac{5}{2}W'_{2,1} + \frac{3}{2}W'_{3,1} + \frac{1}{2}W'_{4,1} - \frac{1}{2}W'_{5,1} - \frac{3}{2}W'_{6,1} - \frac{5}{2}W'_{7,1} - \frac{7}{2}W'_{8,1}, \\ I_b^z &= \frac{7}{2}W'_{1,2} + \frac{5}{2}W'_{2,2} + \frac{3}{2}W'_{3,2} + \frac{1}{2}W'_{4,2} - \frac{1}{2}W'_{5,2} - \frac{3}{2}W'_{6,2} - \frac{5}{2}W'_{7,2} - \frac{7}{2}W'_{8,2}, \\ I_c^z &= \frac{7}{2}W'_{1,3} + \frac{5}{2}W'_{2,3} + \frac{3}{2}W'_{3,3} + \frac{1}{2}W'_{4,3} - \frac{1}{2}W'_{5,3} - \frac{3}{2}W'_{6,3} - \frac{5}{2}W'_{7,3} - \frac{7}{2}W'_{8,3}, \\ I_d^z &= \frac{7}{2}W'_{1,4} + \frac{5}{2}W'_{2,4} + \frac{3}{2}W'_{3,4} + \frac{1}{2}W'_{4,4} - \frac{1}{2}W'_{5,4} - \frac{3}{2}W'_{6,4} - \frac{5}{2}W'_{7,4} - \frac{7}{2}W'_{8,4}, \\ I_e^z &= \frac{7}{2}W'_{1,5} + \frac{5}{2}W'_{2,5} + \frac{3}{2}W'_{3,5} + \frac{1}{2}W'_{4,5} - \frac{1}{2}W'_{5,5} - \frac{3}{2}W'_{6,5} - \frac{5}{2}W'_{7,5} - \frac{7}{2}W'_{8,5}, \\ I_f^z &= \frac{7}{2}W'_{1,6} + \frac{5}{2}W'_{2,6} + \frac{3}{2}W'_{3,6} + \frac{1}{2}W'_{4,6} - \frac{1}{2}W'_{5,6} - \frac{3}{2}W'_{6,6} - \frac{5}{2}W'_{7,6} - \frac{7}{2}W'_{8,6}, \\ I_g^z &= \frac{7}{2}W'_{1,7} + \frac{5}{2}W'_{2,7} + \frac{3}{2}W'_{3,7} + \frac{1}{2}W'_{4,7} - \frac{1}{2}W'_{5,7} - \frac{3}{2}W'_{6,7} - \frac{5}{2}W'_{7,7} - \frac{7}{2}W'_{8,7}, \\ I_h^z &= \frac{7}{2}W'_{1,8} + \frac{5}{2}W'_{2,8} + \frac{3}{2}W'_{3,8} + \frac{1}{2}W'_{4,8} - \frac{1}{2}W'_{5,8} - \frac{3}{2}W'_{6,8} - \frac{5}{2}W'_{7,8} - \frac{7}{2}W'_{8,8}. \end{aligned}$$

Permitindo assim reescrever a expressão de valor médio como a seguinte contribuição de nove termos

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = I_{eq}^z + I_a^z \tilde{\rho}_a(t) + I_b^z \tilde{\rho}_b(t) + I_c^z \tilde{\rho}_c(t) + I_d^z \tilde{\rho}_d(t) + I_e^z \tilde{\rho}_e(t) + I_f^z \tilde{\rho}_f(t) + I_g^z \tilde{\rho}_g(t) + I_h^z \tilde{\rho}_h(t), \quad (6.88)$$

onde oito desses termos depende de uma função exponencial, o que confirma uma dependência multiexponencial.

6.9 Aplicação

Como discutido, foi possível propor soluções genéricas e/ou abstratas para os elementos de primeira e zero ordem da matriz densidade, porém sem encontrar as soluções analíticas. Uma das principais informações desses procedimentos algébricos estão contidos nas matrizes $\mathcal{J}^{(1)}$ e $\mathcal{J}^{(0)}$ que são os superoperadores de Redfield para ordem 1 e 0, respectivamente. O superoperador de Redfield $\mathcal{J}^{(1)}$ depende das três densidades espectrais \mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 e \mathcal{J}_2 . Enquanto que o superoperador de Redfield $\mathcal{J}^{(0)}$ depende das densidades espectrais \mathcal{J}_1 e \mathcal{J}_2 .

Portanto, no presente trabalho, as dinâmicas das magnetizações transversal e longitudinal experimentais foram combinadas podendo assim determinar os valores das densidades espectrais. Como resultado, serão discutidos os aspectos experimentais e os procedimentos computacionais utilizados.

6.9.1 Aspectos experimentais

Monitorou-se a magnetização transversal por meio da sequência de pulso spin-eco.⁵⁸ Essa sequência se iniciou aplicando um pulso de $\pi/2$ com fase em x , seguido de uma evolução livre de $\tau/2$, um pulso de π com fase em y , e por fim uma evolução livre de $\tau/2$. Após esse tempo, o transmissor foi desligado e imediatamente o detector ligado. A magnetização foi monitorada usando 265 tempos de evolução livre e para cada tempo foram feitas 40 repetições. Deve-se destacar que cada tempo de evolução livre τ correspondeu com um múltiplo inverso da frequência quadrupolar, $\tau = \frac{n}{f_Q}$, a fim de evitar oscilações indesejadas nas linhas satélites do espectro. O tempo total do experimento foi de aproximadamente 72 horas. Os dados experimentais representados por símbolos são mostrados na Fig.(19).

Com intuito de monitorar a magnetização longitudinal implementou-se a sequência de pulsos inversão-recuperação.⁵⁷ A sequência se iniciou aplicando um pulso de π com fase em x , seguido de uma evolução livre durante um tempo τ , e um pulso de $\pi/2$ com fase em x . A magnetização foi monitorada usando 24 tempos de evolução livre e para cada tempo foram feitas 64 repetições. Nesse caso os tempos de evolução livre não correspondem com múltiplos inverso da frequência quadrupolar. O tempo total do experimento foi de aproximadamente 8 horas. Os dados experimentais representados por símbolos são mostrados na Fig.(20).

Para o experimento de spin-eco e inversão-recuperação escolheu-se janela espectral de 25000 Hz, tempo de espera de 15 s e tempo de detecção do sinal de 81,92 ms. Embora o experimento de inversão-recuperação tenha mais repetições, o experimento de spin-eco demora 64 horas a mais porque possui 265 pontos.

6.9.2 Aspectos computacionais

Para o caso dos aspectos computacionais, deve-se assumir de que os argumentos teóricos discutidos nas subseções iniciais do Capítulo (5) descrevem apropriadamente a dinâmica da

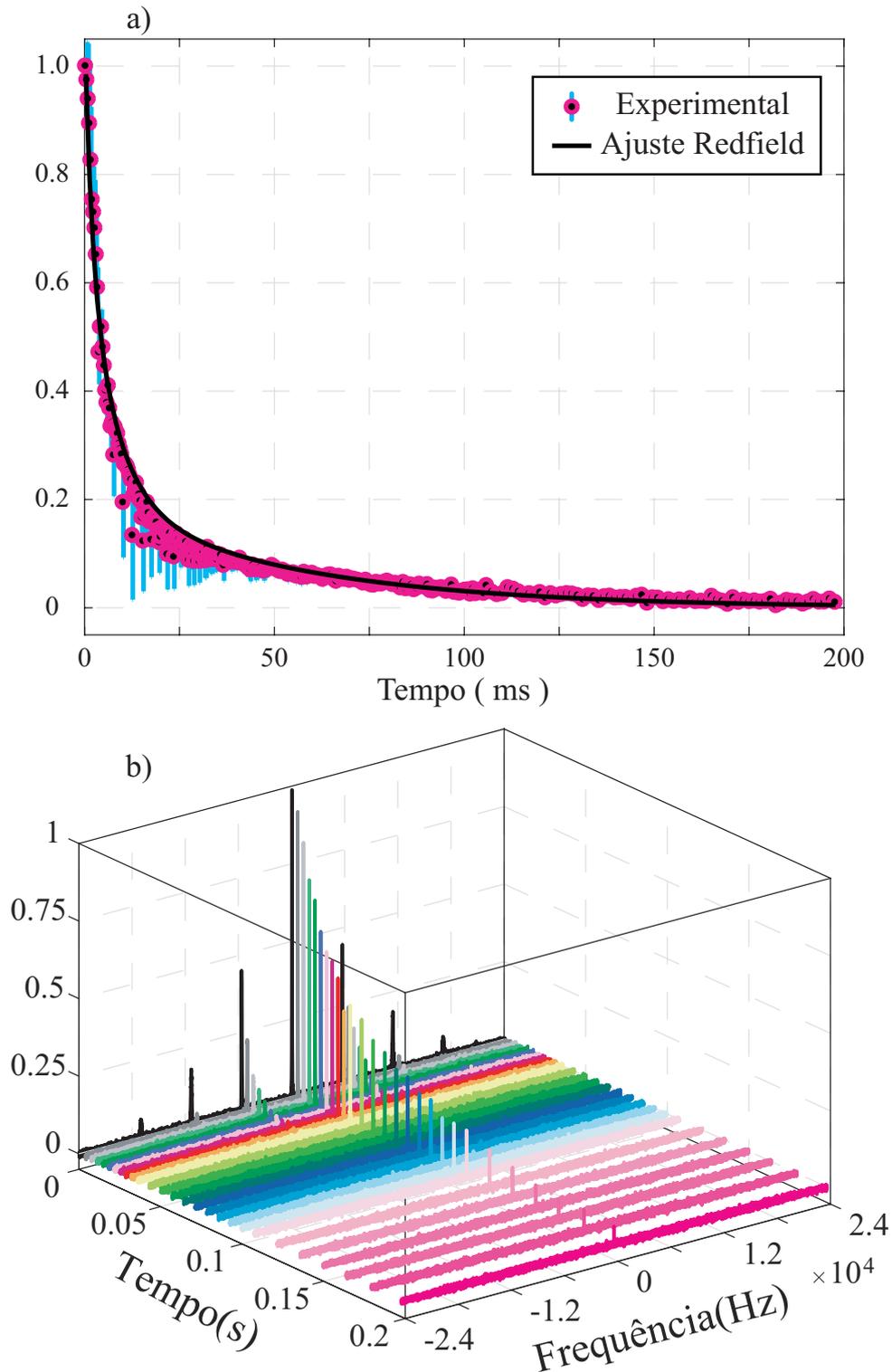


Figura 19 – A figura a) mostra a dinâmica da magnetização transversal experimental obtida por meio da sequência de pulso spin-eco. O ajuste de Redfield também é evidenciado. A barra de erro (calculada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos) está representada na cor ciano. Na figura b), dos 265 espectros, escolheu-se alguns para não poluir a imagem, portanto estão evidenciados apenas 26 espectros.

Fonte: Elaborada pela autora.

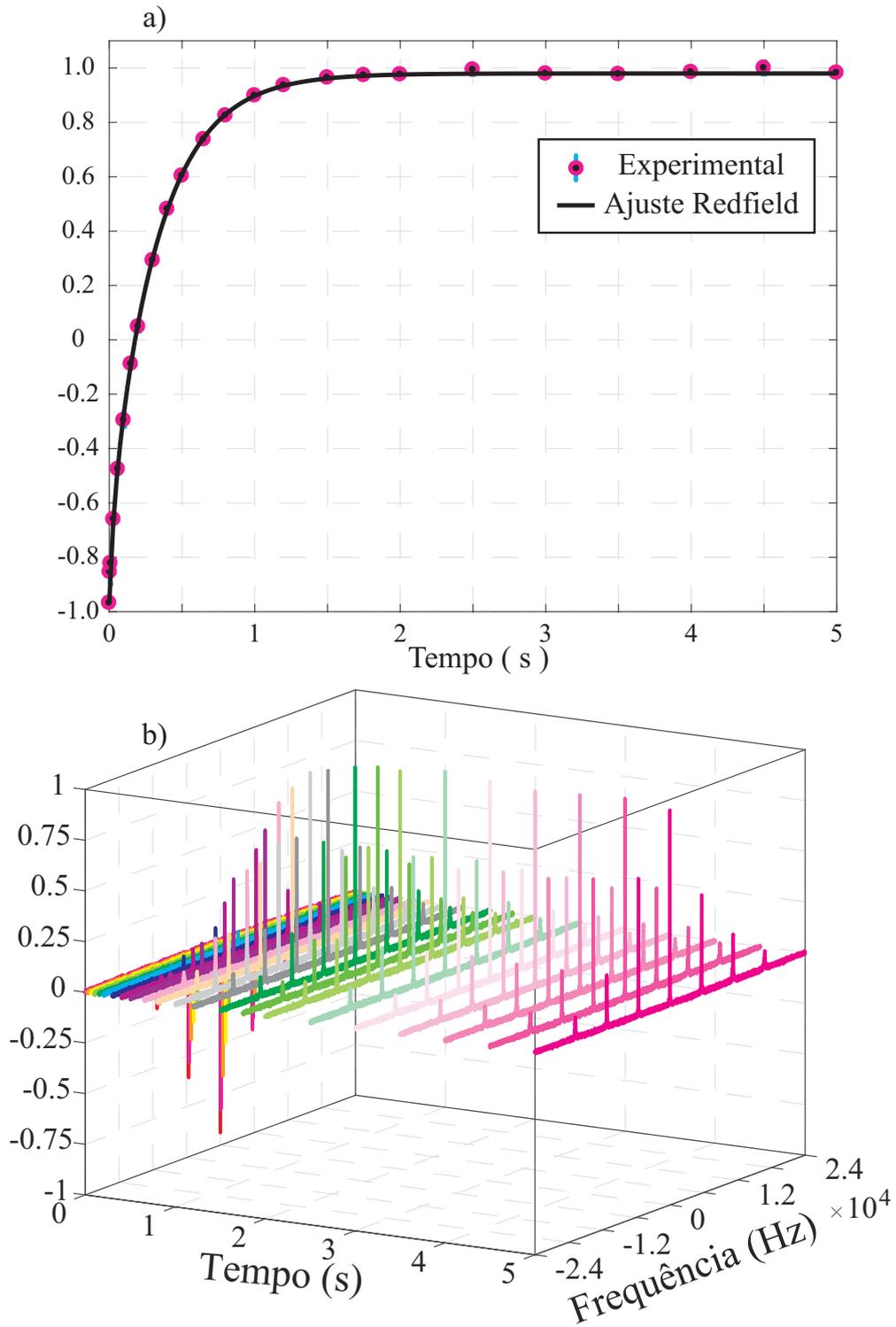


Figura 20 – A figura a) mostra a dinâmica da magnetização longitudinal experimental obtida por meio da sequência de pulso inversão-recuperação. O ajuste de Redfield também é evidenciado. A barra de erro (calculada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos) está representada na cor ciano. Na figura b) os respectivos espectros são apresentados.

Fonte: Elaborada pela autora.

magnetização, tal como as detectadas experimentalmente nas figuras (19-20).

Portanto, com o intuito de modelar a dinâmica das magnetizações, foi necessário encon-

trar os valores de alguns parâmetros teóricos e das densidades espectrais, \mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 e \mathcal{J}_2 . Com esse propósito, adaptou-se o algoritmo Simplex Nelder-Mead para estimar valores apropriados que representam a dinâmica de relaxação.

Desse modo, ajustaram-se as expressões matemáticas dos valores médios das magnetizações transversal e longitudinal. Isso porque os dados experimentais estão apresentados numa escala vertical arbitrária normalizada entre 0 e 1 para a magnetização transversal, e entre -1 e 1 para a magnetização longitudinal como é mostrado nas Figs.(19) e (20), respectivamente.

De acordo com o que foi dito acima, denota-se a magnetização transversal para fins numéricos por, $M_x(t) = A_1^x \langle \mathbf{I}_x \rangle$, e a escreve como se segue

$$M_x(t) = A_1^x \left(I_a^x \tilde{\rho}_a(t) + I_b^x \tilde{\rho}_b(t) + I_c^x \tilde{\rho}_c(t) + I_d^x \tilde{\rho}_d(t) + I_e^x \tilde{\rho}_e(t) + I_f^x \tilde{\rho}_f(t) + I_g^x \tilde{\rho}_g(t) \right). \quad (6.89)$$

Além disso, a expressão de $M_x(t)$ pode ser resumida na seguinte base de funções exponenciais

$$M_x(t) = A_1^x \left(\sum_{k=a}^g A_k^x \exp[-t/T_k^x] \right), \quad (6.90)$$

onde os coeficientes que ponderam cada exponencial são definidos como $A_k^x = I_k^x \tilde{\rho}_k(t_0)$. Do mesmo modo, os tempos característicos obedecem a definição do inverso das taxas de relaxação transversal $T_k^x = 1/R_k^{(1)}$.

Similarmente, para fins numéricos, denota-se a magnetização longitudinal por, $M_z(t) = A_1^z \langle \mathbf{I}_z \rangle$, de modo que

$$M_z(t) = A_1^z \left(I_{eq}^z + I_a^z \tilde{\rho}_a(t) + I_b^z \tilde{\rho}_b(t) + I_c^z \tilde{\rho}_c(t) + I_d^z \tilde{\rho}_d(t) + I_e^z \tilde{\rho}_e(t) + I_f^z \tilde{\rho}_f(t) + I_g^z \tilde{\rho}_g(t) + I_h^z \tilde{\rho}_h(t) \right), \quad (6.91)$$

e resumida na seguinte base de funções exponenciais

$$M_z(t) = A_1^z \left(I_{eq}^z + \sum_{k=a}^h A_k^z \exp[-t/T_k^z] \right). \quad (6.92)$$

Os coeficientes que ponderam cada exponencial são $A_k^z = I_k^z \tilde{\rho}_k(t_0)$, enquanto que os tempos característicos são definidos como o inverso das taxas de relaxação longitudinal $T_k^z = 1/R_k^{(0)}$.

Nas expressões matemáticas de $M_x(t)$ e $M_z(t)$, utilizam-se os coeficientes A_1^x e A_1^z para quantificar e/ou ajustar a escala vertical, com o objetivo de comparar o resultado esperado pela teoria com os dados gerados pelo experimento.

Além disso, um segundo parâmetro também foi introduzido para levar em conta o estado preparado. Sendo assim, para monitorar a magnetização transversal, sabe-se que a matriz densidade, que representa o estado inicial, deve ser proporcional à componente x do operador de momento angular, ou seja, $\rho_{\text{exp}}^x(t_0) = A_2^x \rho_{\text{teo}}^x(t_0) = A_2^x \mathbf{I}_x$.

Analogamente, para monitorar a magnetização longitudinal, a matriz densidade que representa o estado inicial deve ser proporcional à componente z do operador de momento angular, logo $\rho_{\text{exp}}^z(t_0) = A_2^z \rho_{\text{teo}}^z(t_0) = A_2^z (-I_z)$.

Para completar a configuração do procedimento numérico são necessários outros três parâmetros, \mathcal{B}_0 , \mathcal{B}_1 , e \mathcal{B}_2 que são proporcionais às densidades espectrais, $\mathcal{B}_0 = C \mathcal{J}_0$, $\mathcal{B}_1 = C \mathcal{J}_1$, e $\mathcal{B}_2 = C \mathcal{J}_2$.

Com essas considerações, codificou-se o método do Simplex de Nelder-Mead, onde as matrizes $\mathcal{J}^{(1)}$ e $\mathcal{J}^{(0)}$ dos superoperadores de Redfield, as Eq.(6.90) e Eq.(6.92) das magnetizações e os dados experimentais foram codificados como funções do Matlab para o respectivo processamento do método. Como resultado do procedimento, foram gerados os valores dos parâmetros e seus desvios padrão, mostrados na Tabela (8).

Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelo Matlab que representam a dinâmica da magnetização transversal e longitudinal experimentais.

Parâmetro	Valor	\pm	Desvio padrão
A_1^z	0,0230	\pm 0,0001	
A_2^z	1,00	\pm 0,01	
A_1^x	0,019	\pm 0,001	
A_2^x	0,99	\pm 0,08	
\mathcal{B}_0 (Hz)	83	\pm 7	
\mathcal{B}_1 (Hz)	3,8	\pm 0,3	
\mathcal{B}_2 (Hz)	0,18	\pm 0,08	

Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio desses valores, as informações que caracterizam a dinâmica de relaxação transversal e longitudinal podem ser resumidas nas Tabelas (9) e (10).

Além disso, determinaram-se as seguintes densidades espectrais $\mathcal{J}_0 = (590 \pm 50) \times 10^{-9}$ s, $\mathcal{J}_1 = (27 \pm 2) \times 10^{-9}$ s e $\mathcal{J}_2 = (1,28 \pm 0,05) \times 10^{-9}$ s. Obteve-se um erro de 18% para os dados das magnetizações transversais e de 0,45% para os dados das magnetizações longitudinais. Os erros foram encontrados no momento de ajustar o modelo teórico (pelo método Simplex de Nelder-Mead) com os dados experimentais, ambos representados pela cor ciano nas Fig.(19-20).

Após uma revisão bibliográfica, pode-se atribuir uma interpretação física para os coeficientes A_2^x e A_2^z com base na discussão feita por Paul Hubbard.⁷² Por exemplo, a Eq.(8) apresentada por Hubbard,⁷² que depende de uma função $\sin \theta$, pode representar o quanto foi eficiente o pulso de preparação do estado inicial da implementação experimental desse trabalho, ou seja, o primeiro pulso na sequência experimental de spin-eco (pulso de $\pi/2$ com fase em x). Dessa forma, olhando o valor de A_2^x da Tabela (8), é possível inferir o valor do ângulo de preparação do estado inicial, onde $\sin \theta = 0,99$, de modo que $\theta = (84 \pm 5)^\circ$.

Similarmente, a Eq.(6) de Hubbard,⁷² que depende de $\cos \theta - 1$, pode representar a

Tabela 9 – Parâmetros e seus desvios padrão que representam a dinâmica da magnetização transversal e que obedecem a Eq.(6.90) como resultado da Teoria de Redfield.

k	A_k	T_k^x (ms)
a	$0,111 \pm 0,009$	$1,15 \pm 0,08$
b	$0,203 \pm 0,006$	49 ± 2
c	$0,292 \pm 0,009$	$2,3 \pm 0,2$
d	$0,481 \pm 0,009$	$7,7 \pm 0,5$
e	$0,0000$	$1,15 \pm 0,08$
f	$0,0000$	$2,3 \pm 0,2$
g	$-0,000$	$7,3 \pm 0,4$

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10 – Parâmetros e seus desvios padrão que representam a dinâmica da magnetização longitudinal e que obedecem a Eq.(6.92) como resultado da Teoria de Redfield.

k	A_k	T_k^z (ms)
a	$-0,0670 \pm 0,0001$	$11,5 \pm 0,7$
b	$-0,223 \pm 0,013$	38 ± 2
c	$-1,672 \pm 0,008$	310 ± 10
d	$-0,00260 \pm 0,00004$	$4,6 \pm 0,3$
e	$0,0000$	$4,6 \pm 0,3$
f	$0,0000$	$11,2 \pm 0,7$
g	$0,0000$	37 ± 2
h	$0,0000$	<i>inf</i>

Fonte: Elaborada pela autora.

eficiência do primeiro pulso na sequência de inversão-recuperação (pulso de π com fase em x) da implementação experimental desse trabalho. Sendo assim, o valor de A_2^z da Tabela (8) é relacionado como $\cos \theta - 1 = -2A_2^z$, de modo que $\theta = (180 \pm 10)^\circ$.

Há três argumentos de porquê representar nessa tese a magnetização transversal e longitudinal como uma superposição de exponenciais. O primeiro argumento é baseado na condição imposta por Paul Hubbard⁷² e Liat Tsoref *et al.*⁹⁶ na qual os observáveis transversais e longitudinais devem relaxar de forma multiexponencial. Hubbard, via Teoria de Redfield[§], em 1970, deduziu de que num sistema com spin I , os observáveis devem relaxar com $2I$ exponenciais quando I é um inteiro positivo e com $I + 1/2$ exponenciais quando I é um número ímpar semi-inteiro. Tsoref *et al.*, em 1996, via teoria de perturbação e aplicando propriedades de comutação dos tensores irredutíveis, afirmou que para um sistema com spin $I = 7/2$ são necessárias 4 exponenciais para descrever a relaxação transversal e longitudinal.

§ Paul Hubbard estudou sistemas de spin $I = 1$ e $I = 3/2$. Até o presente momento, essa tese é o primeiro trabalho que apresenta a Teoria de Redfield em sistemas de spin $I = 7/2$ com soluções analíticas e numéricas e implementação experimental.

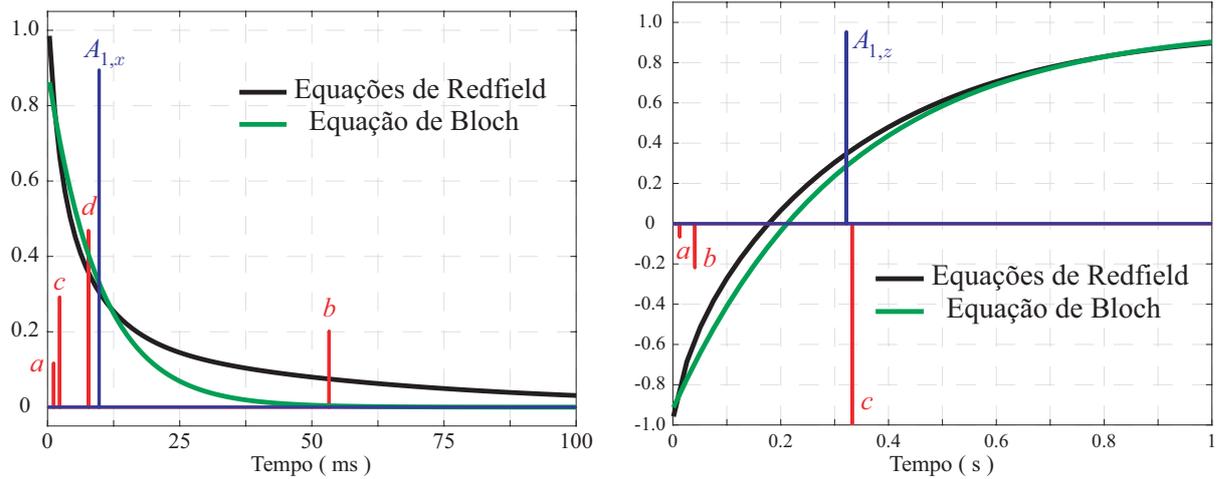


Figura 21 – À esquerda (direita) têm-se as curvas de magnetização transversal (longitudinal) geradas via equações de Redfield (linha contínua preta) e via equação de Bloch (linha contínua verde). Além disso, as linhas verticais vermelhas e azuis ao longo do eixo temporal representam quais componentes contribuem para o modelo teórico de relaxação via as equações de Redfield e Bloch, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

Desse modo, analisando a magnetização transversal denotada pela Eq.(6.90), os dados resumidos na Tabela (9) e os valores dos coeficientes A_k não nulos, pode-se afirmar de que o decaimento da magnetização transversal depende de quatro exponenciais. Para o caso da magnetização longitudinal, verificando a Eq.(6.92) e os dados da Tabela (10), a dinâmica multiexponencial também depende de quatro contribuições. Em suma, a previsão de Hubbard e Tsoref *et al.* é satisfeita.

O segundo argumento é para poder visualizar graficamente a posição de cada componente temporal ao longo do eixo do tempo e quanto cada componente contribui para a dinâmica de relaxação (vide Fig.(21)). As linhas verticais na cor vermelha podem ser identificadas com as letras correspondentes aos subíndices de cada coeficiente A_k das Tabelas (9-10), que efetivamente contribuem para a dinâmica de magnetização.

O terceiro argumento é que utilizou-se o modelo de Bloch para monitorar a dinâmica de relaxação via funções monoexponenciais e as comparou com o modelo multiexponencial da Teoria de Redfield. Sendo assim, no modelo de Bloch, a magnetização transversal e longitudinal são representadas pelas seguintes equações

$$\mathcal{M}_x(t) = A_{1,x} \exp[-t/T_2], \quad (6.93)$$

$$\mathcal{M}_z(t) = A_{0,z} + A_{1,z} (1 - 2 \exp[-t/T_1]). \quad (6.94)$$

Os parâmetros encontrados experimentalmente são resumidos nas Tabelas (11) e (12), respectivamente.

Das Tabelas (9) e (11), percebe-se de que o tempo T_d^x da Teoria de Redfield se aproxima com o tempo T_2 , o qual governa o decaimento da magnetização transversal da teoria de Bloch,

Tabela 11 – Parâmetros que representam a dinâmica da magnetização transversal e que obedecem a Eq.(6.93) como resultado do modelo de Bloch para relaxação.

$A_{0,x}$	$A_{1,x}$	T_2 (ms)
–	$0,89450 \pm 0,00002$	$9,7532 \pm 0,0005$

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 – Parâmetros que representam a dinâmica da magnetização longitudinal e que obedecem a Eq.(6.94) como resultado do modelo de Bloch para relaxação.

$A_{0,z}$	$A_{1,z}$	T_1 (ms)
$0,04920 \pm 0,00002$	$0,92450 \pm 0,00002$	$293,02 \pm 0,03$

Fonte: Elaborada pela autora.

$\frac{|7,7-9,7532|}{9,7532} \approx 0,2128$, implicando numa diferença de 21,28%.

Similarmente, nota-se das Tabelas (10) e (12) que o tempo T_c^z da Teoria de Redfield se aproxima com o tempo T_1 , o qual governa o decaimento da magnetização longitudinal da teoria de Bloch. A modo de comparação, aplica-se a definição $\frac{|310-293,02|}{293,02} \approx 0,0590$, o que corresponde com uma diferença de 5,90%.

Além disso, por meio desses valores característicos, conclui-se de que embora na Teoria de Redfield a relaxação das componentes da magnetização sejam descritas de forma multi-exponencial, o modelo de Bloch está inserido e preservado dentro do modelo de Redfield. A discrepância entre ambos os modelos é de $\frac{21,28\%+5,90\%}{2} = 13,59\%$.

Finalmente, comparou-se as taxas de relaxação geradas pelo procedimento apresentado nessa tese com os resultados discutidos no apêndice do trabalho de Tsoref *et al.* e pode-se afirmar de que reproduziram todos eles.

Dentro de um contexto espectroscópico, onde se está interessado nas energias características do sistema e no fenômeno de relaxação, tem-se como resultado dessa tese a utilização de menos parâmetros durante o procedimento de ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico.

Por exemplo, para utilizar o modelo de Tsoref *et al.* são necessários os três parâmetros das densidades espectrais (\mathcal{B}_0 , \mathcal{B}_1 e \mathcal{B}_2), quatro coeficientes para cada exponencial da dinâmica de relaxação transversal e quatro coeficientes para cada exponencial da dinâmica de relaxação longitudinal, sendo um total de 11 parâmetros. Em contrapartida, no modelo introduzido nessa tese utilizam-se 7 parâmetros de ajuste (A_1^x , A_1^z , A_2^x , A_2^z , \mathcal{B}_0 , \mathcal{B}_1 , \mathcal{B}_2), tornando assim o procedimento de ajuste mais eficiente.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Essa tese abordou aspectos teóricos e experimentais dedicados à Informação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear, empregando-se núcleos quadrupolares com spins $I = 3/2$ e $I = 7/2$. Espera-se que os futuros computadores quânticos em estado sólido possam tirar vantagem das propriedades estudadas nessa tese.

Apresentou-se o formalismo matemático necessário para a geração de estados gato de Schrödinger, proposto teoricamente por Agarwal *et.al.* Além disso, mostrou-se que para outros sistemas físicos, incluindo um sistema quadrupolar, Hamiltonianos efetivos podem ser encontrados e são equivalentes ao Hamiltoniano efetivo de Agarwal *et.al.*

Dentro desse contexto, concluiu-se de que superposições de estados pseudo-coerentes de spin nuclear podem ser geradas na condição de fora da e na ressonância, para um sistema quadrupolar. Os estados gato de Schrödinger de spins nucleares são gerados somente nos instantes de tempo $t = \frac{n}{2f_Q}$, onde f_Q é a frequência de acoplamento quadrupolar e $n = 1, 3, 5, \dots$

Portanto, implementou-se um estado gato de Schrödinger de spin nuclear na ressonância e fora da ressonância. Por meio da Tomografia de Estado Quântico, obtiveram-se valores de fidelidades acima de 0,96. Como consequência, as funções de distribuição de quasiprobabilidade de Wigner foram calculadas a partir de dados experimentais, apresentando regiões com valores negativos e demonstrando que havia correlação quântica entre a superposição de estados quânticos, tal como a teoria previa.

Na segunda parte da tese, foi descrito o desenvolvimento matemático associado à relaxação magnética nuclear através da Teoria de Redfield para spin $I = 7/2$. Como resultado, determinaram-se soluções analíticas e numéricas para todos os elementos da matriz densidade. Além disso, através de dois experimentos de Relaxação Magnética Nuclear, spin-eco e inversão-recuperação, as dinâmicas das magnetizações transversais e longitudinais foram obtidas. Por meio dessas dinâmicas pôde-se determinar as densidades espectrais.

Dos resultados obtidos, nota-se de que as densidades espectrais calculadas satisfazem a relação $\mathcal{J}_0 \gg \mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_2$. Essas densidades espectrais foram determinadas sem a necessidade de aplicar o procedimento de Tomografia de Estado Quântico, o que é um ponto totalmente novo e relevante dessa tese.

7.1 Perspectivas

A seguir apresentam-se algumas perspectivas de trabalhos e tópicos a serem trabalhados

- Implementar o estado gato de Schrödinger na molécula de Cs-PFO e analisar a dinâmica da relaxação via as soluções analíticas e numéricas obtidas. Em outras palavras, combinar

a primeira e segunda parte dessa tese, para observar como o estado gato perde suas coerências.

- De acordo com os valores das densidades espectrais obtidas, inferir um modelo de relaxação e uma interpretação física para a molécula de Cs-PFO. Por exemplo, tentar identificar os tipos de movimentos da molécula, o que contribue para a perda de coerência dos estados quânticos do sistema e seus tempos de correlação.
- Vincular o formalismo da equação de Redfield com outras grandezas físicas, tal como calor e trabalho da Termodinâmica Quântica. Equações mestras e de movimento de outros sistemas físicos, aplicadas em contextos diferentes, podem ser equivalentes as equações de Redfield. Portanto, as soluções das equações obtidas nessa tese podem ter futuras aplicações.
- Estudar a relaxação de outros sistemas quadrupolares. Pretende-se abordar mais estudos com núcleos quadrupolares para que esses possam ser aplicados em outras áreas, tal como em Química.

REFERÊNCIAS

- 1 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. **Physical Review**, American Physical Society, v. 69, n. 3-4, p. 127–127, 1946.
- 2 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, American Physical Society, v. 69, n. 1-2, p. 37–38, 1946.
- 3 HOLM, C. Observation of chemical shielding and spin coupling of c^{13} nuclei in various chemical compounds by nuclear magnetic resonance. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 26, n. 3, p. 707–708, 1957.
- 4 EVANS, D. F. The relative signs of fluorine nmr spin coupling constants by double irradiation. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 5, n. 2, p. 183–187, 1962.
- 5 MÄRKEL, G. Phosphor-heterocyclen. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 77, n. 24, p. 1109–1124, 1965.
- 6 OURJOUNTSEV, A. *et al.* Generation of optical ‘schrödinger cats’ from photon number states. **Nature**, v. 448, p. 784–786, 2007.
- 7 LEEK, J. P. Storing quantum information in schrödinger’s cats. science. **Science**, v. 342, n. 6158, p. 568–569, 2013.
- 8 WIGNER, E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. **Physical Review**, v. 40, p. 749–759, 1932.
- 9 MONROE, C. *et al.* A “schrödinger cat” superposition state of an atom. **Science**, v. 272, n. 5265, p. 1131–1136, 1996.
- 10 LEIBFRIED, D. *et al.* Creation of a six-atom ‘schrödinger cat’ state. **Nature**, v. 438, p. 639–642, 2005.
- 11 OURJOUNTSEV, A. *et al.* Generating optical schrödinger kittens for quantum information processing. **Science**, v. 312, n. 5770, p. 83–86, 2006.
- 12 GAO, W. *et al.* Experimental demonstration of a hyper-entangled ten-qubit schrödinger cat state. **Nature**, v. 6, n. 5, p. 331–335, 2010.
- 13 BARREIRO, J. T. *et al.* Generation of hyperentangled photon pairs. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 26, p. 260501, 2005.
- 14 VLASTAKIS, B. *et al.* Deterministically encoding quantum information using 100-photon schrödinger cat states. **Science**, v. 342, n. 6158, p. 607–610, 2013.
- 15 WANG, C. *et al.* A schrödinger cat living in two boxes. **Science**, v. 352, n. 6289, p. 1087–1091, 2016.
- 16 HACKER, B. *et al.* Deterministic creation of entangled atom–light schrödinger-cat states. **Nature**, v. 13, n. 2, p. 110–115, 2019.

- 17 OMRAN, A. *et al.* Generation and manipulation of schrödinger cat states in rydberg atom arrays. **Science**, v. 365, n. 6453, p. 570–574, 2019.
- 18 SONG, C. *et al.* Generation of multicomponent atomic schrödinger cat states of up to 20 qubits. **Science**, v. 365, n. 6453, p. 574–577, 2019.
- 19 AGARWAL, G. S.; PURI, R. R.; SINGH, R. P. Atomic schrödinger cat states. **Physical Review A**, v. 56, n. 3, p. 2249, 1997.
- 20 REDFIELD, A. G. On the theory of relaxation processes. **IBM Journal of Research and Development**, v. 1, p. 19–31, 1957.
- 21 SOARES-PINTO, D. *et al.* Equivalence between redfield-and master-equation approaches for a time-dependent quantum system and coherence control. **Physical Review A**, APS, v. 83, n. 6, p. 062336, 2011.
- 22 ABRAGAM, A.; POUND, R. V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Physical Review**, American Physical Society, v. 92, n. 4, p. 943–962, 1953.
- 23 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. 3th. ed. New York: Springer International, 1992.
- 24 JIRARI, H. Implementation of one-qubit gates using optimal control theory for a dissipative system. **European Physical Journal B**, Springer, v. 94, n. 10, p. 1–14, 2021.
- 25 LIU, J.; SEGAL, D. Coherences and the thermodynamic uncertainty relation: Insights from quantum absorption refrigerators. **Physical Review E**, APS, v. 103, n. 3, p. 032138, 2021.
- 26 ESTRADA, R. A. **Estudo de processos quânticos através da ressonância magnética nuclear em sistemas quadrupolares**. 2008. 212 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.
- 27 MCCONNELL, J. **The theory of nuclear magnetic relaxation in liquids**. Cambridge New York: Cambridge University Press, 1987.
- 28 JACCARD, G.; WIMPERIS, S.; BODENHAUSEN, G. Multiple-quantum nmr spectroscopy of $s = 3/2$ spins in isotropic phase: a new probe for multiexponential relaxation. **Journal of Chemical Physics**, v. 85, n. 11, p. 6282–6293, 1986.
- 29 AUCCAISE, R. *et al.* A study of the relaxation dynamics in a quadrupolar nmr system using quantum state tomography. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 192, n. 1, p. 17 – 26, 2008. ISSN 1090-7807.
- 30 CARVALHO NETO, J. T. de. **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.
- 31 SCHRÖDINGER, E. Der stetige übergang von der mikro-zur makromechanik. **Naturwissenschaften**, v. 14, n. 28, p. 664–666, 1926.
- 32 GLAUBER, R. J. The quantum theory of optical coherence. **Physical Review**, v. 130, n. 6, p. 2529, 1963.
- 33 ESTRADA, R. A. *et al.* Spin coherent states in nmr quadrupolar system: experimental and theoretical applications. **European Physical Journal D**, v. 67, n. 6, p. 1–8, 2013.

-
- 34 CORY, D. G.; FAHMY, A. F.; HAVEL, T. F. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 94, n. 5, p. 1634–1639, 1997.
- 35 GERSHENFELD, N. A.; CHUANG, I. L. Bulk spin-resonance quantum computation. **Science**, v. 275, n. 5298, p. 350–356, 1997.
- 36 FORTUNATO, E. M. *et al.* Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 17, p. 7599–7606, 2002.
- 37 NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- 38 CHUANG, I. L. *et al.* Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 454, n. 1969, p. 447–467, 1998.
- 39 LONG, G. L.; YAN, H. Y.; SUN, Y. Analysis of density matrix reconstruction in nmr quantum computing. **Journal of Optics B**, v. 3, n. 6, p. 376, 2001.
- 40 VARSHALOVICH, D. A.; MOSKALEV, A. N.; KHERSONSKII, V. K. **Quantum theory of angular momentum**. London: World Scientific, 1988.
- 41 ROSE, M. E. **Elementary theory of angular momentum**. New York: Courier Corporation, 1995.
- 42 WIGNER, E. **Group theory: and its application to the quantum mechanics of atomic spectra**. London: Elsevier, 2012. v. 5.
- 43 FRIBERG, S. Lyotropic liquid crystals. **Naturwissenschaften**, v. 64, n. 12, p. 612–618, 1977.
- 44 VIRCHOW, R. Ueber das ausgebreitete vorkommen einer dem nervenmark analogen substanz in den thierischen gewebe. **Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin**, v. 6, n. 4, p. 562–572, 1854.
- 45 REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liquid Crystals**, v. 5, n. 1, p. 7–18, 1989.
- 46 SCALIA, G. Alignment of carbon nanotubes in thermotropic and lyotropic liquid crystals. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 2, p. 333–340, 2010.
- 47 BRUCKNER, J. R. **A first example of a lyotropic smectic C* analog phase: design, properties and chirality effects**. Switzerland: Springer, 2015.
- 48 FIGUEIREDO NETO, A. M.; SALINAS, S. R. **The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties**. New York: OUP Oxford, 2005. v. 62.
- 49 QUIST, P.; HALLE, B.; FURÓ, I. Nuclear spin relaxation in a hexagonal lyotropic liquid crystal. **Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 9, p. 6945–6961, 1991.
- 50 QUIST, P.; HALLE, B.; FURÓ, I. Micelle size and order in lyotropic nematic phases from nuclear spin relaxation. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 5, p. 3875–3891, 1992.

- 51 BODEN, N.; JOLLEY, K. W.; SMITH, M. H. Phase diagram of the cesium pentadecafluorooctanoate (cspfo)/water system as determined by cesium-133 nmr: Comparison with the (cspfo)/d₂o system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 29, p. 7678–7690, 1993.
- 52 HENNEL, J. W.; KLINOWSKI, J. Magic-angle spinning: a historical perspective. **Topics in Current Chemistry**, v. 246, p. 1–14, 2005.
- 53 SAUPE, A.; ENGLERT, G. High-resolution nuclear magnetic resonance spectra of orientated molecules. **Physical Review Letters**, v. 11, n. 10, p. 462–464, 1963.
- 54 HENRIKSSON, U.; KLASON, T. Lyotropic liquid crystal with a tetrahedral orientation pattern in a magnetic field. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 20, p. 3802–3804, 1983.
- 55 FORREST, B. J.; REEVES, L. W. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. **Chemical Reviews**, v. 81, n. 1, p. 1–14, 1981.
- 56 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1988.
- 57 ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetism**. Oxford: Oxford Science Publications, 1994.
- 58 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580–594, 1950.
- 59 SCULLY, M. O.; ZUBAIRY, M. S. **Quantum optics**. United Kingdom: American Association of Physics Teachers, 1999.
- 60 TARA, K.; AGARWAL, G. S.; CHATURVEDI, S. Production of schrödinger macroscopic quantum-superposition states in a kerr medium. **Physical Review A**, v. 47, n. 6, p. 5024, 1993.
- 61 SAJEEV, J.; QUANG, T. Localization of superradiance near a photonic band gap. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 17, p. 3419, 1995.
- 62 KLIMOV, A. B. *et al.* Master equations for effective hamiltonians. **Journal of Optics B**, v. 5, n. 1, p. 34, 2002.
- 63 KLIMOV, A. B.; SAAVEDRA, C. The dicke model dynamics in a high detuning limit. **Physics Letters A**, v. 247, n. 1-2, p. 14–20, 1998.
- 64 WESENBERG, J. H. *et al.* Quantum computing with an electron spin ensemble. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 7, p. 070502, 2009.
- 65 PRADO, F. O. *et al.* Atom-mediated effective interactions between modes of a bimodal cavity. **Physical Review A**, v. 84, n. 5, p. 053839, 2011.
- 66 JAMES, D. F. V. Quantum computation with hot and cold ions: an assessment of proposed schemes. **Fortschritte der Physik**, v. 48, n. 9-11, p. 823–837, 2000.
- 67 KOCZOR, B.; ZEIER, R.; GLASER, S. J. Continuous phase-space representations for finite-dimensional quantum states and their tomography. **Physical Review A**, v. 101, n. 2, p. 022318, 2020.
- 68 WEINBUB, J.; FERRY, D. K. Recent advances in wigner function approaches. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 4, p. 041104, 2018.

-
- 69 KITAGAWA, M.; UEDA, M. Squeezed spin states. **Physical Review A**, v. 47, n. 6, p. 5138, 1993.
- 70 BENEDICT, M. G.; CZIRJÁK, A. Wigner functions, squeezing properties, and slow decoherence of a mesoscopic superposition of two-level atoms. **Physical Review A**, v. 60, n. 5, p. 4034, 1999.
- 71 POPLÉ, J. A. The effect of quadrupole relaxation on nuclear magnetic resonance multiplets. **Molecular Physics**, v. 1, n. 2, p. 168–174, 1958.
- 72 HUBBARD, P. S. Nonexponential nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 985–987, 1970.
- 73 MCCONNELL, J. Nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions in non-spherical molecules. **Physica A**, v. 117, n. 1, p. 251–264, 1983.
- 74 SUTER, A. *et al.* Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static zeeman hamiltonian. **Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 10, n. 26, p. 5977–5994, 1998.
- 75 FURÓ, I.; HALLE, B.; WONG, T. C. Spin relaxation of $I > 1$ nuclei in anisotropic systems. Two dimensional quadrupolar echo Fourier spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 9, p. 5382–5397, 1988.
- 76 ELIAV, U.; BARAM, A.; NAVON, G. Nuclear magnetic resonance line shapes of exchanging spin $3/2$ nuclei. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 9, p. 5584–5588, 1988.
- 77 ELIAV, U.; NAVON, G. Nuclear magnetic resonance line shapes of double and triple quantum coherences of spin $3/2$ nuclei. **Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 95, n. 10, p. 7114–7118, 1991.
- 78 ELIAV, U.; NAVON, G. Measurement of dipolar interaction of quadrupolar nuclei in solution using multiple quantum NMR spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, Academic Press Inc., v. 123, n. 1, p. 32–48, 1996.
- 79 ELIAV, U.; NAVON, G. Determination of the dipolar interaction of ^{23}Na in solution by triple-quantum relaxation time measurements. **Journal of Magnetic Resonance**, Academic Press Inc., v. 130, n. 1, p. 63–67, 1998.
- 80 ANDREW, E. R.; TUNSTALL, D. P. Spin-lattice relaxation in imperfect cubic crystals and in non-cubic crystals. **Proceedings of the Physical Society**, IOP Publishing, v. 78, n. 1, p. 1–11, 1961.
- 81 NARATH, A. Nuclear spin-lattice relaxation in hexagonal transition metals: Titanium. **Physical Review**, American Physical Society, v. 162, p. 320–332, 1967.
- 82 GORDON, M. I.; HOCH, M. J. R. Quadrupolar spin-lattice relaxation in solids. **Journal of Physics C**, IOP Publishing, v. 11, n. 4, p. 783–795, 1978.
- 83 GORDON, M. I.; HOCH, M. J. R. Quadrupolar relaxation parameters for a spin $7/2$ system. **Journal of Physics C**, IOP Publishing, v. 11, n. 10, p. 2139–2145, 1978.

- 84 MCDOWELL, A. Magnetization-recovery curves for quadrupolar spins. **Journal of Magnetic Resonance, Series A**, v. 113, n. 2, p. 242 – 246, 1995. ISSN 1064-1858.
- 85 SARTHOUR, R. S. *et al.* Relaxation of coherent states in a two-qubit NMR quadrupole system. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 68, n. 2, p. 022311, 2003.
- 86 YESINOWSKI, J. P. Finding the true spin–lattice relaxation time for half-integral nuclei with non-zero quadrupole couplings. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 252, p. 135 – 144, 2015. ISSN 1090-7807.
- 87 KRANENDONK, J. V. Theory of quadrupolar nuclear spin-lattice relaxation. **Physica**, v. 20, n. 7, p. 781 – 800, 1954. ISSN 0031-8914.
- 88 YOSIDA, K.; MORIYA, T. The effects of covalency on the nuclear magnetic resonance in ionic crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 1, p. 33–49, 1956.
- 89 KONDO, J.; YAMASHITA, J. Nuclear quadrupolar relaxation in ionic crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 4, p. 245 – 253, 1959. ISSN 0022-3697.
- 90 KOHELAEV, B. I. Longitudinal relaxation of nuclear spins in a paramagnetic crystal at very low temperatures. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 38, p. 999 – 1000, 1960.
- 91 BECKER, E. D. **High resolution NMR: theory and chemical applications**. London: Elsevier, 1999.
- 92 OSMANOV, M. **Entropy-driven dynamics of open quantum systems**. 2017. 162 p. Tese (Doutorado em Ciências) — ETH Zurich, Ucrânia, 2017.
- 93 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630, 1954.
- 94 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688–691, 1958.
- 95 ANTONIJEVIC, S.; WIMPERIS, S. Refocussing of chemical and paramagnetic shift anisotropies in 2h nmr using the quadrupolar-echo experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 164, n. 2, p. 343–350, 2003.
- 96 TSOREF, L.; ELIAV, U.; NAVON, G. Multiple quantum filtered nuclear magnetic resonance spectroscopy of spin 7/2 nuclei in solution. **Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 104, n. 10, p. 3463–3471, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS

Nesse apêndice são listados os trabalhos publicados pela autora durante o período do doutorado.

1. CONSUELO-LEAL, A.; ARAUJO-FERREIRA, A.G.; VIDOTO, E. L. G; LUCAS-OLIVEIRA, E.; BONAGAMBA, T. J.; AUCCAISE, R. NMR Hamiltonian as an effective Hamiltonian to generate Schrödinger's cat states. **Quantum Information Processing**, v. 21, p. 1-18, 2022.
2. CIUS, D. ; CONSUELO-LEAL, A. ; ARAUJO-FERREIRA, A. G. ; AUCCAISE, R. Mixed states driven by non-Hermitian Hamiltonians of a nuclear spin ensemble. **Physical Review A**, v. 105, p. 022212, 2022.
3. GRIVEL, J.-C. ; CUI, J. ; CONSUELO-LEAL, A. Various effects of aliphatic amino acids on the critical current of the MgB2 superconductor. **Physica C: superconductivity and its applications**, v. 578, p. 1353750, 2020.
4. CONSUELO-LEAL, A.; ARAUJO-FERREIRA, A.G.; LUCAS-OLIVEIRA, E.; BONAGAMBA, T. J.; AUCCAISE, R. Pareto-optimal solution for the quantum battle of the sexes. **Quantum Information Processing**, v.19, p.1-21, 2020.