

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**Tomografia de Estados Quânticos
em Sistemas de Núcleos Quadrupolares com spin 3/2:
Uma Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear
à Computação Quântica.**

FÁBIO AURÉLIO BONK

Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos

2005

Dedico este trabalho à minha esposa Graziela Alves de Souza Bonk pelo apoio, paciência e dedicação imensuráveis, e a meus pais pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Embora seja difícil expressar a minha gratidão a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram na efetivação deste trabalho, deixo aqui os agradecimentos a alguns companheiros:

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pelo incentivo, orientação, pelas infinitas discussões e grande ajuda, indispensável na elaboração deste trabalho e na evolução do meu pensamento científico.

Ao amigo Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, pela orientação, discussões, ajuda, paciência e transferência de conhecimento, fundamentais neste trabalho e na minha vida profissional.

Ao amigo e co-orientador Prof. Dr. Ivan S. de Oliveira, pela orientação, dedicação e discussões, contribuindo para o avanço de meu aprendizado.

Ao amigo Prof. Dr. Roberto Sarthour, pela fundamental ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Alberto Passos Guimarães, pelo apoio inicial no desenvolvimento desta nova linha de pesquisa.

Ao amigo Dr. Antônio Carlos Bloise, pelo trabalho em conjunto e profundas discussões sobre diferentes técnicas de RMN, as quais contribuíram para a minha formação científica.

A Prof^ª. Dra. Elizabeth A. de Oliveira, a Dra. Débora T. Balogh e ao Dr. Gerson L. Mantovani pela ajuda na preparação das amostras líquido cristalinas.

Aos nossos engenheiros e técnicos do grupo de RMN, Edson L.G. Vidoto, Mateus J. Matins, João G. da Silva Filho, Odir A. Canevarallo e José C. Gaziro, sempre presentes nos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Rginaldo de Jesus Napolitano, por suas valiosas contribuições.

A minha irmã Eliana e cunhado Márcio, pela amizade e pelo importante apoio desde minha chegada em São Carlos.

Ao meu irmão André pelo carinho, amizade e exemplos.

Agradecimentos

Ao amigo Rômulo Ferreira Abreu, que me ajudou no difícil momento de mudança de orientador.

Aos amigos do CBPF, Ruben Aucçaise e Juan D. Bulnes, André Gavini e Alexandre Souza com quem dividi muitas experiências.

Aos amigos com quem morei desde que cheguei em São Carlos, Célio A. M. Borges e José Fernando Lima, com os quais grandes divagações sobre a vida e sobre o trabalho sempre existiram. Com certeza este tempo será sempre lembrado com o sorriso da mocidade.

Aos amigos do IFSC: José R. Tozoni, Carlos Alexandre Brasil, Alessandro Sá, João Teles de Carvalho Neto, Leandro Lopes (com quem convivo desde o primeiro dia da graduação), Caio Tambelli, entre tantos outros que me ajudaram na caminhada da vida acadêmica.

Aos amigos de infância e adolescência Luciano Candioto, Daniel R. Castro, Nelson Shiraga Junior, Renato Frigo, com os quais troco idéias e discuto problemas, que não deixam que o pensamento de estagnação e a apatia tome conta de nossos ideais.

A minha prima Dr^a. Rosana Baeninger, pelo apoio e exemplos na busca do caminho acadêmico.

Aos professores do IFSC com quem tive aulas e aprendi lições indispensáveis na vida.

Ao ex-orientador Prof. Dr. José Fabian Schneider, pelo trabalho no início do doutorado.

Ao Instituto de Física de São Carlos que um dia me acolheu, permitindo a continuidade de meus estudos.

À FAPESP por ter patrocinado subsídios para o desenvolvimento deste trabalho.

À CNPq pela bolsa concedida, a qual garantiu minha sobrevivência e apoio científico nestes quatro anos.

Enfim, a todas as pessoas com quem me relaciono, e que de alguma forma contribuem direta ou indiretamente na minha vida, permitindo o aperfeiçoamento o meu modo de agir e entender a natureza.

Sumário

Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas	X
Resumo	XI
Abstract	XII
Introdução	1
Capítulo - 1	3
1 Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear.....	3
1.1 Bits e quantum bits (q-bits).....	4
1.2 Estados puros e estados pseudo-puros.....	5
1.3 Portas lógicas.....	7
1.4 Algoritmos quânticos e aplicações.....	9
Capítulo - 2	13
2 Ressonância Magnética Nuclear.....	13
2.1 O sinal de RMN.....	13
2.2 Fundamentos de RMN.....	15
2.3 O conceito de mistura estatística de estados.....	15
2.3.1 Descrição de um sistema de uma partícula através do operador densidade.....	16
2.3.2 Descrição de uma mistura estatística de estados através do operador densidade.....	19
2.3.3 Populações e coerências.....	20
2.4 Traço parcial.....	22
2.5 A evolução temporal do operador densidade.....	24
2.6 Aplicações do formalismo do operador densidade a RMN.....	25
2.6.1 Sistema em equilíbrio térmico.....	25
2.6.2 Interação Zeeman.....	28
2.6.3 Sistema girante de coordenadas.....	29
2.6.4 Efeitos dos campos de radiofrequência sobre os spins nucleares.....	30

2.6.5	O sinal de RMN sob Interação Zeeman.....	32
2.6.6	Interação quadrupolar elétrica em sistemas de spins nucleares com $I=3/2$	32
2.6.7	Acoplamento escalar magnético entre dois núcleos com spin $1/2$ acoplados.	38
2.7	Descrição da criação de estados pseudo-puros através do operador densidade.	41
2.7.1	Criação de estados pseudo-puros em um sistema de núcleos quadrupolares.	42
Capítulo - 3.....		46
3	O Processo de Tomografia da Matriz Densidade.	46
3.1	A detecção em fase e quadratura e o método CYCLOPS.	47
3.2	O efeito do CYCLOPS nas amplitudes das linhas espectrais de RMN.....	52
3.3	Tomografia da matriz densidade de um sistema de spins $3/2$	55
3.4	Efeitos da interação quadrupolar sobre a evolução de um sistema de spins $3/2$	57
3.5	Estimativa de erros experimentais.....	60
Capítulo - 4.....		63
4	Resultados Experimentais.	63
4.1	Decil e dodecil sulfato de sódio.....	63
4.2	O tempo de coerência dos estados quânticos.....	66
4.3	A calibração dos pulsos de leitura.	66
4.4	A calibração dos pulsos de transição seletiva.....	67
4.5	O estado de equilíbrio térmico.....	68
4.6	Os estados pseudo-puros.	71
4.7	Portas lógicas CNOT.....	75
4.8	Portas lógicas Hadamard.	77
4.8.1	Evolução do vetor de Bloch do q-bit B sob ação de uma porta lógica Hadamard. ...	84
4.8.2	A superposição total de estados: A porta lógica Hadamard completa.	89
4.9	Estados pseudo-emaranhados.....	92
4.10	Oscilações quadrupolares.	95
Capítulo - 5.....		97
5	Conclusão e Perspectivas.	97
5.1	Conclusão.	97
5.2	Perspectivas.	98

Apêndice	101
6 Matrizes Numéricas e Programas.	101
6.1 Matrizes numéricas simuladas e tomografadas.	101
6.1.1 Estados pseudo-puros	101
6.1.2 Estados superpostos após a aplicação das portas Hadamard no q-bit A.	102
6.1.3 Estados superpostos após a aplicação das portas Hadamard no q-bit B.....	103
6.1.4 Superposição total de estados (S).....	104
6.1.5 Estados superpostos pseudo-emaranhados	104
6.2 Um programa que simula a matriz densidade e os seus espectros de tomografia.	105
Referências Bibliográficas	113

Índice de Figuras

Figura - 1.1: População dos níveis de energia de um estado pseudo-puro para o caso de um sistema de 4 níveis de energia. O <i>background</i> representa a polulação dos níveis de energia em completa mistura estatística de estados. $\Delta\rho$ representa a distribuição de população de desvio, que efetivamente contribuirá para o sinal de RMN.	7
Figura - 2.1: Níveis de energia da Hamiltoniana Zeeman e quadrupolar para um spin com $I=3/2$, e seus respectivos q-bits associados	34
Figura - 2.2: Espectro do ^{23}Na no cristal líquido decil sulfato de sódio. Este espectro corresponde à equação (2.78), a qual está associado a Hamiltoniana (2.76) após um pulso de RF que promove transições entre todos os níveis de energia.....	35
Figura - 2.3: Níveis de energia associados a um sistema de spins $1/2$ com acoplamento J. As linhas tracejadas representam as transições permitidas.....	39
Figura - 2.4: Espectro de equilíbrio de um sistema de dois spins A e B.....	41
Figura - 3.1: Exemplo simplificado de um espectrômetro de RMN e da detecção em fase e quadratura.	48
Figura - 3.2: Exemplo de detecção em fase e quadratura. a) Parte real da transformada de Fourier do $\cos(\Delta\omega t)$ na equação-1. b) Parte imaginária da transformada de Fourier do $\sin(\Delta\omega t)$. c) Soma dos sinais adquiridos em fase e quadratura.	49
Figura - 4.1: Fase lamelar de uma amostra líquido cristalina.	64
Figura - 4.2: a) Lamelas desordenadas sem a presença do campo magnético estático. b) Lamelas ordenadas na presença de um campo manético estático B_0	64
Figura - 4.3: Padrões dos cristais líquidos observados entre polarizadores cruzados.....	65
Figura - 4.4: Amplitudes experimentais das transições central e satélites após a aplicação da seqüência de pulsos de calibração do tempo de aplicação dos pulsos de transição seletiva. Os pontos são os resultados experimentais e as linhas são os ajustes a partir da equação (3.23).....	67
Figura - 4.5: Visão geral dos quatorze passos da tomografia da matriz densidade.....	69
Figura - 4.6: Simulação dos espectros após cada um dos passos da tomografia do estado de equilíbrio térmico e a tomografia da matriz densidade a partir do conjunto de espectros	

simulados. Cada um dos espectros está associado à tomografia do elemento indicado sobre o espectro. Esta ordem será mantida para todos os outros espectros apresentados.	70
Figura - 4.7: Espectros experimentais após cada um dos passos da tomografia do estado de equilíbrio térmico e a tomografia da matriz densidade a partir deste conjunto de espectros experimentais. Cada um dos espectros está associado à tomografia do elemento indicado sobre o espectro.....	71
Figura - 4.8: Simulação dos espectros após cada um dos passos da tomografia do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ e a sua tomografia a partir dos espectros simulados.	72
Figura - 4.9: Acima são apresentados os espectros experimentais após cada etapa do processo de tomografia do estado $ 00\rangle$. Abaixo são apresentadas as partes reais e imaginárias da matriz densidade de desvio correspondente a este estado.....	73
Figura - 4.10: Conjunto dos estados pseudo-puros tomografados: a) $ 00\rangle$, b) $ 01\rangle$, c) $ 10\rangle$ e d) $ 11\rangle$ criados com as seqüências de pulsos apresentadas na equação (2.102). Os sinais negativos na frente de $\Delta\rho_{ 10\rangle}$ e $\Delta\rho_{ 11\rangle}$ significam que estes estados possuem um nível de energia com decréscimo de população em relação aos demais	75
Figura - 4.11: Implementação experimental da porta lógica <i>CNOT</i> e suas respectivas matrizes densidades tomografadas. A parte imaginária não é apresentada, pois tem valores próximos de zero, como apresentado no apêndice.....	76
Figura - 4.12: Simulação dos espectros usados na tomografia do estado da porta lógica Hadamard atuando no q-bit <i>A</i> do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ e a tomografia a partir dos espectros simulados.	79
Figura - 4.13: Espectros experimentais obtidos após cada passo da tomografia da porta lógica Hadamard atuando no q-bit <i>A</i> do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ e sua tomografia a partir do conjunto de espectros experimentais.	80
Figura - 4.14: Implementação experimental das portas lógicas Hadamard a um q-bit no q-bit <i>A</i> do estado $ AB\rangle$. a) $HD_A 00\rangle = 00\rangle + 10\rangle$; b) $HD_A 01\rangle = 01\rangle + 11\rangle$; c) $HD_B 10\rangle = 10\rangle - 11\rangle$ e d) $HD_B 11\rangle = 01\rangle - 11\rangle$. Os espectros a) e d) têm a mesma	

forma apesar de serem relativos a estados diferentes, e o mesmo acontece com os espectros das figuras b) e c).....	81
Figura - 4.15: Simulação dos espectros usados na tomografia do estado da porta lógica Hadamard atuando no q-bit B do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ e a tomografia a partir dos dados simulados.....	82
Figura - 4.16: Implementação experimental da porta lógica Hadamard atuando no q-bit B do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ e a matriz densidade tomografada a partir dos espectros experimentais.....	83
Figura - 4.17: Implementação experimental das portas lógicas Hadamard a um q-bit B . Mais uma vez a fase relativa entre diferentes estados não se manifesta nos espectros de RMN.	84
Figura - 4.18: Representação geométrica de um q-bit na esfera de Bloch.....	85
Figura - 4.19: Forma dos pulsos aplicados para se observar a evolução para da porta lógica HD no q-bit B . A tomografia é feita após a aplicação de cada parcela do pulso, que é aplicado com diferentes potências.....	87
Figura - 4.20: Evolução temporal do vetor de Bloch dos q-bits a) A e b) B , durante a seqüência de pulsos que implementa a porta lógica HD no qubit B sobre o estado $ 00\rangle$ de acordo com a Tabela 4.4. As linhas com pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas a simulação. A seta indica o início da aplicação da porta HD no q-bit B sobre o estado $ 00\rangle$ e os números indicam o final da aplicação de cada pulso.	88
Figura - 4.21: Simulação dos espectros da superposição total de estados a partir do estado pseudo-puro $ 00\rangle$	91
Figura - 4.22: . Espectros experimentais da atuação da porta lógica HD a dois q-bits no estado pseudo-puro $ 00\rangle$	92
Figura - 4.23: Tomografia do estado pseudo-emaranhado $\frac{ 00\rangle + 01\rangle}{\sqrt{2}}$ e do estado $\frac{ 00\rangle - 01\rangle}{\sqrt{2}}$	94

Figura - 4.24: Tomografia do pseudo estado emaranhado $\frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$ 95

Figura - 4.25: Oscilações quadrupolares das coerências de primeira ordem após um pulso de $\pi/2$ de $16\mu\text{s}$. A linha tracejada é o ajuste teórico e os pontos são resultados experimentais. A frequência de oscilação quadrupolar observada experimentalmente corresponde à de 6kHz, para o composto líquido-cristalino decil sulfato de sódio..... 96

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Tabela verdade da porta *NAND*. 8

Tabela 1.2: Tabela verdade das portas lógicas quânticas *CNOT_A* e *CNOT_B*. 8

Tabela 1.3: Alguns exemplos de aplicação da porta lógica Hadamard..... 9

Tabela 1.4: Comparação do tempo estimado de fatoração de números primos, de acordo com o número de algarismos, utilizando-se a computação clássica e a computação quântica..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 3.1: Roteamento dos dados do sinal adquirido pelo espectrômetro. 50

Tabela 3.2: Equivalência de operadores da magnetização transversal com o roteamento de fases do receptor do espectrômetro. 51

Tabela 4.1: Composição das amostras líquido cristalinas decil/dodecil sulfato de sódio... 63

Tabela 4.2: Seqüência de pulsos para a criação da porta lógica *CNOT* e seus efeitos sobre os estados $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle$ e $|11\rangle$ 76

Tabela 4.3: Seqüência de pulsos que implementa as portas lógicas *HD_A* a um q-bit..... 77

Tabela 4.4: Seqüência de pulsos que implementa as portas lógicas *HD* no q-bit B..... 78

Tabela 4.5: Seqüência de pulsos para os pseudo estados emaranhados $\psi^\pm = \frac{|10\rangle \pm |01\rangle}{\sqrt{2}}$ e $\phi^+ = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$ 94

Resumo

Nos últimos anos a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem se apresentando como uma das principais técnicas que possibilitam a realização física de portas lógicas reversíveis e algoritmos quânticos. Do ponto de vista da computação quântica, um dos assuntos de maior relevância é a determinação completa da matriz densidade do sistema físico no qual a implementação experimental está sendo feita. Este método é chamado de tomografia de estados quânticos. Em sistemas de spins com $I=1/2$ acoplados, a tomografia da matriz densidade já é bem estabelecida.^[1] No caso de núcleos quadrupolares ($I>1/2$) este problema ainda está em aberto e um método geral e funcional ainda não foi proposto. Neste trabalho é apresentado um método de executar a tomografia em sistemas de núcleos quadrupolares com $I=3/2$. É demonstrado que aplicando um apropriado ciclo de fases dos pulsos de leitura do sinal de RMN, as intensidades das linhas dependem somente dos elementos da diagonal da matriz densidade do sistema, sendo possível determiná-los. Então são propostas seqüências de pulsos seletivos com diferentes fases que trazem elementos fora da diagonal para a diagonal, sendo possível determiná-los. Os experimentos foram feitos em uma amostra líquido-cristalina, onde o núcleo observado foi o ^{23}Na , e os resultados experimentais são apresentados.

Abstract

In the last years, the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) was presented as the main technique which became possible the physical realization of reversible logical gates and quantum algorithms. From the quantum computing point of view, one of the most important issues is the complete determination of the density matrix of the system which the experimental implementation is being made. This method is called of density matrix tomography. In systems with spins $I=1/2$ coupled this methodology is well established.^[1] In the case of quadrupolar nuclei ($I>1/2$) this problem is not completed, and a general and functional theory is not propose yet. In this work a methodology to execute the quantum state tomography in quadrupolar nuclei with $I=3/2$ is presented. It is demonstrated that applying a correct phase cycling in the read out pulses of the NMR signal, the intensity of the NMR spectra depends only of the diagonal elements of the system density matrix being possible to determine each one. Then it is proposed a pulse sequence that brings the off-diagonal elements to the main diagonal being possible determine them. The experiments were made in liquid crystal sample observing the ^{23}Na nuclei, and the experimental results are presented.

Introdução

Com o rápido avanço da tecnologia e da miniaturização do transistor, que é o componente básico dos computadores atuais, o poder computacional tem crescido com uma taxa exponencial. Quanto menor o transistor se torna, mais desses elementos podem ser colocados em um único “*microchip*” (conjunto de transistores), mantendo-se as mesmas dimensões. A Lei de Moore^[2] prevê que a cada 18 meses a quantidade de transistores contidos numa lâmina de silício dobra. Entretanto, este processo de miniaturização está próximo de atingir um limite físico imposto pela natureza. Este limite físico é a porta de entrada para o mundo subatômico. Se o transistor for diminuído até a escala de dezenas de nanômetros, ele deixará de ser um objeto regido pelas leis da mecânica clássica. Seu comportamento só poderá ser explicado e previsto através da mecânica quântica. Este é um dos grandes desafios dos cientistas neste início de século. Será possível então “re-inventar” o computador? Quais serão os componentes físicos de um computador baseado em uma nova tecnologia? A luz, a molécula, o átomo?

A partir destas indagações, nos últimos anos uma nova tecnologia começou a se desenvolver, a chamada Computação Quântica (CQ), que vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores no mundo todo. Poucos assuntos na física contemporânea despertaram tanto interesse e curiosidade quanto a Computação Quântica. A revolução tecnológica promovida pelos computadores nas últimas décadas está no centro deste interesse. A junção de algo que foi tão revolucionário, a computação, e uma das teorias mais poderosas da física, a mecânica quântica, sugere que uma tecnologia que se baseie nestes dois pilares do mundo moderno seja capaz de conduzir a mais uma revolução nas próximas décadas. De fato, é provável que em pouco tempo teremos um computador quântico operacional e a computação quântica se torne popular.

Desde as primeiras idéias sobre computação quântica, vários experimentos demonstrando a implementação de chaves lógicas e algoritmos quânticos foram executados, e uma das técnicas usadas na implementação destes algoritmos tem sido a Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Nesta tese, serão apresentados desde os fundamentos da RMN até sua aplicação na elaboração e demonstração de estados pseudo-puros e portas lógicas quânticas, que são fundamentais na implementação de algoritmos quânticos^[3,4] capazes de solucionar

problemas de alta complexidade computacional, ou seja, problemas que demorariam muito tempo para serem resolvidos pelos computadores atuais.

No capítulo 1, é feita uma análise da CQ via RMN, sendo posteriormente apresentadas qualitativamente as principais idéias que impulsionam o desenvolvimento desta nova área de pesquisa. No capítulo 2, são apresentados os fundamentos matemáticos da RMN a partir do formalismo da teoria da matriz densidade e algumas aplicações são discutidas. Neste mesmo capítulo, ainda é descrito como os estados pseudo-puros são criados e porque eles se comportam como estados puros. No capítulo 3, é apresentado um embasamento do método de leitura dos estados coerentes gerados pela RMN. A partir daí, é proposto um novo método de reconstrução da matriz densidade a partir de dados experimentais, chamado de tomografia de estados quânticos, para um sistema de núcleos quadrupolares com $I=3/2$. A amostra utilizada foi um composto líquido-cristalino, observando-se o ^{23}Na . No capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais da implementação deste método. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas de novos avanços na linha de pesquisa de CQ via RMN. No apêndice, são apresentadas as matrizes tomografadas numericamente, ao invés do diagrama em blocos como no decorrer desta tese. Além disso, é apresentado um programa que calcula o espectro e a matriz densidade de um estado pseudo-puro, apresentando sua matriz densidade e os 16 espectros que contém as amplitudes necessárias para a reconstrução da matriz densidade do estado pseudo-puro em questão.

Capítulo - 1

1 **Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear.**

O fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear foi descoberto há cerca de 50 anos e se transformou em uma das técnicas espectroscópicas mais usadas e poderosas na caracterização de substâncias químicas, na determinação de estruturas e dinâmica molecular de sólidos, na determinação de propriedades de líquidos e gases, no estudo de moléculas biológicas, na medicina possibilitando gerar imagens do corpo humano e determinação de doenças. Este vasto campo de abrangência foi alcançado devido a diversos fatores como, por exemplo, o avanço da eletrônica que possibilitou a construção de espectrômetros mais adequados, o trabalho de muitos cientistas no desenvolvimento de diferentes formas de manipulação dos spins nucleares, e acima de tudo, o baixo custo e fácil manuseio dos espectrômetros em comparação com aparatos experimentais de outras técnicas. Como consequência destas múltiplas aplicações, a RMN vem se desenvolvendo continuamente desde o seu descobrimento.

Mas por que a RMN tornou-se uma candidata às implementações práticas sugeridas pela computação quântica? Quais são as ferramentas que a RMN oferece para que algoritmos baseados em previsões da física quântica sejam implementados através desta técnica?

Para responder estas perguntas, é preciso saber primeiramente quais são as exigências que um sistema deve cumprir para viabilizar uma implementação experimental da computação quântica. Estas exigências são listadas abaixo:

- o sistema deve se comportar e evoluir como um estado puro;
- o q-bit (que é a unidade de informação quântica no sistema) deve ter seus estados quânticos controlados;
- a evolução do sistema deve ser descrita por operadores unitários;
- os sistemas devem apresentar longos tempos de coerência.

E a RMN cumpre todas estas exigências?

Em princípio, podemos dizer que estas exigências são cumpridas parcialmente, pois a técnica possui descrição completa através de operadores unitários, facilidade de controle dos estados dos spins nucleares (q-bits) e longos tempos de coerência. Estes fatores

sugeriram a RMN como uma técnica viável para as implementações em computação quântica. Entretanto, dois problemas surgem quando se pensa na possibilidade da RMN ser a candidata mais adequada à implementação da CQ.

Primeiro, a RMN é uma técnica de baixa sensibilidade. Tal fato ocorre porque os núcleos atômicos respondem à distribuição de Boltzman.^[5] Para temperaturas da ordem de 300K, o sistema está quase numa distribuição estatística de estados, e a diferença de população entre dois níveis energéticos é de 1 em cada milhão de núcleos, caracterizando um sinal de baixa intensidade e, portanto, uma grande quantidade de moléculas devem estar presentes em uma amostra para que o sinal de RMN seja mensurável. Conceitualmente, uma única molécula pode ser um bom computador quântico e cumprir todas as exigências acima, mas o sinal de RMN é uma média do sinal de um conjunto de moléculas. Assim, como um sinal que é uma média pode se comportar como o sinal de um estado puro? Um segundo problema é que a RMN se aplica a sistemas inicialmente em equilíbrio térmico na temperatura ambiente, onde a energia de transição de um spin é muito menor que $k_B T$. Isto significa que os estados iniciais dos spins do sistema são quase totalmente aleatórios. Como as implementações sugeridas pela computação quântica requerem que o sistema seja capaz de ser preparado em um estado puro, então como ela pode ser implementada em um sistema que está em uma mistura de estados de alta entropia?

A solução para estes dois problemas foi dada por Cory *et al.*^[6] e, paralelamente, por Gershenfeld e Chuang^[7], que descobriram os chamados estados pseudo-puros, tornando a RMN uma técnica hábil para implementação da computação quântica.

Uma vez contornados os problemas técnicos, fatores como o grande tempo de coerência dos sistemas nucleares, a sua completa descrição através de operadores unitários, e o grande desenvolvimento dos procedimentos de manipulação dos spins nucleares fez da RMN uma das técnicas experimentais mais poderosas no campo da CQ. Portanto, podemos responder afirmativamente que a RMN cumpre todas as exigências acima citadas, podendo implementar e contribuir para o desenvolvimento da computação quântica.

1.1 Bits e quantum bits (q-bits).

Antes de entrar em discussões mais técnicas, é preciso discutir a diferença entre a manipulação da informação computacional da maneira tradicional, através dos bits (do inglês *binary digit*) e da maneira proposta pelas teorias de CQ através dos q-bits (*quantum bits*), nome dado em analogia aos bits tradicionais.

O bit tradicional é uma variável lógica que pode representar dígitos numéricos de um sistema binário, tradicionalmente estes valores são associados ao número 0 e ao número 1. Uma realização física de um bit clássico pode ser um fio que é atravessado por uma corrente elétrica. Se a corrente neste fio está abaixo de um determinado valor de referência, é associado a este bit o valor numérico 0, e se a corrente está acima do valor de referência, é associado a este bit o valor numérico 1. Desta forma, associando-se muitos bits, é possível a implementação da álgebra binária completa desenvolvida por George Boole em 1750, sendo esta a base do funcionamento da maior parte dos computadores atuais. Resumindo, um bit tradicional é associado a sinais elétricos, e de maneira geral, podemos dizer que estes sinais têm as características: ligados (1) ou desligados (0).

Por outro lado, a mecânica quântica oferece outras possibilidades em termos de associação de dígitos binários graças à propriedade de superposição dos estados quânticos de uma partícula, ou dos estados quânticos de um sistema de partículas.

Considere por exemplo, o caso de um sistema de dois níveis de energia, onde cada um dos níveis de energia pode corresponder aos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Pode-se imaginar que estes estados fazem o papel de um bit clássico. Entretanto, de acordo com a mecânica quântica, este bit pode estar nos dois estados ao mesmo tempo, por exemplo, 50% no estado $|0\rangle$ e 50% no estado $|1\rangle$. Assim, este novo bit, o q-bit^[8], poderia estar nos seguintes estados $|0\rangle$, $|1\rangle$, representando os estados ligado e desligado respectivamente, e $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, que, em analogia com os bits clássicos representaria algo como ligado e desligado ao mesmo tempo. Esta última situação é impossível para um bit clássico. Contudo, pelas previsões da física quântica, ao se tentar observar a superposição de estados, ocorrerá a projeção para um dos dois estados, assim, retornando ao caso clássico. Entretanto, enquanto não se observa a superposição de estados do sistema, não implica que não se pode manipular-los. Desta forma, sistemas quânticos não somente podem representar bits clássicos, como dariam a eles mais possibilidades de combinações durante as suas manipulações. É na natureza quântica do q-bit, e na sua propriedade de superposição de estados que estão fundamentadas as bases da computação quântica.

1.2 Estados puros e estados pseudo-puros.

Nos parágrafos anteriores afirmou-se que o sistema de spins nucleares utilizado em RMN encontra-se inicialmente em equilíbrio térmico, o que em outras palavras significa

que o operador densidade do sistema representa uma mistura estatística de estados^[9]. Essa característica, leva em princípio, a um impasse para a utilização da RMN em computação quântica, já que uma das prerrogativas de se utilizar um sistema quântico para computação é que o estado em que o sistema se encontra seja bem definido, isto é, ele deve em princípio ser um estado puro. De fato, utilizar uma mistura estatística para realizar uma operação lógica significa não saber exatamente qual o estado inicial do sistema antes de se executar a operação lógica e, conseqüentemente, também não saber o estado final. Este foi um problema fundamental para a utilização da RMN como técnica para a implementação de operações quânticas, já que logo foi reconhecido que a facilidade e controle que a metodologia possui para manipular os momentos magnéticos nucleares a tornariam uma candidata natural, mas a indeterminação do estado do sistema impediria a sua aplicação. Felizmente, foi exatamente a facilidade da manipulação dos momentos magnéticos que possibilitou a criação de um método que contornaria esse problema^[6, 7]. A idéia básica deste método é utilizar os pulsos de radiofrequência para manipular as populações e coerências quânticas do sistema de spins a fim de fazer com que ele seja levado a um estado “efetivamente” puro, os chamados estados pseudo-puros. Sendo assim, para se fazer qualquer operação lógica utilizando RMN é necessário preparar o sistema em um dos possíveis estados pseudo-puros. Um estado pseudo-puro é caracterizado por ter somente excesso ou deficiência de população em relação a população dos outros níveis de energia, e que as coerências do operador densidade sejam todas nulas, como será apresentado no capítulo 3. Desta forma, considerando-se um sistema com quatro níveis de energia não degenerados, por exemplo, um estado pseudo-puro pode ser caracterizado como mostra a Figura - 1.1. Além disso, a Figura - 1.1 também mostra uma característica interessante dos estados pseudo-puros: como o sistema está inicialmente em equilíbrio térmico em alta temperatura, cada um dos níveis tem um *background* de população, constituindo por uma mistura estatística de estados, de forma que as operações unitárias não atuam sobre este *background*. Tal fato permitirá que mais adiante seja possível determinar um operador densidade de desvio $\Delta\rho$, que será o responsável pelo sinal de RMN, tal que, $\rho \approx \hat{1} - \Delta\rho$.

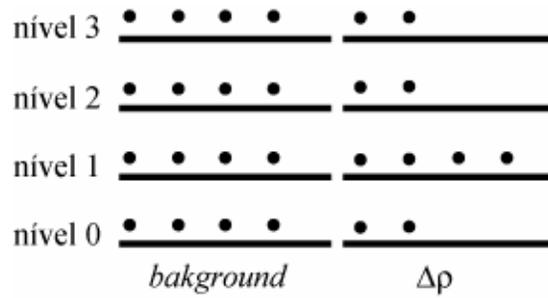


Figura - 1.1: População dos níveis de energia de um estado pseudo-puro para o caso de um sistema de 4 níveis de energia. O *background* representa a polulação dos níveis de energia em completa mistura estatística de estados. $\Delta\rho$ representa a distribuição de população de desvio, que efetivamente contribuirá para o sinal de RMN.

Toda a potencialidade da aplicação da RMN em computação quântica, e conseqüentemente as simulações dos comportamentos de um sistema quântico isolado está relacionada com o fato do sinal de RMN depender exclusivamente do seu operador densidade de desvio $\Delta\rho$, que se comporta e se transforma exatamente como um sistema quântico puro^[7].

1.3 Portas lógicas.

Uma vez discutida a possibilidade de se criar estados pseudo-puros por RMN, que se comportem efetivamente como estados puros, será discutido agora, a implementação de operações lógicas utilizando a RMN.

Operações lógicas podem ter um alto nível de complexidade, porém são sempre baseadas em operações lógicas mais elementares. Estas operações lógicas elementares são executadas por componentes chamados de portas lógicas. Qualquer computador pode ser representado por um número (muito grande) de portas lógicas.^[10] Antes, porém, é interessante salientar uma diferença fundamental entre portas lógicas quânticas e clássicas. Portas lógicas clássicas geralmente são unidirecionais, ou seja, elas possuem um conjunto de entradas e um conjunto de saídas que em geral não podem ser invertidas, isto é, são portas irreversíveis (com exceção da porta *NOT*). Por outro lado, portas lógicas quânticas são operações unitárias e, portanto, devem ser reversíveis. Esta obrigatoriedade ocorre porque a evolução de qualquer sistema quântico isolado pode ser descrita por uma série de transformações unitárias reversíveis e, portanto, o conjunto delas também será. Um outro conceito importante em computação binária diz respeito à existência de um conjunto universal de portas lógicas.^[10] No caso de computação clássica, este conjunto pode ser representado pela porta lógica conhecida como Não-E (do inglês *NAND*). Isto significa que

qualquer porta lógica clássica pode ser construída utilizando-se somente portas lógicas *NAND*, que é equivalente a uma porta *E* seguido de uma porta *NÃO*. A tabela verdade desta porta lógica clássica a dois bits é dada na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Tabela verdade da porta *NAND*.

bit-A	bit-B	saida
0	0	1
0	1	1
1	0	1
1	1	0

Em computação quântica é possível demonstrar que um conjunto universal de portas lógicas pode ser representado, por exemplo, utilizando-se as portas lógicas conhecidas como *CNOT*, *Hadamard (HD)* e *T*, ou seja, é possível implementar qualquer operação requisitada pela CQ a partir deste conjunto universal.^[8] A porta *CNOT* quântica possui duas entradas e duas saídas, estando os estados de saída condicionados aos de entrada de acordo com a lógica da porta. Uma outra característica interessante é a existência do q-bit de controle, que permanece inalterado enquanto o outro q-bit muda de acordo com a lógica da porta *CNOT*. Sendo assim, a porta *CNOT* pode ser aplicada tanto para o q-bit *B* (*CNOT_B*), com q-bit de controle em *B*, ou no q-bit *A* (*CNOT_A*), sendo *A* o q-bit de controle. O q-bit que sofre transformações é chamado de q-bit de tarefa. Na Tabela 1.2 abaixo está mostrada a tabela de entradas e saídas (tabela verdade) para as portas *CNOT_A* e *CNOT_B*, para tanto considere que os q-bits *A* e *B* estão dispostos em um estado quântico descrito pela função de onda $|AB\rangle$. Como pode ser notada, a lógica envolvida na porta *CNOT* é a inversão do q-bit de tarefa toda vez que o q-bit de controle for 1, mantendo sempre o q-bit de controle inalterado.

Tabela 1.2: Tabela verdade das portas lógicas quânticas *CNOT_A* e *CNOT_B*.

$CNOT_A 00\rangle = 00\rangle$	$CNOT_B 00\rangle = 00\rangle$
$CNOT_A 01\rangle = 01\rangle$	$CNOT_B 01\rangle = 11\rangle$
$CNOT_A 10\rangle = 11\rangle$	$CNOT_B 10\rangle = 10\rangle$
$CNOT_A 11\rangle = 10\rangle$	$CNOT_B 11\rangle = 01\rangle$

Para exemplificar a ação da porta lógica *HD*, considere um sistema de dois q-bits. A ação destas portas, representadas por operadores unitários *U*, em alguns estados é mostrada na Tabela 1.3:

Tabela 1.3: Alguns exemplos de aplicação da porta lógica Hadamard.

$$U_{HD}^{2-qbits} |00\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$$

$$U_{HD}^{q-bitA} |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle); \quad U_{HD}^{q-bitA} |01\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$$

$$U_{HD}^{q-bitB} |01\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |11\rangle); \quad U_{HD}^{q-bitB} |11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle)$$

Como pode ser observada, a operação lógica (ou porta lógica) HD cria uma superposição de dois ou mais estados quânticos. Este fato reflete diretamente a vantagem dos q-bits frente aos bits clássicos que não podem assumir esses estados superpostos. De fato, na grande maioria dos algoritmos quânticos uma porta HD deve estar presente, já que ela cria os estados superpostos que são a chave do paralelismo quântico. Utilizando os operadores definidos acima é fácil mostrar que a porta HD é reversível, isto é, $U_{HD}(U_{HD}|\alpha\alpha\rangle) = |\alpha\alpha\rangle$.

A porta T é uma porta de fase, que atua sobre um q-bit. A ação desta porta é a seguinte: considere um q-bit $a|0\rangle + b|1\rangle$, onde $a = \cos(\theta)$ e $b = e^{i\varphi} \sin(\theta)$. A porta T atribui uma fase global de $\varphi = \pi/4$. Assim, considerando-se $|0\rangle$ e $|1\rangle$ como vetores no espaço num referencial de coordenadas esféricas, a porta T corresponde a uma rotação azimutal de $\pi/4$, ao redor do eixo z .

Além destas portas lógicas, existem muitas outras, como por exemplo, a porta $S=T^2$, a porta $SWAP$ que sempre inverte o bit de tarefa, entre outras.

No contexto da computação quântica, todas as portas lógicas devem ser representadas por operadores unitários, e no caso da RMN elas serão pulsos de campos magnéticos que oscilam com frequências próximas às frequências de rádio e por isso são chamados de pulsos de radiofrequência (RF), ou evoluções temporais sem a presença dos pulsos de RF, somente na presença de um campo magnético constante \vec{B}_0 , na direção do eixo z .

1.4 Algoritmos quânticos e aplicações.

Da mesma maneira que os computadores atuais usam algoritmos para executarem operações pré-definidas ou resolverem problemas matemáticos, os computadores quânticos também devem seguir algoritmos para executarem suas tarefas. Entretanto, ainda não foram inventados algoritmos quânticos que apresentem ganho efetivo na velocidade de tratamento

da informação para qualquer operação que um algoritmo clássico possa fazer, ou seja, os algoritmos existentes que são baseados nas descrições da teoria quântica, e mais rápidos que seus análogos clássicos, são dedicados a tarefas específicas, sendo três deles os mais famosos. O primeiro a ser desenvolvido e a ganhar fama foi o algoritmo de Deutsch^[11], que faz uso de dois q-bits. O problema proposto por Deutsch é o de saber se uma determinada função binária é balanceada ou constante. Em outras palavras, fornecendo valores 0 e 1 a um computador e o computador poderá nos devolver 0 ou 1. Se ele devolver somente 0 ou somente 1, a função será constante, e se devolver 0 e 1, a função será balanceada. A idéia é descobrir se a função implementada no computador é balanceada ou constante. Para resolver este problema da maneira clássica, deve-se fornecer o valor 0 ao computador e observar o resultado. Da mesma maneira, fornecendo o valor 1 e observando o resultado. Assim, precisa-se de duas observações para resolver o problema. A solução que Deutsch deu a este problema está baseada na possibilidade da superposição de estados, e permite que somente com a observação de um q-bit seja possível saber se a função é constante ou balanceada.

Outro algoritmo de interesse na computação quântica é um algoritmo de busca desenvolvido por Grover^[12]. Assim como qualquer algoritmo de busca, a idéia é encontrar um determinado elemento em uma lista de N elementos distribuídos aleatoriamente. Da maneira tradicional, deve-se olhar um elemento da lista e verificar se é o elemento procurado. Em caso afirmativo, a busca foi concluída, em caso negativo continua-se a busca. Na melhor das hipóteses, se faria somente uma comparação e na pior delas, se faria $N-1$ comparações. Em média, se faria $N/2$ buscas. A solução que Grover propôs a este problema baseado na possibilidade de superposição de estados permite que, em média, para encontrar o elemento desejado são necessários \sqrt{N} comparações. Por exemplo, no caso de uma lista de 10^4 elementos seriam necessárias 100 comparações em média, enquanto que na maneira tradicional seriam necessárias em média 5000 comparações.

Outra grande aplicação das idéias da computação quântica diz respeito à fatoração de um determinado número inteiro em números primos. Em outras palavras, dado um número inteiro como escrevê-lo na forma de um produto de fatores primos? Esse procedimento de fatoração sempre envolve uma etapa de “tentativa e erro”. Primeiro divide-se pelo menor dos números primos, o número dois, se ele não for divisível se passa ao próximo número primo, o número três, e assim consecutivamente. Dessa forma é possível mostrar que, por exemplo, $20 = 2 \times 2 \times 5$ e que $156 = 2 \times 2 \times 3 \times 13$. Para números pequenos, esta seria até

uma tarefa divertida, mas para números grandes com muitos algarismos, digamos 300, seriam necessários milhares de anos para que o número fosse fatorado, mesmo que o computador mais atual fosse dedicado a esta tarefa. A dificuldade deste problema não está na frequência de acesso de dados do computador, mas no modo que os dados são tratados. Problemas como este são ditos de complexidade exponencial^[13], pois apesar de serem tratáveis, não são em tempo razoável. Esta aparente dificuldade matemática permite que se tenha uma forma segura de se enviar dados através de códigos, como por exemplo, quando se passa o número do cartão de crédito pela Internet. Este método é chamado de criptografia, ou seja, permite transmitir uma informação através de códigos. Existem diversos algoritmos de criptografia desde a antiguidade, sendo que atualmente o mais famoso deles o chamado RSA, desenvolvido por Ronald Rivest, Adi Shamir e Leonard Adleman. Através deste algoritmo, a criptografia de uma informação é feita através de uma chave pública e uma chave privada.^[14] A criação destas chaves se dá a partir de operações matemáticas com dois grandes números primos, que somente são conhecidos por quem os geram (que é quem receberá a informação criptografada). Por exemplo, suponha que você deseje enviar o número de seu cartão de crédito através da Internet. Se você está acessando uma conexão segura, um programa realizará operações numéricas com o número do seu cartão e com a chave pública, de modo a gerar a partir do número original do cartão, um novo número, mas dessa vez criptografado. Este será o número que viajará pela rede, que é muito maior que o número de seu cartão, e mesmo que ele seja interceptado por um *hacker*, não poderá ser utilizado a menos que ele saiba gerar a chave privada (somente conhecida por quem receberá a informação criptografada). Entretanto para se obter a chave privada é preciso saber quais foram os dois números primos que quando multiplicados geraram uma das componentes da chave pública. Portanto, não basta saber as operações do algoritmo RSA para se descobrir um número criptografado gerado por ele, mas é necessário saber quais foram os dois números primos, a partir dos quais, as suas chaves foram criadas. Isto quer dizer que a dificuldade de se descobrir corretamente uma informação criptografada através do algoritmo RSA está fundamentada na dificuldade de fatoração de números primos grandes. A criptografia está na raiz dos sistemas de segurança em redes de computadores atuais. Em 1996 um algoritmo quântico de fatoração desenvolvido por Peter Shor^[15, 16], conhecido como algoritmo de Shor, abalou violentamente a crença na segurança da criptografia. Ele propôs um algoritmo baseado nas propriedades da mecânica quântica que permite fatorar números muito grandes em tempos muito menores que os computadores clássicos. **A Erro! A origem da referência não foi encontrada.** mostra algumas

comparações entre os tempos de fatoração de números com diferentes quantidades de algarismos por meio do algoritmo de Shor e por um algoritmo clássico.^[2] Acredita-se que estes números não serão muito diferentes no ano 2020, devido à complexidade do problema. Portanto, é de se esperar que, assim que um computador quântico estiver funcionando ligado à rede mundial de computadores, todo o sistema de segurança baseado neste tipo de criptografia estará condenado.

Tabela 1.4: Comparação do tempo estimado de fatoração de números primos, de acordo com o número de algarismos, utilizando-se a computação clássica e a computação quântica.

número de algarismos	algoritmo clássico	algoritmo quântico
512	4 dias	34 segundos
1024	10^5 anos	4,5 minutos
2048	10^{14} anos	36 minutos
4096	10^{26} anos	4,8 hora

Com estes exemplos, o que se pode dizer é que assim como a computação clássica foi investigada em seus primórdios até tornar-se o carro chefe da revolução tecnológica, a computação quântica também é uma área promissora, que deve ser investigada, e que poderá revolucionar mais uma vez a tecnologia.

Capítulo - 2

2 Ressonância Magnética Nuclear.

Este capítulo tem como objetivo apresentar os fundamentos da RMN, com ênfase na sua descrição baseada na teoria da matriz densidade. Inicialmente serão apresentados sucintamente os conceitos físicos envolvidos na obtenção de um sinal típico de RMN. Nas seções posteriores será apresentada uma descrição teórica do formalismo da matriz densidade, que é muito adequado às técnicas experimentais, as quais trabalham com misturas estatísticas de estados. Particularmente, nas implementações de CQ via RMN, este tratamento é essencial para a representação dos estados pseudo-puros, e posteriormente suas evoluções sob a ação das portas lógicas. Nas seções posteriores, serão apresentadas algumas aplicações deste formalismo para a RMN.

2.1 O sinal de RMN.

A maior parte dos núcleos atômicos tem momento angular total diferente de zero ($\vec{I} \neq 0$), e na presença de um campo magnético externo \vec{B}_0 , ocorre a interação do momento magnético nuclear com \vec{B}_0 . Esta interação é chamada de Interação Zeeman. A energia magnética associada a cada núcleo devido a esta interação é dada por $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$, onde $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$, é o momento magnético total nuclear, γ é o fator giromagnético do núcleo e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Se o campo \vec{B}_0 está apontando na direção z , então $E = -\gamma \hbar B_0 I_z$, com $I_z = -I, -I + 1, \dots, I - 1, +I$. Como o momento magnético total nunca aponta na direção de \vec{B}_0 e os valores assumidos por I_z são as projeções do momento magnético total na direção z , então, nessa situação, os núcleos assumem uma frequência de precessão ao redor do campo magnético estático dada por $\omega = \gamma B_0$ que também é conhecida como frequência de Larmor ω_L . Desta forma, pode-se escrever que a energia de um determinado nível é dada por $E = -\hbar \omega_L I_z$. De forma geral, a RMN estuda transições nucleares entre diferentes níveis energéticos separados por uma diferença de energia que é um múltiplo inteiro de $\Delta E = \hbar \omega_L$, de acordo com os possíveis valores de I_z . Além da interação Zeeman, há outras interações chamadas de interações internas, que alteram os valores $\Delta E = \hbar \omega_L$, da ordem de Hz a kHz, que serão discutidas nos tópicos posteriores. Considerando somente a interação Zeeman, os níveis de energia estão separados por ΔE , e

a probabilidade de ocupação destes diferentes níveis é dada pela distribuição de Boltzman na equação (2.1) ^[17]:

$$P(E_m) = \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{Z}, \quad (2.1)$$

onde Z é a função de partição do sistema, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura do sistema. Portanto, os níveis de energia mais ocupados são os menos energéticos, aqueles que possuem momentos magnéticos nucleares precessando ao redor \vec{B}_0 e no seu sentido. Assim, há uma diferença de população entre os níveis de energia menos energéticos e os níveis mais energéticos. Dois níveis adjacentes de energia são separados por um quantum de energia que é da ordem de MHz em campos estáticos da ordem de alguns Teslas. Esta diferença de população entre os níveis de energia gera uma magnetização resultante macroscópica chamada de magnetização de equilíbrio \vec{M}_0 , na direção do campo \vec{B}_0 . Com o sistema nuclear nestas condições, aplicando-se um campo magnético \vec{B}_1 oscilante no tempo, com frequência igual a frequência de Larmor, e transversal a \vec{B}_0 , por um determinado tempo t , esta magnetização sofrerá um torque e conseqüentemente, um movimento de precessão causado pelo campo resultante $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$, girando esta magnetização de um ângulo $\theta = \gamma B_1 t$, em relação ao eixo z . Se este campo transversal for desligado quando a magnetização estiver no plano transversal ao eixo z , ela manterá um movimento de precessão neste plano, agora causado somente pelo campo magnético estático. Como o conjunto de spins nucleares (a amostra em estudo) fica dentro de uma bobina perpendicular ao campo estático, que é a mesma utilizada para gerar os pulsos de RF, o movimento de precessão da magnetização resultante no plano transversal induzirá uma força eletromotriz nos terminais desta bobina, originando o sinal de RMN. Esta força eletromotriz induzida está diretamente relacionada ao sinal de RMN.

As frequências que compõem o sinal adquirido na bobina podem ser obtidas através de sua transformada de Fourier, sendo possível obter informações sobre os núcleos atômicos, seus estados e suas vizinhanças, ou seja, informações de caráter espectroscópico.

2.2 Fundamentos de RMN.

Segundo a Mecânica Quântica, sempre que se estuda um sistema em um estado inicial perfeitamente conhecido e deseja-se determinar o estado do sistema em um dado instante t , é suficiente realizar um conjunto de medidas correspondentes a um conjunto completo de observáveis que comutam entre si. No entanto, o estado inicial do sistema não é perfeitamente conhecido, principalmente quando se tem um grande número de partículas envolvidas, sendo esta uma característica comum nos processos experimentais. Nestes casos, o problema pode ser colocado da seguinte forma: como se pode incorporar ao formalismo a informação incompleta que se possui sobre o estado do sistema, de modo que as previsões físicas que se pode fazer explorem ao máximo esta informação parcial? Para realizar esta tarefa, necessitamos de uma ferramenta adequada, o operador densidade $\rho(t)$, que combina a aplicação dos postulados da mecânica quântica com aqueles provenientes da mecânica estatística, possibilitando assim previsões experimentais. Como a RMN é uma técnica experimental, que manipula muitos núcleos de uma só vez, o formalismo da matriz densidade torna-se uma ferramenta valiosa na sua descrição.

2.3 O conceito de mistura estatística de estados

Como discutido acima, quando não se dispõe da informação completa sobre um sistema se recorre ao conceito de probabilidade. Por exemplo, um sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T apresenta uma probabilidade proporcional a $e^{-E_n/kT}$ de se encontrar em um estado de energia E_n . De uma forma mais geral, a informação incompleta de um sistema é descrita em mecânica quântica do seguinte modo: o estado deste sistema pode ser o estado $|\Psi_1\rangle$ com probabilidade p_1 ou o estado $|\Psi_2\rangle$ com probabilidade p_2 , etc. Obviamente,

$$\sum_k p_k = 1. \quad (2.2)$$

Neste caso, dizemos que se está lidando com uma mistura estatística de estados $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots$ com probabilidades p_1, p_2, \dots . É importante notar que, um sistema descrito por uma mistura estatística de estados, com probabilidade p_k de um vetor de estado ser $|\Psi_k\rangle$, não deve ser confundido com um sistema cujo estado $|\Psi\rangle$ é uma superposição linear de estados:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle, \quad (2.3)$$

onde se pode afirmar que o sistema tem probabilidade $|c_k|^2$ de se encontrar no estado $|\Psi_k\rangle$.^[18]

2.3.1 Descrição de um sistema de uma partícula através do operador densidade

A fim de apresentar uma formulação geral do formalismo da matriz densidade de maneira mais natural, considera-se inicialmente um sistema de uma partícula, e posteriormente estendem-se os conceitos para sistemas de muitas partículas.

No caso de um sistema de uma partícula, sua função de onda em um dado instante t é dada por:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle \quad (2.4)$$

onde o conjunto $\{|u_n\rangle\}$ forma uma base ortonormal de um espaço de estados, assumido ser discreto, correspondendo à Hamiltonianas que possuem espectro de auto valores discreto. Os coeficientes $c_n(t)$ satisfazem a relação:

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \quad (2.5)$$

que expressa o fato de que $|\Psi(t)\rangle$ é normalizado.

Se A é um observável, com elementos de matriz:

$$\langle u_n | A | u_p \rangle = A_{np} \quad (2.6)$$

de acordo com os postulados da mecânica quântica, o valor médio de A em um instante t será:

$$\langle A \rangle(t) = \langle \Psi(t) | A | \Psi(t) \rangle = \sum_{np} c_n^* c_p A_{np} \quad (2.7)$$

e a evolução de $|\Psi(t)\rangle$ é descrita pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.8)$$

onde $H(t)$ é a Hamiltoniana do sistema.

A equação (2.7) mostra que os coeficientes $c_n(t)$ entram na determinação dos valores médios através de expressões do tipo $c_n^*(t)c_p(t)$. Estes produtos representam simplesmente os elementos de matriz do operador $|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$, que é o projetor sobre o ket $|\Psi(t)\rangle$, como pode ser observado através da equação (2.9):

$$\langle u_p | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | u_n \rangle = c_n^*(t) c_p(t) \quad (2.9)$$

Deste modo, torna-se natural introduzir o operador densidade $\rho(t)$ através da expressão:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|. \quad (2.10)$$

O operador densidade é representado na base $\{|u_n\rangle\}$ por uma matriz denominada matriz densidade, cujos elementos são:

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m | \rho(t) | u_n \rangle = c_n^*(t) c_p(t) \quad (2.11)$$

Será mostrado agora que a especificação de $\rho(t)$ é suficiente para caracterizar o estado quântico do sistema, ou seja, este operador permite a obtenção de todas as previsões físicas que podem ser calculadas conhecendo-se $|\Psi(t)\rangle$. Para realizar esta tarefa, as expressões (2.5), (2.7) e (2.8) são reescritas em termos do operador $\rho(t)$. De acordo com a equação (2.11), a equação (2.5) indica que a soma dos elementos da diagonal da matriz densidade é igual a 1:

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = \sum_n \rho_{nn}(t) = \text{Tr}\{\rho(t)\} = 1. \quad (2.12)$$

Além disso, usando as equações (2.6) e (2.11) e a equação (2.7) torna-se:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \sum_{np} \langle u_p | \rho(t) | u_n \rangle \langle u_n | A | u_p \rangle \\ &= \sum_p \langle u_p | \rho(t) A | u_p \rangle \\ &= \text{Tr}\{\rho(t) A\} \end{aligned} \quad (2.13)$$

A expressão da evolução temporal do operador $\rho(t)$, conhecida como equação de von Neumann, pode ser deduzida a partir da equação de Schrödinger^[18]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho(t) &= \left(\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle \right) \langle \Psi(t)| + |\Psi(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi(t)| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} H(t) |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| + \frac{1}{(-i\hbar)} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| H(t) . \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \rho(t)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Outra característica do operador densidade é que ele é hermitiano:^[19]

$$\rho(t) = \rho(t)^\dagger . \quad (2.15)$$

Em termos do operador densidade no caso de uma partícula, a conservação da probabilidade pode ser expressa na forma:

$$Tr\{\rho(t)\} = 1 . \quad (2.16)$$

O valor médio de um observável A pode ser calculado utilizando-se a expressão:

$$\langle A \rangle(t) = Tr\{\rho(t)A\} = Tr\{A\rho(t)\} , \quad (2.17)$$

e a evolução temporal do operador densidade obedece a equação de von Neumann^[18, 20]

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] . \quad (2.18)$$

Finalizando, é preciso indicar como proceder para calcular, a partir de $\rho(t)$, a probabilidades $\wp(a_n)$ dos vários resultados a_n obtidos das medidas de um observável A em um instante t . Esta probabilidade pode ser escrita como o valor médio do projetor $P_n = |u_n\rangle\langle u_n|$:

$$\wp(a_n) = \langle \Psi(t) | P_n | \Psi(t) \rangle , \quad (2.19)$$

e assim:

$$\wp(a_n) = \text{Tr}\{P_n \rho(t)\} \quad (2.20)$$

2.3.2 Descrição de uma mistura estatística de estados através do operador densidade.

Retornando agora ao caso geral, considera-se um sistema no qual, em um dado instante, as várias probabilidades $p_1, p_2, \dots, p_k, \dots$ são arbitrárias e satisfazem as relações:

$$\begin{cases} 0 \leq p_1, p_2, \dots, p_k, \dots \leq 1 \\ \sum_k p_k = 1 \end{cases} \quad (2.21)$$

Sob estas condições, como se pode determinar a probabilidade $\wp(a_n)$ com que a medida de um observável A resultará em a_n ?

Seja:

$$\wp_k(a_n) = \langle \Psi_k | P_n | \Psi_k \rangle \quad (2.22)$$

a probabilidade de encontrar a_n se o vetor de estado fosse $|\Psi_k\rangle$. A equação (2.22) define um “ensemble” de partículas em diferentes estados quânticos. Para obtermos a probabilidade $\wp(a_n)$, devemos pesar $\wp_k(a_n)$ por p_k e somar sobre k :

$$\wp(a_n) = \sum_k p_k \wp_k(a_n) \quad (2.23)$$

Agora, utilizando a expressão (2.19), obtem-se:

$$\wp_k(a_n) = \text{Tr}\{\rho_k P_n\}, \quad (2.24)$$

onde:

$$\rho_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \quad (2.25)$$

é o operador densidade correspondente ao estado $|\Psi_k\rangle$. Partindo se (2.23), e utilizando-se (2.24) e (2.25), obtem-se:

$$\begin{aligned}
\wp(a_n) &= \sum_k p_k \text{Tr}\{\rho_k P_n\} \\
&= \text{Tr}\left\{\sum_k p_k \rho_k P_n\right\} \\
&= \text{Tr}\{\rho P_n\}
\end{aligned}
\tag{2.26}$$

onde:

$$\rho = \sum_k p_k \rho_k . \tag{2.27}$$

Deste modo, pode-se expressar todas as predições físicas do sistema em termos de, ρ que a média do operadores densidade ρ_k . Ou seja, ρ é o operador densidade do sistema que envolve uma mistura estatística de estados. Neste caso, o operador densidade segue as leis e propriedades para o caso de uma única partícula: $\text{Tr}\{\rho\} = \sum_k p_k = 1$; $\langle A \rangle = \text{Tr}\{\rho A\}$. O operador ρ é hermitiano e a sua evolução temporal é dada pela equação de Von Neumann^[18], como mostra a equação (2.18).

2.3.3 Populações e coerências.

Agora surge uma pergunta importante: qual é o significado físico dos elementos de matriz ρ_{np} de ρ em uma base $\{|u_n\rangle\}$? Analisando inicialmente os elementos diagonais da matriz ρ_{nn} . De acordo com a equação (2.27) ($\rho = \sum_k p_k \rho_k$) temos que:

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k [\rho_k]_{nn} \tag{2.28}$$

Usando a equação (2.10) e introduzindo os componentes

$$c_n^{(k)} = \langle u_n | \Psi_k \rangle \tag{2.29}$$

de $|\Psi_k\rangle$ na base $\{|u_n\rangle\}$, obtém-se:

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k |c_n^{(k)}|^2, \tag{2.30}$$

onde $|c_n^{(k)}|^2$ é um número positivo, cuja principal interpretação é a seguinte: se o estado do sistema é $|\Psi_k\rangle$, $|c_n^{(k)}|^2$ é a probabilidade de encontrar o sistema no estado $|u_n\rangle$ em determinada uma medida. De acordo com a equação (2.28), se levando em conta a indeterminação de um estado antes de uma medida, ρ_{nn} representa a probabilidade média de encontrar o sistema no estado $|u_n\rangle$. Por esta razão, ρ_{nn} é denominado população do estado $|u_n\rangle$.^[9] Se a mesma medida é repetida N vezes, onde N é um número muito grande, $N\rho_{nn}$ sistemas serão encontrados no estado $|u_n\rangle$. É evidente da equação (2.30) que ρ_{nn} é um número real positivo, que será igual a zero somente se todos os $|c_n^{(k)}|^2$ forem nulos.

Um cálculo análogo ao anterior fornece a seguinte expressão para os elementos não-diagonais da matriz ρ_{np} de ρ :

$$\rho_{np} = \sum_k p_k c_n^{(k)} c_p^{(k)*}, \quad (2.31)$$

$c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ expressa os efeitos de interferência entre os estados $|u_n\rangle$ e $|u_p\rangle$, os quais podem surgir quando o estado $|\Psi_k\rangle$ é uma superposição linear de estados. De acordo com a equação (2.31), ρ_{np} é a média destes termos cruzados, tomados sobre todos os possíveis estados de uma mistura estatística. Em contraste com as populações, ρ_{np} pode ser nulo mesmo quando nenhum dos produtos $c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ se anula, visto que $\sum_k p_k c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ envolve a soma de números complexos. Se ρ_{np} for nulo, isto significará que a média expressa pela equação (2.31) terá cancelado quaisquer efeitos de coerência entre os estados $|u_n\rangle$ e $|u_p\rangle$. Por outro lado, se ρ_{np} for diferente de zero, uma certa coerência existirá entre estes estados. Esta é a razão pela qual os termos fora da diagonal da matriz ρ_{np} de ρ são denominados por coerências.

Se os kets $|u_n\rangle$ são auto-vetores de uma Hamiltoniana, que é por hipótese independente do tempo e possui auto valores discretos, tem-se que:

$$H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle, \quad (2.32)$$

pode-se obter diretamente da equação de von Neumann:

$$\begin{aligned}\rho_{nn} &= cte \\ \rho_{np} &= \rho_{np}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_p)t}.\end{aligned}\tag{2.33}$$

Concluindo, as populações são constantes e as coerências oscilam com frequências determinadas pelas diferentes energias dos estados coerentes do sistema.

Sabendo-se $\langle u | \rho | u \rangle \geq 0$, pode-se mostrar a seguinte desigualdade:

$$\rho_{nn}\rho_{pp} \geq |\rho_{np}|^2,\tag{2.34}$$

de onde se pode concluir que ρ possui coerências somente entre estados cujas populações são diferentes de zero.

2.4 Traço parcial.

Talvez a mais profunda característica de se conhecer o operador densidade total de um sistema de partículas, é que sirva como uma ferramenta para se descrever características de subistemas que compõem um sistema completo. Esta possibilidade se dá através de uma operação matemática conhecida como traço parcial. Nesta seção serão apresentadas as regras de como se calcula o traço parcial, ou o operador densidade de um subsistema, partir do operador densidade total de um sistema composto, ao qual este subsistema pertence.

Esta ferramenta será indispensável sempre que se desejar conhecer o comportamento de um q-bit, que faz parte de um sistema de vários q-bits.

Considere um sistema composto por dois subsistemas (1) e (2), tal que o espaço de estados do sistema global (1) + (2) é dado por:

$$\xi(1) \otimes \xi(2).\tag{2.35}$$

Considere também que $\{ |u_n(1)\rangle \}$ é uma base de $\xi(1)$ e que $\{ |v_n(2)\rangle \}$ é uma base de $\xi(2)$ e $\{ |u_n(1)\rangle |v_n(2)\rangle \}$ forma uma base do espaço global ξ .

O operador densidade do sistema global ρ atua sobre ξ . A objetivo da operação de traço parcial é construir um operador densidade $\rho(1)$ ou $\rho(2)$ que atue somente sobre os

espaços $\xi(1)$ ou $\xi(2)$, a partir de ρ , possibilitando fazer todas previsões físicas relacionadas somente ao sistema (1) ou (2).

A operação que realiza esta tarefa será chamada de traço parcial com respeito a (1) ou a (2) ^[8, 18].

Os elementos de matriz de $\rho(1)$ são:

$$\langle u_n(1) | \rho(1) | u_m(1) \rangle = \sum_p \left(\langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \right) \rho \left(| u_m(1) \rangle | v_p(2) \rangle \right). \quad (2.36)$$

Por definição, $\rho(1)$ é obtido a partir de ρ executando-se o traço parcial sobre o subespaço (2):

$$\rho(1) = Tr_2(\rho). \quad (2.37)$$

Similarmente, o operador:

$$\rho(2) = Tr_1(\rho) \quad (2.38)$$

que tem elementos:

$$\langle v_p(2) | \rho(2) | v_q(2) \rangle = \sum_n \left(\langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \right) \rho \left(| u_n(1) \rangle | v_q(2) \rangle \right), \quad (2.39)$$

desta forma fica claro porque estas operações são chamadas de traço parcial, sendo o traço total sobre ρ :

$$Tr\{\rho\} = \sum_n \sum_p \left(\langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \right) \rho \left(| u_n(1) \rangle | v_p(2) \rangle \right). \quad (2.40)$$

A diferença entre as equações (2.36) e (2.37), é a seguinte: no caso dos traços parciais os índices n e m (ou p e q) não precisam ser iguais na soma, e a soma corre somente sobre os índices p . Ou seja, se esta sendo calculado o operador que prediz as propriedades do subespaço (1) a soma correrá somente sobre o espaço de estados (2), de acordo com as equações (2.36) e (2.37). Além disso:

$$Tr(\rho) = Tr_1\{Tr_2(\rho)\} = Tr_2\{Tr_1(\rho)\}. \quad (2.41)$$

Os operadores $\rho(1)$ e $\rho(2)$ são então como ρ , operadores com traço igual a 1. Este fato pode ser verificado diretamente da definição que estes operadores são hermitianos e, em geral, satisfazem todas as propriedades de um operador densidade.

Considerando que $A(1)$ é um observável que atua sobre $\xi(1)$ e que $A(1) \otimes \hat{1}(2)$, sua extensão que atua em ξ . Usando que $\langle A \rangle = Tr(\rho A)$, e a relação de completudeza $\hat{1}$, sobre a base $\{ |u_n(1)\rangle |v_p(2)\rangle \}$, obtemos:

$$\begin{aligned} \langle A(1) \rangle &= Tr\{A(1)\rho\} = \sum_{n,p} \sum_{m,q} \left(\langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \right) \rho \left(|u_m(1)\rangle |v_q(2)\rangle \right) \\ &\quad \times \left(\langle u_m(1) | \langle v_q(2) | \right) A(1) \otimes \hat{1} \left(|u_n(1)\rangle |v_p(2)\rangle \right) = \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\sum_{n,p,m,q} \left(\langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \right) \rho \left(|u_m(1)\rangle |v_q(2)\rangle \right) \times \langle u_m(1) | A(1) | u_n(1) \rangle \langle v_q(2) | v_p(2) \rangle,$$

mas $\langle v_q(2) | v_p(2) \rangle = \delta_{pq}$. Assim a equação (2.42) torna-se

$$\langle A(1) \rangle = \sum_{n,m} \left[\sum_p \langle u_n(1) | \langle v_p(2) | \rho |u_m(1)\rangle |v_p(2)\rangle \right] \times \langle u_m(1) | A(1) | u_n(1) \rangle. \quad (2.43)$$

Dentro do colchetes reconhece-se os elementos de matriz de $\rho(1)$ definido na equação (2.36), e desta forma:

$$\begin{aligned} \langle A(1) \rangle &= \sum_{n,m} \langle u_n(1) | \rho(1) | u_m(1) \rangle \times \langle u_m(1) | A(1) | u_n(1) \rangle = \sum_n \langle u_n(1) | \rho A(1) | u_n(1) \rangle \\ &= Tr\{\rho(1)A(1)\} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Comparando este resultado com a equação (2.13) nota-se que o traço parcial de $\rho(1)$ permite calcular o valor esperado de $\langle A(1) \rangle$ como se o sistema (1) fosse isolado e tivesse um operador densidade $\rho(1)$.^[8, 18]

2.5 A evolução temporal do operador densidade.

Como já foi visto, o operador densidade descreve o estado do sistema, enquanto a Hamiltoniana representa as interações que tentam mudar o estado do sistema. Ambas estão relacionadas através da equação de von Neumann. Se $H(t)$ e $\rho(t)$ comutam entre si, o

operador densidade não se altera ao longo do tempo. Caso eles não comutem entre si e H seja independente do tempo ($\partial H/\partial t = 0$), a solução formal da equação de von Neumann é dada por:^[21]

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (2.45)$$

O operador:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}, \quad (2.46)$$

o qual “força” o operador densidade a evoluir no tempo de acordo com a equação (2.45), é denominado propagador.

No caso em que ocorrem evoluções sob Hamiltonianas distintas em intervalos de tempos diferentes, podemos calcular facilmente a evolução temporal do operador $\rho(t)$ da seguinte forma^[9, 22]:

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_n t_n} \dots \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}H_3 t_3} \left[e^{-\frac{i}{\hbar}H_2 t_2} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}H_1 t_1} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}H_1 t_1} \right) e^{\frac{i}{\hbar}H_2 t_2} \right] e^{\frac{i}{\hbar}H_3 t_3} \right\} \dots e^{\frac{i}{\hbar}H_n t_n} \quad (2.47)$$

2.6 Aplicações do formalismo do operador densidade a RMN.

2.6.1 Sistema em equilíbrio térmico.

O primeiro exemplo que será considerado é emprestado da mecânica quântica estatística. Considere um sistema em equilíbrio termodinâmico com um reservatório térmico em uma temperatura absoluta T . Pode-se mostrar que o operador densidade, nestas condições, é dado por:

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{Z}, \quad (2.48)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema, k é a constante de Boltzmann e Z , a função de partição do sistema, é o coeficiente de normalização escolhido de tal modo que $Tr\{\rho\} = 1$. No limite de altas temperaturas Z é dado por:^[17]

$$Z = \text{Tr}\{e^{-H/kT}\} = 2I + 1. \quad (2.49)$$

Para um dado conjunto de estados $\{|u_n\rangle\}$ de H obtem-se:

$$\rho_{nn} = \frac{1}{Z} \langle u_n | e^{-E_n/kT} | u_n \rangle = \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \langle u_n | u_n \rangle = \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (2.50)$$

e

$$\rho_{np} = \frac{1}{Z} \langle u_n | e^{-E_n/kT} | u_p \rangle = \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \langle u_n | u_p \rangle = 0. \quad (2.51)$$

Concluindo, no equilíbrio termodinâmico, as populações do estado estacionário são funções exponencialmente decrescentes em função da energia e as coerências entre os estados estacionários são nulas.

Em ressonância magnética nuclear, em campos magnéticos acima de 1T, a contribuição dominante para a Hamiltoniana de spin é a interação Zeeman:

$$H = -\gamma \hbar I_z B_0 = -\hbar \omega_0 I_z. \quad (2.52)$$

A temperaturas acima de 1 K e em campos magnéticos típicos da ordem de 10 T, o termo que está no argumento da exponencial da equação (2.48)

$$|H/kT| = |-\gamma \hbar I_z B_0 / kT| \ll 1, \quad (2.53)$$

de modo que na expansão do operador exponencial da equação (2.48) os termos quadrático e superiores são podem ser desconsiderados quando comparados com o termo linear (“aproximação de alta temperatura”) [17].

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\hat{1} + \frac{\hbar \omega_0 I_z}{kT} \right). \quad (2.54)$$

Como o operador unitário $\hat{1}$ comuta com todos os operadores e não evolui sob a ação de operadores unitários, consideraremos apenas o operador densidade de desvio:

$$\Delta\rho = \frac{\hbar\omega_0 I_z}{ZkT} \propto \alpha I_z. \quad (2.55)$$

Para facilitar ainda mais nossos cálculos no restante de todas as aplicações que seguirão, eliminaremos a constante α da expressão (2.55) e diremos que o operador densidade de desvio do estado de equilíbrio será dado apenas por:

$$\Delta\rho_{EQUILIBRIO} = \Delta\rho(0) = I_z. \quad (2.56)$$

A fim de calcular a evolução do operador densidade, precisamos inicialmente definir o operador I_z para um dado spin nuclear ($1/2, 1, 3/2, \dots$), bem como as outras componentes do momento angular I_x e I_y em termos de matrizes apropriadas.

Para o caso geral de um spin I qualquer, os elementos $(I_j)_{m',m} = \langle m' | I_j | m \rangle$ de uma matriz $(2I+1) \times (2I+1)$ na base dos auto-estados de I_z , $|m\rangle$, podem ser obtidos a partir das relações:

$$\begin{aligned} (I_z)_{n,m} &= \langle n | I_z | m \rangle = \langle n | m | m \rangle = m \delta_{n,m} \\ (I_x \pm iI_y)_{n,m} &= (I^\pm)_{nm} = \langle n | I^\pm | m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \delta_{n,m \pm 1} \\ (I_x)_{n,m} &= \pm (iI_y)_{n,m} = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \delta_{n,m \pm 1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

onde a ortonormalidade $\langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$ foi utilizada. Deve-se considerar na expressão (2.57) que os índices n e m usados para rotular os elementos de matriz são os auto valores de I_z e podem assumir positivos negativos e semi-inteiros.^[21]

Apesar das equações em (2.57) serem gerais, para os casos tratados nesta tese, elas serão utilizadas para se conhecer dois tipos de operadores de spin: os operadores de Pauli para spin $I = 1/2$:

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad I_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

e os operadores de spin para o caso de núcleos quadrupolares com $I = 3/2$, dados por:

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}; I_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

$$I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

2.6.2 Interação Zeeman.

A Hamiltoniana Zeeman de um spin nuclear com momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ na presença de um campo magnético estacionário (independente do tempo) $B = B_0 \hat{z}$ é dada por $H = -\vec{\mu} \cdot B = -\gamma \hbar I_z B_0$. Pode-se analisar o valor esperado do momento angular do spin nuclear sob esta interação utilizando-se as equações (2.45) e (2.46). O propagador que descreve a evolução do sistema sob a interação Zeeman é dado por^[17, 19]:

$$U(t) = e^{-\frac{iH}{\hbar}t} = e^{i\gamma B_0 I_z t} = e^{i\omega_0 I_z t} \quad (2.60)$$

A evolução temporal da matriz densidade do sistema, de acordo com as equações (2.47) e (2.55) será:

$$\rho(t) = e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0) e^{-i\omega_0 I_z t} = e^{i\omega_0 I_z t} I_z e^{-i\omega_0 I_z t} \rho(0) \quad (2.61)$$

Como se esta interessado na evolução da magnetização, a qual é proporcional ao momento angular \vec{I} , calcula-se os valores esperados de I_z , I_x e I_y em função do tempo.

O valor médio de $\langle I_z \rangle(t)$ é dado por:

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle(t) &= Tr\{I_z \rho(t)\} = Tr\{I_z e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0) e^{-i\omega_0 I_z t}\} = Tr\{e^{-i\omega_0 I_z t} I_z e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0)\} \\ \langle I_z \rangle(t) &= Tr\{I_z \rho(0)\} = \langle I_z \rangle(0) \end{aligned} \quad (2.62)$$

ou seja, a componente I_z do momento angular é independente do tempo.

Ao invés de se calcular separadamente os valores esperados de I_x e I_y , calcula-se o valor esperado do operador $I_+ = I_x + iI_y$:

$$\langle I^+ \rangle(t) = \text{Tr}\{I^+ \rho(t)\} = \text{Tr}\{I^+ e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0) e^{-i\omega_0 I_z t}\} = \text{Tr}\{e^{-i\omega_0 I_z t} I^+ e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0)\}. \quad (2.63)$$

Considerando as identidades:^[19]

$$\begin{aligned} e^{-i\phi_z} I^+ e^{i\phi_z} &= I^+ e^{-i\phi_z} \\ e^{-i\phi_z} I^- e^{i\phi_z} &= I^- e^{+i\phi_z} \end{aligned} \quad (2.64)$$

obtem-se:

$$\langle I^+ \rangle(t) = \text{Tr}\{e^{-i\omega_0 t} I^+ \rho(0)\} = e^{-i\omega_0 t} \text{Tr}\{I^+ \rho(0)\} = e^{-i\omega_0 t} \langle I^+ \rangle(0) = e^{-i\omega_0 t} I^+ \quad (2.65)$$

e separando as partes real e imaginária da equação (2.65) temos:

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle(t) &= I_x \cos(\omega_0 t) + I_y \text{sen}(\omega_0 t) \\ \langle I_y \rangle(t) &= -I_x \text{sen}(\omega_0 t) + I_y \cos(\omega_0 t) \end{aligned} \quad (2.66)$$

Estas variações correspondem a rotações em torno do campo magnético aplicado ao longo da direção z , ou seja, o valor esperado do momento angular corresponde a um movimento de precessão em torno do campo magnético aplicado com frequência dada por $\omega_0 = \gamma B_0$, conhecida como frequência de Larmor.

2.6.3 Sistema girante de coordenadas.

Como já visto no item anterior, sob a interação Zeeman a expressão obtida para a evolução do operador densidade é dada por:

$$\rho(t) = e^{+i\omega_0 I_z t} I_\alpha e^{-i\omega_0 I_z t}; I_\alpha = I_x; I_y; I_z, \quad (2.67)$$

que representa a rotação do operador I_α de um ângulo $\omega_0 t$ em torno do eixo z , ou, em outras palavras, a precessão do operador I em torno do campo $B_0 \hat{z}$ com frequência ω_0 .

O efeito deste movimento de precessão é geralmente eliminado através da mudança apropriada do sistema de referência fixo para um sistema de referência que gira em torno do eixo z com frequência $\omega_r \approx \omega_0$. Tal sistema de referência é denominado sistema girante de coordenadas, correspondendo a um referencial onde o movimento de precessão devido à interação Zeeman é “eliminado”.

Formalmente, o operador densidade visto pelo referencial girante pode ser escrito como:

$$\rho_R(t) = e^{-i\omega_R I_z t} \rho(t) e^{i\omega_R I_z t} = e^{-i\omega_R I_z t} e^{+i\omega_0 I_z t} I_\alpha e^{-i\omega_0 I_z t} e^{i\omega_R I_z t} = e^{-i(\omega_R - \omega_0) I_z t} I_\alpha e^{i(\omega_R - \omega_0) I_z t} \quad (2.68)$$

e, considerando o caso “ideal” $\omega_R = \omega_0$ se obtém que:^[17, 19]

$$\rho_R(t) = I_\alpha. \quad (2.69)$$

De agora em diante será utilizado este referencial para analisar todas as outras interações dos spins nucleares com os campos magnéticos ou elétricos de origem interna ou externa à amostra.

2.6.4 Efeitos dos campos de radiofrequência sobre os spins nucleares.

Em ressonância magnética nuclear, além do campo magnético estacionário aplicado ao longo da direção \hat{z} , aplica-se ao sistema de spins nucleares um segundo campo magnético $B_1 \ll B_0$, com amplitude da ordem de 10 Gauss, que oscila no plano xy com a frequência de Larmor. Em campos magnéticos típicos usados em RMN (1-10 T), a frequência de Larmor é da ordem de 40-400 MHz para o núcleo ^1H , por exemplo. Estas frequências encontram-se na faixa de ondas de rádio e, por esta razão, este segundo campo magnético é denominado campo de radiofrequência ou, simplesmente, de campo de RF. Sendo uma perturbação dependente do tempo com energia igual à separação entre níveis adjacentes de energia referentes à interação Zeeman, ela será responsável pela excitação dos spins nucleares. Como estes campos oscilantes são aplicados com frequência igual à frequência do sistema girante de coordenadas, eles serão vistos como estacionários neste referencial.

Os campos de RF são normalmente aplicados com duração bem definida, na forma de pulsos. Por esta razão, é dito que são aplicados pulsos de RF ao sistema de spins. Será visto agora detalhadamente os efeitos destes pulsos de RF do ponto de vista do operador densidade no sistema girante de coordenadas.

De um modo simplificado podemos expressar o campo de RF na forma:

$$B_1(t) = B_1 \cos(\omega_{RF} t + \phi). \quad (2.70)$$

A fase ϕ indicará a direção do campo de RF ao longo do plano (x,y) do sistema girante de coordenadas. Por exemplo, para $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ e 270° teremos, respectivamente, as seguintes orientações escolhidas arbitrariamente para B_1 : x, y, -x, e -y. Esta possibilidade de aplicar os pulsos de RF com orientações distintas é de fundamental importância em RMN, possibilitando a manipulação adequada dos spins.

Logo, a Hamiltoniana que descreve o efeito do campo de RF no sistema girante de coordenadas é então dada por:

$$H_{RF} = -\gamma\hbar I_\alpha B_{1\alpha}, \quad (2.71)$$

onde $\alpha = x, y, -x, \text{ e } -y$ define a orientação de B_1 . Utilizando-se a forma genérica da equação (2.47) pode-se escrever:

$$e^{i(\gamma B_{1\alpha})I_\alpha t} I_\alpha e^{-i(\gamma B_{1\alpha})I_\alpha t}. \quad (2.72)$$

Desta forma, se tem que a aplicação de um pulso de RF resulta na rotação da componente do operador momento angular I_α em torno do campo de RF $B_{1\alpha}$ de um ângulo $\beta_\alpha = \gamma B_{1\alpha} t$, onde t corresponde à duração do pulso de RF. Por exemplo, se um pulso de RF é aplicado ao estado de equilíbrio, com o campo de RF ao longo da direção x do sistema girante de coordenadas, B_{1x} , durante um intervalo de tempo t , de modo que $\beta_x = \gamma B_{1x} t = \pi/2$, sobre o operador densidade $\rho(0) = I_z$, é obtido como resultado uma rotação de $\pi/2$ de I_z em torno do eixo x, levando-o para a direção y, segundo a regra da mão direita. Ou seja:

$$\rho(t) = e^{i(\gamma B_{1x})I_x t} I_z e^{-i(\gamma B_{1x})I_x t} = I_z \cos(\pi/2) - I_y \text{sen}(\pi/2) = -I_y. \quad (2.73)$$

Se a intensidade do campo B_1 ou o tempo de duração do pulso é duplicado, tem-se que $\beta_x = \gamma B_{1x} t = \pi$, resultando na inversão do spin. ^[21]

Estes resultados podem ser generalizados dizendo que no sistema girante de coordenadas o efeito da aplicação dos pulsos de RF sobre o sistema de spins pode ser representado por matrizes de rotação em torno dos eixos x, y, -x e -y ou em torno de um eixo oblíquo qualquer. Os efeitos de campos locais na direção z, por exemplo, interação Zeeman, também podem ser descritos como rotações em torno deste eixo.

2.6.5 O sinal de RMN sob Interação Zeeman.

Após um pulso de RF de $\pi/2$, o operador I_y evoluirá apenas sob a ação do campo magnético estacionário B_0 e, no sistema fixo de coordenadas, obtém-se:

$$\rho(t) = e^{i(\gamma B_0)I_z t} I_y e^{-i(\gamma B_0)I_z t} = I_y \cos(\omega_0 t) - I_x \text{sen}(\omega_0 t). \quad (2.74)$$

Este resultado indica que o momento magnético estará executando um movimento de precessão com a frequência de Larmor em torno do campo B_0 e contido no plano (x,y).

Considerando que o momento magnético do spin nuclear é dado pela equação $\mu = \gamma \hbar I$ e que para um número muito grande de núcleos idênticos a magnetização total é dada pela equação $M = \sum_i \langle \mu_i \rangle$, pode-se estender o resultado da equação (2.74) para a magnetização transversal esperada, dizendo que ela executa também o mesmo movimento de precessão:

$$\langle M_{xy}(t) \rangle = \langle M_x \rangle \cos(\omega_0 t + \delta) + \langle M_y \rangle \text{sen}(\omega_0 t + \delta), \quad (2.75)$$

onde δ dependerá da direção e sentido do campo B_1 aplicado ao estado de equilíbrio I_z .

Como dito no início deste capítulo, a mesma bobina que gera o campo de RF é utilizada para detectar o sinal de RMN, o qual resulta da precessão descrita na equação (2.75). Esta precessão da magnetização gera uma variação de fluxo de campo magnético no interior da bobina, o qual, pela Lei de Faraday-Lenz, resulta na geração de uma força-eletromotriz. Esta tensão alternada que oscila na frequência de Larmor é chamada “*free-induction-decay*”, termo que define o sinal de RMN pela sigla FID.

2.6.6 Interação quadrupolar elétrica em sistemas de spins nucleares com $I=3/2$.

Uma outra interação de interesse na RMN é a interação quadrupolar elétrica e constitui a base deste trabalho. Esta interação ocorre entre o gradiente de campo elétrico gerado pela distribuição de cargas ao redor do núcleo e o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. Portanto, é uma interação local que ocorre no sítio nuclear. O momento de quadrupolo é uma consequência da distribuição de cargas nucleares, e está presente na maioria dos núcleos com momento angular total $I > 1/2$. O gradiente de campo elétrico médio é representado por um tensor \vec{V} , que pode ser deduzido pelas leis da eletrostática, e depende somente da geometria da distribuição de cargas ao redor do núcleo. Desta forma,

ao redor do sítio nuclear $Tr\{V\}=0$, valendo a equação de Laplace $\nabla^2 V = 0$.^[20, 23] Um tratamento generalizado desta interação pode ser encontrado nas referências [17,19]. Entretanto, para as aplicações desta seção e as demais desenvolvidas no restante deste trabalho, será suficiente considerarmos a aproximação de altos campos magnéticos externos, ou seja, somente a parte secular da Hamiltoniana quadrupolar será considerada devido à natureza da estrutura do composto líquido cristalino empregado neste estudo e que o tensor de gradiente de campo elétrico \vec{V} tem simetria axial, ou seja $V_{i,j} = 0$ para $i \neq j$.

Com estas considerações a Hamiltoniana quadrupolar pode ser escrita como^[21]:

$$H_Q = \frac{\omega_Q}{3} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\hat{1}] = \frac{\omega_Q}{3} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}, \quad (2.76)$$

Esta Hamiltoniana somada a Hamiltoniana Zeeman, apresenta quatro níveis de energia, sendo cada um deles associado às possíveis projeções da componente Zeeman do momento magnético total dos atômicos, I_z , na direção do campo magnético estático na \vec{B}_z , $3/2$, $1/2$, $-1/2$ e $-3/2$, em ordem crescente de energia. Do ponto de vista da Computação Quântica, a associação destes níveis com um sistema de dois q-bits é direta, como mostrado na Figura - 2.1. No caso de sistemas de spins quadrupolares, o número de q-bits associados aos níveis de energia é $(2I+1)=2N$, onde N é o número de q-bits associado ao sistema.

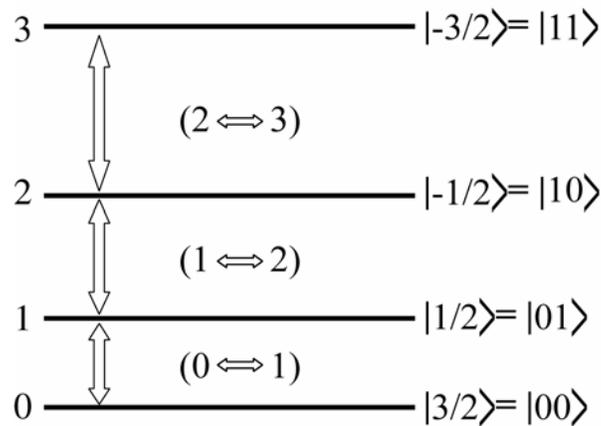


Figura - 2.1: Níveis de energia da Hamiltoniana Zeeman e quadrupolar para um spin com $I=3/2$, e seus respectivos q-bits associados

Após um pulso de RF de $\theta = \pi/2$ não-seletivo, na direção y sobre I_z , que excita todas as transições simultaneamente, o operador I_x evoluirá apenas sob a ação das interações Zeeman e quadrupolar. Após este pulso, no sistema girante de coordenadas, teremos:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3/4}e^{-i2\omega_Q t} & 0 & 0 \\ \sqrt{3/4}e^{i2\omega_Q t} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3/4}e^{i2\omega_Q t} \\ 0 & 0 & \sqrt{3/4}e^{-i2\omega_Q t} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.77)$$

Logo, pode-se, por exemplo, determinar a evolução do operador $I_x + iI_y$ em função do tempo calculando o seu valor esperado:

$$\langle I_x(t) + iI_y(t) \rangle = \text{Tr}[\rho(t)(I_x + iI_y)] = 3 \cos(2\omega_Q t) + 2 \cos(0t). \quad (2.78)$$

A equação (2.78) representa, de forma simplificada, o sinal FID adquirido, cuja composição de frequências, obtida através da sua transformada de Fourier corresponde a duas linhas centradas em $-\omega_Q$ (transição 23) e $+\omega_Q$ (transição 01) com amplitudes 3/4 e outra posicionada na frequência zero (transição 12) com amplitude 1 como mostrado na Figura - 2.2:

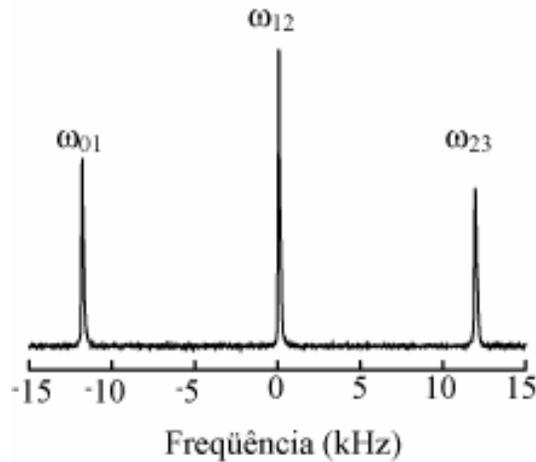


Figura - 2.2: Espectro do ^{23}Na no cristal líquido decil sulfato de sódio. Este espectro corresponde à equação (2.78), a qual está associado a Hamiltoniana (2.76) após um pulso de RF que promove transições entre todos os níveis de energia.

De um modo geral, os pulsos não-seletivos são representados nas diferentes direções por: $P_x = e^{iI_x\theta}$, $P_y = e^{iI_y\theta}$, $P_{-x} = e^{-iI_x\theta}$ e $P_{-y} = e^{-iI_y\theta}$, que são rotações representadas por operadores unitários.

Os pulsos acima citados são rotações de um ângulo θ ao redor do eixo representado pelo operador de spin. Assim a relação de amplitudes da Figura - 2.2 somente será válida se o pulso for extremamente curto, ou seja, o seu tempo de duração é muito menor que o tempo da evolução quadrupolar, excitando todas as linhas igualmente e simultaneamente. Na linguagem da RMN estes pulsos são chamados de pulsos “hard”. Na realidade, estes pulsos não existem. Pulsos reais levam um determinado tempo para serem aplicados. Para garantirmos que todos níveis de energia estão sendo igualmente excitados e que a relação de amplitudes das linhas se mantenha, são usados pulsos de $\theta = \pi/20$, com um tempo de aplicação dez vezes menos que um pulso real de $\theta = \pi/2$. Como resultado, se obtém uma projeção menor da magnetização no eixo y, porém o mesmo espectro será observado, agora com intensidade dada por:

$$\langle I_x(t) + I_y(t) \rangle = [3 \cos(2\omega_Q t) + 2 \cos(0)] \text{sen}(\theta) \quad (2.79)$$

No contexto da computação quântica via RMN, é fundamental a aplicação de pulsos capazes de excitar apenas uma transição do espectro quadrupolar, permitindo a execução de portas lógicas. Tais pulsos são denominados pulsos seletivos.

Como exemplo, aplicando um pulso de $\theta = \pi/2$ seletivo na transição 23, somente é observado a linha referente à transição ω_{23} do espectro de equilíbrio apresentado na Figura - 2.2.

A descrição matemática destes pulsos segue a referência^[24], e será apresentada a seguir. No referencial girante com frequência angular ω_{RF} , o operador evolução temporal para um pulso de RF pode ser construído da seguinte maneira:

$$U = P_\alpha = \exp \left\{ -i \left[\Delta\omega I_z - \omega_1 I_\alpha + \frac{\omega_Q}{3} (3I_z^2 + I^2) \right] t_p \right\}, \quad (2.80)$$

Nesta expressão, o parâmetro $\Delta\omega = \omega_{RF} - \omega_L$ é diferença entre a frequência de Larmor (ω_L) e a frequência da RF (ω_{RF}), chamada também de frequência de *off-set*. A intensidade do pulso de RF é especificada por $\omega_1 = \gamma B_1$, onde B_1 é a amplitude do pulsos de RF ; I_α é o operador de momento angular de spin correspondendo a um pulso com fase α ($\alpha = 0, 1, 2, 3$) representando as fases $x, y, -x$ e $-y$, respectivamente e t_p é o tempo de aplicação do pulso. Uma representação analítica deste operador que representa os pulsos pode ser conseguida através da diagonalização da Hamiltoniana, permitindo expressar a forma matricial do operador exponencial.

No caso de uma transição seletiva, a condição $\omega_L \gg \omega_Q \gg \omega_1$ deve ser satisfeita, e ainda $\omega_{RF} = (E_r - E_s)/\hbar$, onde r e s representam dois níveis adjacentes conectados pelo pulso seletivo. De acordo com a referência [24] os operadores de momento angular I_α podem ser decompostos em termos de operadores de transição seletiva entre níveis adjacentes, de acordo com a expressão :

$$I_\alpha = \sum_{rs} \sqrt{c^{rs}} I_\alpha^{rs} ; I_z = \sum_{rs} c^{rs} I_z^{rs} \quad (2.81)$$

com $c^{rs} = I(I+1) - m_r m_s$

Os operadores I_α^{rs} correspondem a operadores de transição seletiva entre níveis adjacentes. Então, para se descrever um pulso seletivo na transição $r \rightarrow s$ com ângulo de nutação $\theta = \omega_1 t_p$ é necessário satisfazer a condição $\omega_{RF} = (E_r - E_s)/\hbar$ e $I_\alpha = \sqrt{c^{rs}} I_\alpha^{rs}$, as quais correspondem ao caso $\omega_1 \ll \omega_Q$. Sob estas condições:

$$U = P_\alpha^{rs}(\theta) = \exp \left\{ -i \frac{\theta \omega_Q}{\omega_1} \left[\frac{\Delta\omega I_z}{\omega_Q} \right] - \frac{\omega_1 \sqrt{c^{rs}} I_\alpha^{rs}}{\omega_Q} + \frac{1}{3} (3I_z^2 + I^2) \right\}, \quad (2.82)$$

e o argumento que aparece no termo exponencial pode ser facilmente diagonalizado e assim obter a expressão matricial dos operadores dos pulsos seletivos. A fim de se obter tais matrizes, deve-se escolher $\Delta\omega = -2\omega_Q, 0, +2\omega_Q$ para as transições 23 ($|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$), 12 ($|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$), e 01 ($|-1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$), respectivamente. As equações abaixo apresentam as matrizes os pulsos de transição seletiva.^[24, 25]

$$P_{\alpha}^{01}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{2i\omega_Q t_p} & isen\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{i\left(2\omega_Q t_p - \frac{\pi}{2}\alpha\right)} & 0 & 0 \\ isen\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{i\left(2\omega_Q t_p + \frac{\pi}{2}\alpha\right)} & \cos\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{2i\omega_Q t_p} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-4\omega_Q t_p} \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

$$P_{\alpha}^{01}(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-\omega_Q t_p} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\omega_Q t_p} & isen\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\left(\omega_Q t_p - \frac{\pi}{2}\alpha\right)} & 0 \\ 0 & isen\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\left(\omega_Q t_p + \frac{\pi}{2}\alpha\right)} & \cos\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{i\omega_Q t_p} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\omega_Q t_p} \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

$$P_{\alpha}^{23}(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-4\omega_Q t_p} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{2i\omega_Q t_p} & isen\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{i\left(2\omega_Q t_p - \frac{\pi}{2}\alpha\right)} \\ 0 & 0 & isen\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{i\left(2\omega_Q t_p + \frac{\pi}{2}\alpha\right)} & \cos\left(\frac{\sqrt{3}\theta}{2}\right)e^{2i\omega_Q t_p} \end{pmatrix}. \quad (2.85)$$

É importante notar que os elementos diferentes de zero são modulados por um fator exponencial que depende de ω_Q e t_p . Este efeito ocorre devido à interação quadrupolar, e os fatores de modulação são significantes somente quando o termo $2\pi/\omega_Q$ é comparável à duração do pulso. Pode-se notar também quando $t_p = 2n\pi/\omega_Q$, onde n é um número inteiro, que as matrizes que representam os pulsos de transição seletiva tornam-se independentes da frequência quadrupolar, e se reduzem exatamente aos pulsos seletivos ideais apresentados na referência [26].

Como exemplo, após a aplicação dos pulsos seletivos de $\pi/2$ (P_y^{01} , P_y^{12} e P_y^{23}) sobre o estado de equilíbrio, é possível determinar a evolução do operador $I_x + iI_y$ em função do tempo, calculando o valor esperado deste operador. Obtem-se então os respectivos sinais de RMN, apresentados na equação (2.86). Cada um destes sinais corresponde às transições específicas em, $+\omega_Q$ (transição 01); 0 (transição 12) e $-\omega_Q$ (transição 23) com amplitudes $\sqrt{3/4}$, 1 e $\sqrt{3/4}$, respectivamente:

$$\begin{aligned}
P_y^{01}(\pi/2) &\Rightarrow \langle I_x(t) + iI_y(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)(I_x + iI)\} = \sqrt{3/4}e^{-i\omega_0 t} \\
P_y^{12}(\pi/2) &\Rightarrow \langle I_x(t) + iI_y(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)(I_x + iI)\} = 1 \\
P_y^{23}(\pi/2) &\Rightarrow \langle I_x(t) + iI_y(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)(I_x + iI)\} = \sqrt{3/4}e^{i\omega_0 t}
\end{aligned} \tag{2.86}$$

2.6.7 Acoplamento escalar magnético entre dois núcleos com spin 1/2 acoplados.

Outro acoplamento de interesse na RMN e particularmente na computação quântica, é o acoplamento escalar magnético que também é conhecido como interação J , ou como interação indireta dipolar. Esta é uma interação entre dois spins, e a informação sobre o estado de um spin é transmitida ao outro spin através dos elétrons de ligação da molécula^[27]. Desde os primeiros trabalhos em computação quântica envolvendo RMN, este tipo de interação vem sendo considerada^[28].

No caso de dois spins acoplados A e B com diferentes vizinhanças químicas na presença de altos campos magnéticos, a Hamiltoniana que descreve este tipo de interação é dada por:

$$H = -\gamma_A \hbar B_z I_{zA} - \gamma_B \hbar B_z I_{zB} + J(I_{zA} \bullet I_{zB}), \tag{2.87}$$

que fornece uma matriz diagonal, sendo as auto energias associadas às funções de onda $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ e $|\beta\beta\rangle$. O primeiro rótulo dos kets se refere ao spin A e o segundo rótulo ao spin B . O símbolo α quer dizer que o spin aponta na direção do campo magnético estático, e o símbolo β que o spin aponta na direção oposta ao campo estático. Se o acoplamento J é pequeno em relação à diferença de frequência de ressonância dos dois núcleos, então a equação (2.88) que fornece a forma matricial da equação (2.87), possui a forma diagonal, com auto valores na ordem crescente de energia, da esquerda para a direita.

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B) + \frac{J}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B) - \frac{J}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \frac{J}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{J}{4} \end{bmatrix} \tag{2.88}$$

onde $\nu_A = \gamma_A B_0 / \hbar$ e $\nu_B = \gamma_B B_0 / \hbar$. A representação em níveis de energia é dada na Figura - 2.3, e a associação deste níveis com um sistema de dois q-bis é direta.

As linhas tracejadas entre os níveis de energia representam as transições com probabilidade diferente de zero, de acordo com a regra de ouro de Fermi que é proporcional

à $|\langle \Psi_B | I_x | \Psi_A \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \Psi_B | I_+ + iI_- | \Psi_A \rangle|^2$ [29], onde $|\Psi_A\rangle$ e $|\Psi_B\rangle$ são as funções de onda $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle$ e $|\beta\beta\rangle$. Portanto, teremos quatro possíveis transições.

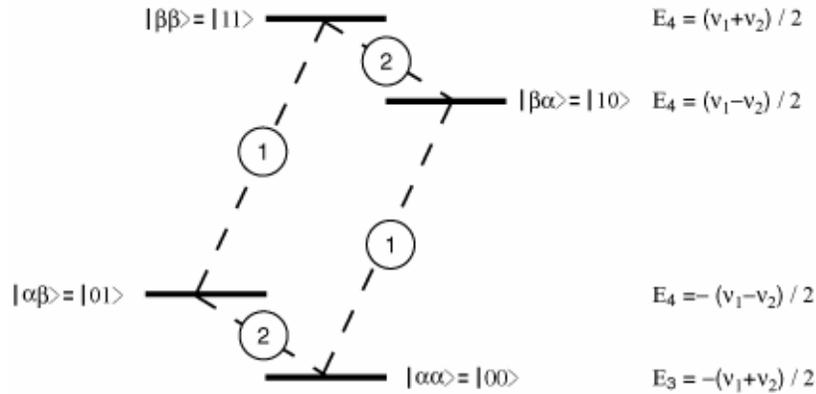


Figura - 2.3: Níveis de energia associados a um sistema de spins $\frac{1}{2}$ com acoplamento J. As linhas tracejadas representam as transições permitidas.

Como exemplo, calcularemos o espectro de equilíbrio utilizando o formalismo da matriz densidade. Primeiramente é necessário definir quem são os operadores $I_{k\lambda}$ ($k = x, y, z; \lambda = A, B$) para dois spins acoplados. Estes operadores são dados pelo produto direto das matrizes de Pauli de cada um dos spins e a matriz identidade e são apresentados na equações (2.89), (2.90) e (2.91): [22, 30, 31]

$$I_{zA} = I_z \otimes \hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.89}$$

$$I_{zB} = \hat{1} \otimes I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
I_{xA} &= I_x \otimes \hat{1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
I_{xB} &= \hat{1} \otimes I_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.90}$$

$$\begin{aligned}
I_{yA} &= I_y \otimes \hat{1} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
I_{yB} &= \hat{1} \otimes I_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.91}$$

e os operadores que atuam sobre o espaço dos dois spins serão $I_x = I_{xA} + I_{xB}$, $I_y = I_{yA} + I_{yB}$ e $I_z = I_{zA} + I_{zB}$.

Após um pulso de RF de $\pi/2$ sobre ambos os spins (não seletivo) na direção y sobre $I_z = I_z^A + I_z^B$ (que representa a magnetização no equilíbrio térmico), o operador $I_x = I_x^A + I_x^B$ evoluirá apenas sob a ação das interações Zeeman e J, e no sistema girante de coordenadas teremos:

$$\rho(t) = e^{-i\omega_J t} I_x e^{i\omega_J t} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & e^{-i2\pi\left(\nu_B - \frac{J}{2}\right)t} & e^{-i2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t} & 0 \\ e^{i2\pi\left(\nu_B - \frac{J}{2}\right)t} & 0 & 0 & e^{-i2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t} \\ e^{i2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t} & 0 & 0 & e^{-i2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t} \\ 0 & e^{i2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t} & e^{i2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t} & 0 \end{bmatrix} \tag{2.92}$$

Logo, pode-se determinar a evolução do operador I_x em função do tempo calculando o seu valor esperado:

$$\langle I_x(t) \rangle = \cos \left[2\pi \left(\nu_A - \frac{J}{2} \right) t \right] + \cos \left[2\pi \left(\nu_A + \frac{J}{2} \right) t \right] + \cos \left[2\pi \left(\nu_B - \frac{J}{2} \right) t \right] + \cos \left[2\pi \left(\nu_B + \frac{J}{2} \right) t \right] \quad (2.93)$$

A equação (2.93) representa, de forma simplificada, o sinal FID adquirido, cuja composição espectral corresponde a quatro linhas posicionadas nas frequências $\nu_A - \frac{J}{2}$, $\nu_A + \frac{J}{2}$, $\nu_B - \frac{J}{2}$ e $\nu_B + \frac{J}{2}$, todas com a mesma amplitude, como apresentado na Figura - 2.4.

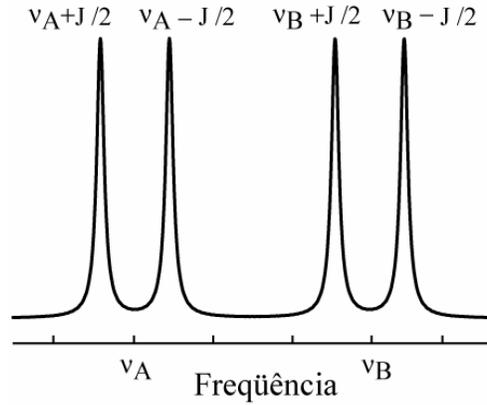


Figura - 2.4: Espectro de equilíbrio de um sistema de dois spins A e B.

Assim como no caso dos spins quadrupolares, é possível definir os pulsos seletivos que excitam somente uma ou duas linhas do espectro de RMN, permitindo a criação de estados pseudo-puros, execução de portas lógicas, e algoritmos quânticos^[32]. Um aprofundamento do tratamento deste tipo de acoplamento pode ser encontrado nas referências [19] e [29].

2.7 Descrição da criação de estados pseudo-puros através do operador densidade.

A fim de apresentar como se constroem os estados pseudo-puros introduzidos no capítulo 1, considera-se o estado inicial de equilíbrio térmico no limite de altas temperaturas, que pode ser representado pelo seguinte operador densidade:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} + \frac{1}{Z} \frac{H}{k_B T} = \frac{1}{Z} + \frac{1}{k_B T} \Delta \rho_{eq} \quad (2.94)$$

Lembrando novamente, que operações unitárias, U , só afetam a segunda parte do operador, mantendo a primeira invariante. Em outras palavras, se aplicando-se um conjunto de pulsos de RF, que implementam essas operações unitárias, eles só afetarão o operador densidade de desvio $\Delta\rho$. Assim, se for possível descobrir uma seqüência de pulsos que faça o operador densidade de desvio se comportar como um operador densidade de estado puro, terá sido criado um estado pseudo-puro, e, a partir daí, outras operações lógicas atuando neste estado poderão ser implementadas. Essas duas características permitem a observação da evolução de estados pseudo-puros em um *background* constituído por uma mistura estatística uniforme. A forma de preparação de um estado pseudo-puro, ou seja, o conjunto de pulsos de RF que levam a tais estados, depende basicamente das interações de spin nuclear presentes no sistema em questão. Uma vez que os exemplos apresentados neste texto envolverão, a interação quadrupolar elétrica em sistemas de spins $3/2$, será apresentado um método de criação de estados pseudo-puros para este caso específico, embora seja possível utilizar um processo bastante semelhante para o caso de dois spins $1/2$ acoplados.^[26, 33]

2.7.1 Criação de estados pseudo-puros em um sistema de núcleos quadrupolares.

Tal como descrito na seção-2.6.6, em RMN um sistema de 2 q-bits pode ser representado por um sistema de spins $3/2$, sendo a interação Zeeman e a quadrupolar elétrica dominantes no sistema. Uma vez que para altos campos magnéticos a ordem de grandeza da interação quadrupolar elétrica é muito menor que da interação Zeeman, o estado de equilíbrio térmico pode ser representado apenas considerando a última, ou seja, a matriz densidade no equilíbrio térmico será dada pela equação (2.54), e numericamente pode ser expressa como:

$$\rho_{EQ} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

sendo o segundo termo da direita, o operador densidade de desvio $\Delta\rho$.

Como descrito no capítulo 1, a idéia de se criar um estado pseudo-puro, é que ele tenha apenas excesso ou falta de população em um dos níveis de energia, em relação aos outros níveis, que devem ter suas populações iguais. Para se conseguir estes tipos de

distribuição de população, são utilizadas duas seqüências de pulsos neste sistema, sendo que os operadores que representam a ação das seqüências de pulsos são U_1 e U_2 , e são aplicados da **direita** para a **esquerda**.

$$U_1 = P_x^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right)P_x^{12}(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{2} & 0 \\ 0 & i & 0 & i \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.96)$$

$$U_2 = P_{-x}^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right)P_x^{12}(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{2} & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

As ações destes operadores no estado de equilíbrio criam os estados dados nas equações (2.97) e (2.98):

$$\rho_1 = U_1 \rho_{EQ} U_1^\dagger = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -i \\ 0 & 0 & i & -1/2 \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

$$\rho_2 = U_2 \rho_{EQ} U_2^\dagger = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & i \\ 0 & 0 & -i & -1/2 \end{pmatrix}. \quad (2.98)$$

Somando as duas contribuições e dividindo por 2, obtém-se a matriz densidade do estado pseudo-puro $|00\rangle$, que pode ser escrita como:

$$\rho_{00} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad (2.99)$$

ou em analogia com um estado puro:

$$\rho_{00} = \frac{1}{4}(1-\varepsilon) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.100)$$

onde $\varepsilon = \hbar\omega_0/2k_B T$.

Deste modo, tem-se novamente uma matriz densidade média do tipo:

$$\rho = \alpha \hat{1} + \varepsilon |00\rangle\langle 00| \quad (2.101)$$

É importante notar que a matriz densidade média (2.99) somente pode ser obtida através da média da ação dos operadores unitários U_1 e U_2 , pois operações unitárias não mudam o espectro de auto valores de um Hamiltoniano. Entretanto um estado pseudo-puro possui um espectro de auto valores diferente do seu estado de partida, o estado de equilíbrio térmico que é proporcional à I_z . Tal fato pode ser observado, considerando que a Hamiltoniana de um estado pseudo-puro seria proporcional à matriz densidade deste estado, que somente possui elementos na diagonal diferentes de I_z .

Os estados pseudo-puros referentes aos estados $|01\rangle\langle 01|$, $|10\rangle\langle 10|$ e $|11\rangle\langle 11|$ também podem ser criados de maneira similar utilizando as seqüências de pulsos representadas pelos operadores abaixo:

$$\begin{aligned} \rho_{00} &= \left[P_{\pm x}^{23} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right] \rho_{eq} \left[P_{\pm x}^{23} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right]^\dagger = \alpha \hat{1} + \varepsilon |00\rangle\langle 00| \\ \rho_{01} &= \left[P_x^{01} (\pi) P_{\pm x}^{23} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right] \rho_{eq} \left[P_x^{01} (\pi) P_{\pm x}^{23} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right]^\dagger = \alpha \hat{1} + \varepsilon |01\rangle\langle 01| \\ \rho_{10} &= \left[P_{\pm x}^{01} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{23} (\pi) P_x^{12} (\pi) \right] \rho_{eq} \left[P_{\pm x}^{01} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{23} (\pi) P_x^{12} (\pi) \right]^\dagger = \alpha \hat{1} - \varepsilon |10\rangle\langle 10| \\ \rho_{11} &= \left[P_{\pm x}^{01} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right] \rho_{eq} \left[P_{\pm x}^{01} \left(\frac{\pi}{2} \right) P_x^{12} (\pi) \right]^\dagger = \alpha \hat{1} - \varepsilon |11\rangle\langle 11| \end{aligned} \quad (2.102)$$

Note que a fase inicial dos estados (sinal + ou -) não é a mesma para todos os estados pseudo-puros e simplesmente indica se o estado pseudo-puro inicia com excesso ou falta de população em relação aos outros níveis de energia. Um outro fato é que as matrizes que representam os estados $|00\rangle\langle 00|$, $|01\rangle\langle 01|$, $|10\rangle\langle 10|$ e $|11\rangle\langle 11|$ não são as matrizes densidades parciais detectáveis por RMN através dos processo de tomografia, mas podem ser obtidas diretamente através dessas, somando ou subtraindo um fator constante $\varepsilon/4$ vezes a matriz identidade. As matrizes densidades obtidas por RMN serão como o último termo

da equação (2.99). Uma vez que se é possível obter os quatro estados pseudo-puros previstos num sistema de spins nucleares $I=3/2$, torna-se possível a execução de portas lógicas e possíveis algoritmos quânticos citados no capítulo 1.

Considerando o formalismo da matriz densidade apresentado, a descrição analítica dos pulsos de transição seletiva e a forma de construção de estados pseudo-puros a partir do estado de equilíbrio, o restante deste trabalho será baseado nestas ferramentas.

Capítulo - 3

3 O Processo de Tomografia da Matriz Densidade.

No campo da informação quântica, a RMN tem muito a oferecer no estudo de processos quânticos fundamentais. Como é sabido, a mecânica quântica inteira pode ser formulada em termos do formalismo da matriz densidade. Esta informação tem uma importante vantagem em relação àquela mais usual em termos de funções de onda: ela serve tanto para sistemas puros quanto para sistemas que se encontram em uma mistura estatística de estados, adequando-se perfeitamente à proposta da RMN, como demonstrado nos capítulos anteriores.

Este capítulo tem como objetivo apresentar a descrição teórica de um método inédito de tomografia da matriz densidade para um sistema de núcleos de spins quadrupolares com $I=3/2$. Para tanto, faz-se necessário, primeiramente o entendimento de um procedimento técnico de aquisição do sinal de RMN. Na computação quântica, assim como em técnicas modernas de RMN, são aplicados vários pulsos de RF combinados com períodos de evolução, com o objetivo de codificar a informação específica que se deseja obter. Para que este objetivo seja alcançado, as fases dos pulsos devem ser escolhidas adequadamente de acordo com a evolução desejada dos sistemas de spins. No entanto, vários fatores experimentais podem vir a interferir na seleção do sinal desejado, comprometendo a qualidade dos resultados obtidos. Muitos desses fatores estão associados a imperfeições nos pulsos de RF e no próprio sistema de aquisição (imperfeições de *hardware*), enquanto que outros estão relacionados com a evolução do sistema de spins, que, em muitos casos, leva ao aparecimento de sinais espúrios, os quais não contêm informação sobre o processo desejado. Em ambos os casos, os problemas podem ser minimizados ou mesmo eliminados variando-se as fases dos pulsos de RF e do receptor, de forma controlada, com o objetivo de selecionar o sinal desejado e eliminar os sinais espúrios. Há vários métodos de ciclagem de fases.^[34] Neste trabalho, foi suficiente a utilização do método de ciclagem de fases chamado de CYCLOPS (do inglês *CYCLing Ordered Phase Sequence*).^[35]

No contexto da computação quântica os diferentes pulsos de RF do CYCLOPS, com diferentes fases (0 , $\pi/2$, π e $3\pi/2$), e posterior aquisição do sinal representarão a leitura de um determinado estado coerente do sistema como citado no capítulo 2. A partir destas leituras, é possível manipular o sinal de RMN relacionando as amplitudes das linhas de RMN com os elementos da diagonal da matriz densidade do estado coerente do qual se está

fazendo a leitura. A partir daí, é possível extrapolar os resultados até um método geral de tomografia para sistemas de spins nucleares com $I=3/2$, expostos a altos campos magnéticos. Desta forma, primeiramente será feita uma descrição do método CYCLOPS e posteriormente, seu efeito sobre as amplitudes das linhas espectrais de RMN.

3.1 A detecção em fase e quadratura e o método CYCLOPS.

Como já foi discutido na seção 2.1, o sinal de RMN (FID) adquirido pela sonda de RMN contém as frequências naturais do sistema (próximas da frequência de Larmor $\omega_L = \gamma B_0$), da ordem de 100MHz em campos 10 T para o ^{23}Na . Porém, antes do sinal ser digitalizado, armazenado e passar pelo processo de transformada de Fourier, este sinal atravessa componentes eletrônicos analógicos, os quais fazem com que o sinal vindo da bobina receptora seja dividido em duas componentes com a mesma fase. Dizemos que o sinal passou por um “*splitter*”, passando agora por dois canais. Depois desta etapa, cada um dos sinais atravessa um outro componente analógico chamado de misturador de frequências ou “*mixers*”, que também são alimentados por um sinal de frequência igual à frequência de excitação, vinda do transmissor de RF, porém defasadas de 90° uma da outra. Estes componentes têm duas funções: A primeira é misturar as duas frequências de entrada, de forma que cada canal tenha como saída um sinal com as componentes da soma e da diferença dos sinais de entrada. A outra função é defasar o sinal de um dos canais de 90° em relação ao outro, como apresentado na Figura - 3.1. A componente em fase com o sinal inicial é chamada de “*fase*”, e a componente que foi defasada é chamada de “*quadratura*”. Por esta razão este método de aquisição é chamado de detecção em “*fase e quadratura*”. Este tipo de aquisição é muito útil na eliminação de artefatos indesejáveis no sinal adquirido.

Depois deste processo, cada sinal passa por um filtro, que elimina a componente de alta frequência, mantendo somente a de baixa frequência, da ordem de alguns kHz (faixa de áudio).

Somente depois do sinal atravessar toda esta eletrônica, então ele é digitalizado e processado e armazenado em um computador.

Simplificadamente, o sinal de RMN adquirido em fase e quadratura pode ser representado como mostrado na equação (3.1). Por simplicidade, será considerado $M_0=I$,

sendo que $e^{-\frac{t}{T_2}}$ é componente de decaimento exponencial do sinal no plano x,y , devido à relaxação do sistema.

$$M_p(t) = \left[\overbrace{\cos(\Delta\omega t + \delta)}^{FASE} + i \overbrace{\text{sen}(\Delta\omega t + \delta)}^{QUADRATURA} \right] \times e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.1)$$

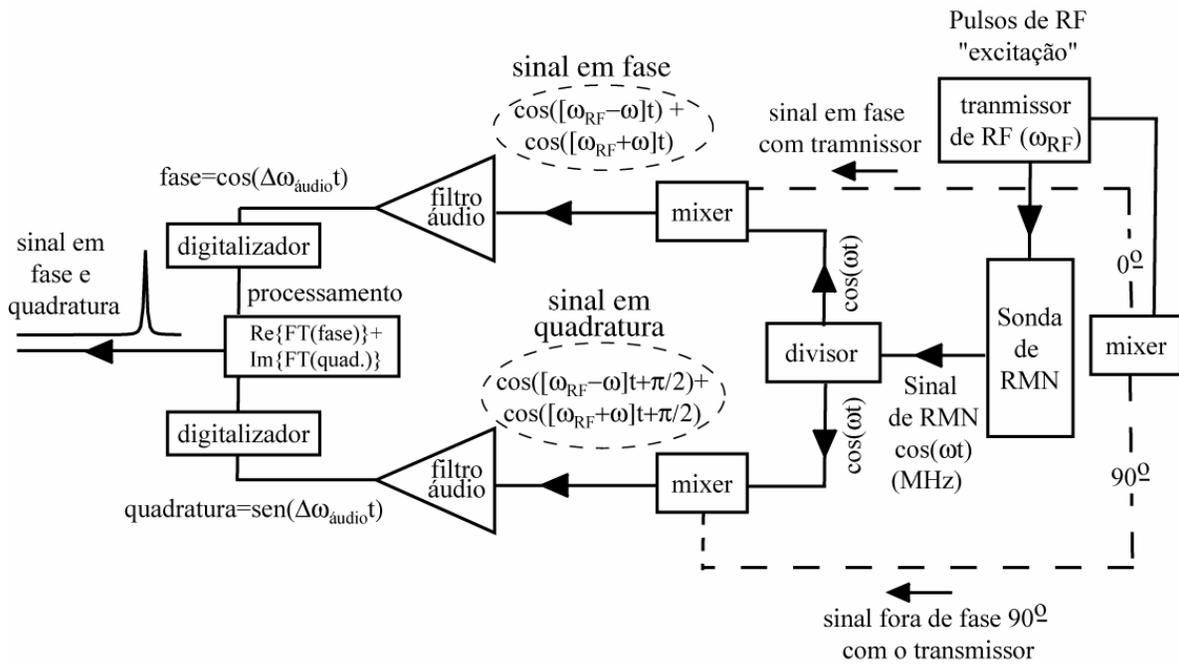


Figura - 3.1: Exemplo simplificado de um espectrômetro de RMN e da detecção em fase e quadratura.

Como aplicação do método de detecção em fase e quadratura, é considerado inicialmente um pulso de RF no referencial girante, ao longo do eixo y (fase y ou direção $p=y$) que roda a magnetização (inicialmente na direção z) de um ângulo de $\pi/2$ ao redor do eixo da direção de aplicação do pulso, segundo a regra da mão direita. Após este pulso a magnetização estará no plano transversal ao eixo z sobre o eixo x , correspondendo a uma fase inicial $\delta=0$ na equação (3.1), e o sinal de RMN é induzido na bobina receptora.

Considerando que o sinal de RMN está perfeitamente em fase e quadratura, a fase δ da equação (3.1) dependerá somente da fase do pulso de RF no referencial girante. Por exemplo, no caso anterior de um pulso na direção y de $\pi/2$ ($\delta = 0, p=y$), a parte real da transformada de Fourier do $\cos(\Delta\omega t)$ na equação (3.1), será uma função par em torno de

$\omega=0$, ou seja, possui uma “imagem” em $-\Delta\omega$, como mostra a Figura - 3.2 a). Por outro lado, a parte imaginária da transformada de Fourier da componente $\text{sen}(\Delta\omega t)$ do sinal será uma função ímpar com “imagem” também em $-\Delta\omega$, como mostra a Figura - 3.2 b). Somando-se estas duas componentes, a ressonância em $-\Delta\omega$ é eliminada, ficando somente com o sinal da parte positiva. Assim o efeito de “imagem” em torno do centro do espectro é eliminado como mostra Figura - 3.2 c). Este método de detecção é muito útil no caso de espectros com muitas ressonâncias, e as superposições de linhas devido a este tipo de ambigüidade serão eliminadas.

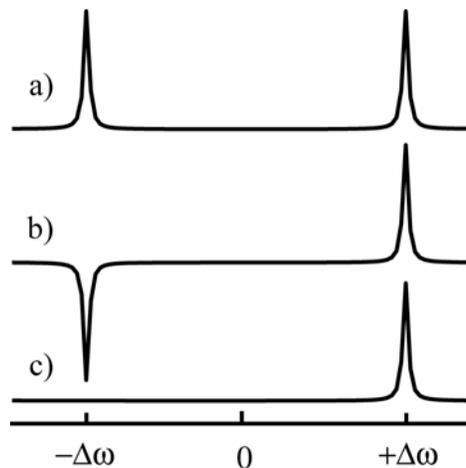


Figura - 3.2: Exemplo de detecção em fase e quadratura. a) Parte real da transformada de Fourier do $\cos(\Delta\omega t)$ na equação-1. b) Parte imaginária da transformada de Fourier do $\text{sen}(\Delta\omega t)$. c) Soma dos sinais adquiridos em fase e quadratura.

Entretanto, como apresentado na Figura - 3.1, o sinal de RMN é eletronicamente dividido em duas fases que posteriormente atravessam circuitos separados fisicamente, e algumas imperfeições de fase e de amplitude devido a esta separação. Estas imperfeições podem introduzir erros espectrais característicos, tais como: picos no centro do espectro devido a um sinal constante adquirido juntamente com o FID, pois a transformada de um sinal constante será uma distribuição delta, centrada em zero; falhas no processo de detecção em fase e quadratura, assim como na amplitude dos sinais que foram divididos, não eliminando completamente os efeitos de imagem apresentados na Figura - 3.2.^[36-39]

Uma das maneiras de se eliminar estes efeitos indesejáveis é através do método de CYCLOPS.^[35]

O método de CYCLOPS consiste num conjunto de pulsos de RF aplicados nas direções $p=y, -x, -y, e x$ correspondendo a uma mudança de fase na equação de $\delta = 0, \pi/2, \pi$ e $3\pi/2$, o que é equivalente a uma multiplicação da equação (3.1) por:^[35-37]

$$e^{i\delta} = e^{iN\frac{\pi}{2}} = 1, i, -1, -i \text{ para } N=0, 1, 2, 3. \quad (3.2)$$

A equação (3.2) mostra que a mudança na direção de aplicação dos pulsos de RF provoca uma rotação da magnetização inicial do FID no plano $(x-y)$ no sentido horário, e o que o espectrômetro de RMN adquire é uma força eletromotriz, com diferentes fases iniciais. A idéia do CYCLOPS é somar os FIDs obtidos após cada um dos pulsos de RF nas diferentes direções. Assim, para que o FID resultante seja diferente de zero (pois somando-se os elementos de (3.2) o resultado é zero) faz-se necessário que uma fase adicional seja aplicada aos sinais obtidos após cada pulso do CYCLOPS. Ou seja, a intenção é deixar todos os sinais obtidos com a mesma fase inicial. Esta operação matemática feita após a aquisição do sinal de RMN, corresponde à multiplicação do sinal de RMN após sua aquisição por $e^{-ir\frac{\pi}{2}} = 1, -i, -1, i$ para $r = 0, 1, 2$ e 3 . Esta forma de se manipular matematicamente o sinal de RMN após cada um dos pulsos do CYCLOPS é chamado de “roteamento” dados conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Roteamento dos dados do sinal adquirido pelo espectrômetro.

$r=0:$	$\text{Re}^1\{\text{FID}\} \rightarrow \text{Re}^2\{\text{FID}\}$	$\text{Im}^1\{\text{FID}\} \rightarrow \text{Im}^2\{\text{FID}\}$
$r=1:$	$\text{Re}^1\{\text{FID}\} \rightarrow -\text{Im}^2\{\text{FID}\}$	$\text{Im}^1\{\text{FID}\} \rightarrow \text{Re}^2\{\text{FID}\}$
$r=2:$	$\text{Re}^1\{\text{FID}\} \rightarrow -\text{Re}^2\{\text{FID}\}$	$\text{Im}^1\{\text{FID}\} \rightarrow -\text{Im}^2\{\text{FID}\}$
$r=3:$	$\text{Re}^1\{\text{FID}\} \rightarrow \text{Im}^2\{\text{FID}\}$	$\text{Im}^1\{\text{FID}\} \rightarrow -\text{Re}^2\{\text{FID}\}$

O fator r caracteriza o roteamento de dados, isto é, a maneira como os dados devem ser gravados no computador, para cada um dos FIDs adquiridos após cada um dos pulsos do CYCLOPS. Re^i e Im^i representam a parte imaginária e real do FID antes ($i=1$) e depois ($i=2$) do roteamento de dados, respectivamente, e a parte real e a parte imaginária são armazenadas em vetores separados. No caso de $r=0$, os dados são armazenados no computador com as fases originais. Se $r=2$, há a inversão da parte imaginária com a parte real do sinal. Se $r=1$ ou $r=3$, então o intercâmbio de dados é feito entre as partes real e imaginária do sinal. O roteamento de dados apresentado na Tabela 3.1 é equivalente à multiplicação do sinal induzido na bobina por:

$$e^{i\delta} = e^{-ir\frac{\pi}{2}} = 1, -i, -1, i, \text{ para } r=0, 1, 2, 3. \quad (3.3)$$

Desta forma, cada um dos FIDs adquiridos terá a mesma fase inicial. Somando-se os quatro FIDs armazenados de acordo com o roteamento de dados acima descrito, a transformada de Fourier do FID resultante fornecerá um espectro livre de determinadas imperfeições, como por exemplo quando se tem uma componente de corrente contínua (DC) superposta ao FID, ou quando a detecção em fase e quadratura não é perfeita, e a subtração dos espectros apresentada na Figura - 3.2 não é exata.^[36,37] Contudo o CYCLOPS, nem sempre é suficiente, por exemplo, no caso de espectros bidimensionais adquiridos via RMN, outros métodos de aquisição devem ser aplicados.^[21]

Matematicamente, é possível definir pulsos de RF nas direções y , $-x$, $-y$, e x , como operadores de rotação apresentados no capítulo 3, sendo que a expressão do movimento de precessão após cada um dos pulsos é dado pela equação (3.1) considerando $\delta = 0, \pi/2, \pi$ e $3\pi/2$, respectivamente.

Para calcular um FID levando-se em conta os efeitos da detecção em fase quadratura após cada pulso, faz-se uso da expressão $\langle M(t) \rangle = Tr\{\rho'(t)M_{OP}^\alpha\}$, onde $\rho'(t)$ é a matriz densidade após uma sequência de pulsos de RF seguida de um dos pulsos do CYCLOPS, num instante t qualquer, evoluindo sob a ação da Hamiltoniana quadrupolar. Para tanto, os operadores M_{OP}^α , que são proporcionais às magnetizações transversais após cada um dos pulsos dos CYCLOPS, devem seguir as fases apresentadas na Tabela 3.1, analogamente ao roteamento de dados na aquisição do sinal de RMN. Na Tabela 3.2, são apresentados os operadores M_{OP}^α (a menos da constante $\gamma\hbar$) que acompanham as fases da magnetização transversal após um pulso de RF. α é a fase do pulso do CYCLOPS.

Tabela 3.2: Equivalência de operadores da magnetização transversal com o roteamento de fases do receptor do espectrômetro.	
Direção do pulso (fase α)	operador
y	$M_{OP}^y = I_x + iI_y$
$-x$	$M_{OP}^{-x} = -iI_x + I_y$
$-y$	$M_{OP}^{-y} = -I_x - iI_y$
x	$M_{OP}^x = iI_x - I_y$

3.2 O efeito do CYCLOPS nas amplitudes das linhas espectrais de RMN.

Uma vez que a ciclagem das fases dos pulsos de RMN é sempre utilizada nos experimentos de RMN, nesta seção, serão definidos primeiramente os pulsos utilizados nas ciclagens de fases.

De maneira geral, o ciclo de fases do CYCLOPS ($x, y, -x$ e $-y$) pode ser aplicado utilizando-se pulsos de $\pi, \pi/2$ ou valores menores como, $\pi/20$. Neste trabalho, os pulsos aplicados foram de $\pi/20$. O motivo desta escolha deve-se ao fato que um núcleo quadrupolar ($I > 1/2$), na presença de um campo magnético estático sofre um desdobramento de seus níveis energéticos, como apresentado na Figura - 2.1. Nesta situação, entre cada par de níveis energéticos adjacentes, temos uma magnetização resultante, M_{01} e M_{23} entre os níveis de energia $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$ (transições satélites), respectivamente, e a magnetização M_{12} , entre os níveis energéticos $|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$ (transição central). Como pode ser observado nas equações (2.83), (2.84) e (2.85), o ângulo de *flip* (ou ângulo de nutação: argumento das funções trigonométricas dos pulsos seletivos) é diferente para as transições satélites e central. Desta forma, a fim de se obter aproximadamente o mesmo ângulo de nutação para todas as magnetizações entre os níveis adjacentes, θ deve ser pequeno, como $\pi/20$. Assim, se garante a homogeneidade da excitação da magnetização entre todos os níveis de energia. Além disso, os pulsos de $\pi/20$ atuam em tempos curtos ($\sim 1,4\mu\text{s}$), e para interações quadrupolares da ordem de 10kHz, equivalendo a um período quadrupolar típico de $100\mu\text{s}$, os pulsos de $\pi/20$ atuam antes que a interação quadrupolar se manifeste. Estas argumentações físicas possibilitam expressar os pulsos de leitura como operadores de rotação, expressos pelas equações:

$$P_x = e^{iI_x \frac{\pi}{20}} = \begin{pmatrix} e_{11} & ie_{12} & -e_{13} & -ie_{14} \\ ie_{12} & e_{22} & ie_{23} & -e_{13} \\ -e_{13} & ie_{23} & e_{22} & ie_{12} \\ -ie_{14} & -e_{13} & ie_{12} & e_{11} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$P_{-x} = e^{-iI_x \frac{\pi}{20}} = \begin{pmatrix} e_{11} & -ie_{12} & -e_{13} & ie_{14} \\ -ie_{12} & e_{22} & -ie_{23} & -e_{13} \\ -e_{13} & -ie_{23} & e_{22} & -ie_{12} \\ -ie_{14} & -e_{13} & -ie_{12} & e_{11} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

$$P_y = e^{iI_x \frac{\pi}{20}} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} \\ -e_{12} & e_{22} & ie_{23} & e_{13} \\ e_{13} & -e_{23} & e_{22} & e_{12} \\ -e_{14} & e_{13} & -e_{12} & e_{11} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

$$P_{-y} = e^{-iI_x \frac{\pi}{20}} = \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{12} & e_{13} & -e_{14} \\ e_{12} & e_{22} & -e_{23} & e_{13} \\ e_{13} & e_{23} & e_{22} & -e_{12} \\ e_{14} & e_{13} & e_{12} & e_{11} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

onde o valor dos elementos e_{ij} são dados na matriz:

$$\begin{pmatrix} 0,9908 & 0,1351 & 0,0106 & 0,0005 \\ 0,1351 & 0,9785 & 0,1555 & 0,0106 \\ 0,0106 & 0,1555 & 0,9785 & 0,1351 \\ 0,0005 & 0,0106 & 0,1351 & 0,9908 \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Após a aplicação de um pulso de leitura, pode-se expressar matematicamente a evolução temporal da matriz densidade no referencial girante através da expressão:

$$\rho'_\alpha = U_Q P_\alpha \rho(0) P_\alpha^\dagger U_\alpha^\dagger, \quad (3.9)$$

onde $U_Q = \exp(-\frac{i}{\hbar} H_Q t)$. Com esta expressão é possível calcular o valor esperado da magnetização em qualquer instante no plano transversal ao eixo z :

$$\langle M(t) \rangle = \text{Tr} \{ \rho'(t) M_{OP}^\alpha \}. \quad (3.10)$$

Fazendo-se uso do CYCLOPS, o sinal de RMN obtido pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle &= \text{Tr} \{ \rho'_y(t) M_{OP}^y \} + \text{Tr} \{ \rho'_{-x}(t) M_{OP}^{-x} \} + \text{Tr} \{ \rho'_{-y}(t) M_{OP}^{-y} \} + \text{Tr} \{ \rho'_x(t) M_{OP}^x \} \\ &= \text{Tr} \{ \rho'_y(t) M_{OP}^y + \rho'_{-x}(t) M_{OP}^{-x} + \rho'_{-y}(t) M_{OP}^{-y} + \rho'_x(t) M_{OP}^x \} \\ &= \text{Tr} \{ [(\rho'_x(t) - \rho'_{-x}(t)) + i(\rho'_y(t) - \rho'_{-y}(t))] \times (I_y + iI_x) \}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Considerando uma matriz densidade de desvio geral antes dos pulsos de leitura:

$$\Delta\rho(t=0) = \begin{pmatrix} a & x_a + y_a & x_b + y_b & x_c + y_c \\ x_a - y_a & b & x_d + y_d & x_e + y_e \\ x_b - y_b & x_d - y_d & c & x_f + y_f \\ x_c - y_c & x_e - y_e & x_f - y_f & d \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

e que o sinal de RMN dependerá do traço da matriz densidade de desvio multiplicada por um dos operadores da Tabela 3.2, conforme a direção do pulso de leitura. Após o CYCLOPS o sinal será:

$$\langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle = \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{11} + \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{22} + \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{33} + \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{44} \quad (3.13)$$

Levando-se em consideração as matrizes dos pulsos “hard” de $\pi/20$ e as equações (3.9), (3.11) e (3.10), é possível calcular cada um dos elementos da equação (3.13):

$$\begin{aligned} \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{11} &= 4\sqrt{3}(e_{11}e_{12}a - e_{12}e_{22}b - e_{13}e_{23}c - e_{13}e_{24}d) \times e^{2i\omega_Q t} = A_{01}e^{2i\omega_Q t} \\ \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{22} &= 8(e_{12}e_{13}a + e_{22}e_{23}b - e_{22}e_{23}c - e_{12}e_{13}d) = A_{12} \\ \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{33} &= 4\sqrt{3}(e_{13}e_{14}a + e_{13}e_{23}b + e_{12}e_{22}c - e_{11}e_{12}d) \times e^{-2i\omega_Q t} = A_{23}e^{-2i\omega_Q t} \\ \langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle_{44} &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde A_{01} , A_{12} , A_{23} são as amplitudes espectrais das respectivas transições $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$, $|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$, e os elementos e_{ij} são os elementos de matriz dos pulsos de $\pi/20$ definidos na equação (3.8). Assim, é possível reconhecer que cada um dos elementos (não nulos) de $\langle M_{CYCLOPS}^{Final}(t) \rangle$ está associado a uma frequência de ressonância, como apresentado no capítulo 2, sendo, no referencial girante, uma centrada em zero e outras duas centradas em $+2\omega_Q$ e $-2\omega_Q$.

O que há de interessante agora é que as amplitudes das linhas dependem exclusivamente dos elementos da diagonal de $\Delta\rho(t=0)$ e dos elementos dos pulsos de leitura. Levando-se em consideração que o traço da matriz densidade de desvio $\Delta\rho(t=0)$ deve ser nulo, ou seja, $a + b + c + d = 0$ obtém-se um sistema linear de quatro equações e quatro incógnitas. Desta forma, é possível saber quais são os elementos da diagonal de uma matriz qualquer, antes da aplicação dos pulsos de leitura.

Portanto, os pulsos de leitura aplicados sob o esquema CYCLOPS, fazem o papel de um filtro, fazendo que as amplitudes do sinal de RMN dependam somente dos elementos da diagonal da matriz densidade anterior ao CYCLOPS. Este desenvolvimento é a base de todo o processo da tomografia da matriz densidade desenvolvido neste trabalho.

3.3 Tomografia da matriz densidade de um sistema de spins 3/2.

Uma das formas de se caracterizar completamente o estado quântico de um sistema de spins é através da determinação completa de todos os elementos da matriz densidade do sistema. Esta tarefa é chamada de tomografia da matriz densidade do sistema e no contexto da computação quântica, tomografia de estados quânticos. Não somente do ponto de vista da computação quântica, mas de sistemas quânticos em geral, a tomografia da matriz densidade é uma poderosa ferramenta no processamento de informações quânticas não só para a CQ, mas importante também para a RMN de um modo geral.

Nesta seção, será apresentado um método de tomografia para sistemas de núcleos quadrupolares com $I=3/2$ que possuem o Hamiltoniano dado na equação (2.76). Como apresentado anteriormente, já foi proposto um método de se obter os elementos da diagonal principal de uma matriz densidade de tais sistemas, entretanto, somente o conhecimento da diagonal principal, não caracteriza o sistema como um todo, fornecendo somente informações sobre a distribuição de populações nos diferentes níveis de energia separados pela interação Zeeman e quadrupolar. De acordo com o formalismo acima descrito, se antes de se aplicar os pulsos de leitura for possível misturar os elementos da matriz densidade que se quer tomografar de forma controlada, pode-se trazer os elementos que antes estavam fora da diagonal principal para ela, e assim determiná-los. Em RMN os elementos fora da diagonal são chamados de coerências de múltiplo quantum. Por exemplo, considere um elemento ρ_{ij} : se $i=j$ este elemento é um elemento da diagonal, é chamado de coerência de *zero-quantum*; se $|i-j|=1$ este elemento é chamado de coerência de *single-quantum*; se $|i-j|=2$, este elemento é chamado de coerência de *double-quantum*; se $|i-j|=3$, este elemento é chamado de coerência de *triple-quantum*.

Considerando a expressão analítica dos pulsos seletivos, foram estudados os efeitos destes pulsos sobre uma matriz densidade geral como a apresentada na equação (3.12). O efeito de um pulso seletivo sobre esta matriz pode ser obtido através da operação

$\Delta\rho = (P_\alpha^{rs}(t_p))\Delta\rho(P_\alpha^{rs}(t_p))^\dagger$. Por exemplo, considerando um pulso de $\pi/2$ na transição 01 com fase x , a matriz densidade de desvio depois desse pulso será:

$$\left(\begin{array}{cccc} \frac{1}{2}(a+2y_a+b) & \frac{-i}{2}(a-b+2ix_a) & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{2i\omega_s t}(x_b+iy_b+ix_d-y_d) & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{6i\omega_s t}(x_c+iy_c+ix_e-y_e) \\ \frac{i}{2}(a-b-2ix_a) & \frac{1}{2}(a+b-2y_a) & \frac{i}{\sqrt{2}}e^{2i\omega_s t}(x_b+iy_b-ix_d+y_d) & \frac{i}{\sqrt{2}}e^{6i\omega_s t}(x_c+iy_c-ix_e+y_e) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-2i\omega_s t}(x_b-iy_b-ix_d-y_d) & \frac{-i}{\sqrt{2}}e^{-2i\omega_s t}(x_b-iy_b+ix_d+y_d) & c & e^{4i\omega_s t}(x_f+iy_f) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-6i\omega_s t}(x_c-iy_c-ix_e-y_e) & \frac{-i}{\sqrt{2}}e^{-6i\omega_s t}(x_c-iy_c+ix_e+y_e) & e^{-4i\omega_s t}(x_f-iy_f) & d \end{array} \right) \quad (3.15)$$

Como pode-se observar, o efeito da aplicação deste pulso trouxe o elemento y_a para a diagonal, que é a parte imaginária da coerência de primeira ordem da equação (3.12). Se após este pulso aplicarmos os pulsos de leitura sob o esquema CYCLOPS, então será possível saber quem são cada um dos elementos da diagonal da equação (3.15). Efetuando a subtração $\rho_{11} - \rho_{22}$ de (3.15), o resultado obtido será $\rho_{11} - \rho_{22} = 2y_a$. Desta forma, é possível determinar um elemento fora da diagonal. Levando adiante este procedimento, outros elementos podem ser trazidos para a diagonal da matriz densidade, dependendo de qual transição o pulso seletivo está agindo (01, 12 ou 23), e de sua fase (x ou y). Somente com a aplicação de um pulso seletivo, apenas coerências de *single-quantum* são trazidas para a diagonal, de acordo com a equação (3.16). A notação utilizada nesta equação é a seguinte: $\rho_{mm}(P_\alpha^{rs})$ significa o elemento mm da matriz densidade após a aplicação de um pulso seletivo sobre a transição rs com fase α . Então a expressão $\rho_{11}(P_x^{01}) - \rho_{22}(P_x^{01})$ representa a diferença entre os elementos ρ_{11} e ρ_{22} após o pulso seletivo de $\pi/2$ na transição 01 com fase x . Desta forma, é possível determinar todos os elementos de *single-quantum* de uma matriz densidade geral.

$$\begin{aligned} y_a &= [\rho_{11}(P_x^{01}) - \rho_{22}(P_x^{01})]/2 \\ y_d &= [\rho_{22}(P_x^{12}) - \rho_{33}(P_x^{12})]/2 \\ y_f &= [\rho_{33}(P_x^{23}) - \rho_{44}(P_x^{23})]/2 \\ x_a &= [\rho_{11}(P_y^{01}) - \rho_{22}(P_y^{01})]/2 \\ x_d &= [\rho_{22}(P_y^{12}) - \rho_{33}(P_y^{12})]/2 \\ x_f &= [\rho_{33}(P_y^{23}) - \rho_{44}(P_y^{23})]/2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Analogamente, para se obter as coerências de *double-quantum* procedimentos similares foram aplicados. Entretanto, dois pulsos de transição seletiva são necessários para que estas coerências sejam trazidas até a diagonal da matriz densidade de desvio.

Considerando a mesma notação acima apresentada, os elementos de *double-quantum* possuem as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
y_b &= x_d + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{01} P_Y^{12}) - \rho_{22}(P_X^{01} P_Y^{12})] + \frac{\sqrt{2}}{2} \text{sen}(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{01} P_Y^{12}) - \rho_{22}(P_X^{01} P_Y^{12})] \\
x_b &= -y_d + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{01} P_X^{12}) - \rho_{22}(P_X^{01} P_X^{12})] + \frac{\sqrt{2}}{2} \text{sen}(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{01} P_Y^{12}) - \rho_{22}(P_X^{01} P_Y^{12})] \\
y_e &= x_f + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{12} P_Y^{23}) - \rho_{44}(P_X^{12} P_Y^{23})] + \frac{\sqrt{2}}{2} \text{sen}(2\omega_Q t) [\rho_{44}(P_X^{12} P_X^{23}) - \rho_{33}(P_X^{12} P_X^{23})] \\
x_e &= -y_f + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos(2\omega_Q t) [\rho_{33}(P_X^{12} P_X^{23}) - \rho_{44}(P_X^{12} P_X^{23})] + \frac{\sqrt{2}}{2} \text{sen}(2\omega_Q t) [\rho_{44}(P_X^{12} P_Y^{23}) - \rho_{33}(P_X^{12} P_Y^{23})]
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Usando estas equações, pode-se determinar tanto a parte real como a parte imaginária dos elementos de *double-quantum*.

Para trazer as coerências de *triple-quantum* para a diagonal são usados três pulsos seletivos em diferentes transições como apresentado na equação (3.18):

$$\begin{aligned}
-\sqrt{2} [x_f \text{sen}(6\omega_Q t) + y_f \cos(6\omega_Q t)] + (y_c - y_e) \cos(x_c + y_e) \text{sen}(8\omega_Q t) + (x_c + y_e) \text{sen}(8\omega_Q t) = \\
\rho_{44}(P_X^{01} P_X^{12} P_X^{23}) - \rho_{33}(P_X^{01} P_X^{12} P_X^{23}) \\
-\sqrt{2} [x_f \text{sen}(6\omega_Q t) - y_f \cos(6\omega_Q t)] + (x_c - x_e) \cos(x_c + y_e) \text{sen}(8\omega_Q t) + (y_c - y_e) \text{sen}(8\omega_Q t) = \\
\rho_{44}(P_Y^{01} P_Y^{12} P_Y^{23}) - \rho_{33}(P_Y^{01} P_Y^{12} P_Y^{23})
\end{aligned} \tag{3.18}$$

A solução deste conjunto de equações acopladas fornece os elementos de *triple-quantum* x_c e y_c .

Como pode ser visto, ambas as equações (3.17) e (3.18) são drasticamente simplificadas escolhendo-se o tempo de aplicação dos pulsos seletivos tal que satisfaça a relação $\omega_Q t_p = 2n\pi$. Estas expressões simplificadas serão usadas para fazer uma aproximação dos erros experimentais. Entretanto, este é um método geral para o caso de um sistema de spins 3/2, podendo-se obter os elementos da matriz densidade para qualquer tempo de aplicação dos pulsos seletivos, desde que a seletividade dos pulsos esteja garantida.

3.4 Efeitos da interação quadrupolar sobre a evolução de um sistema de spins 3/2.

Uma vez que foi possível obter expressões analíticas para os pulsos de transição seletiva, algumas características gerais da evolução do sistema sob a ação destes pulsos foram estudadas. De acordo com a equação (3.16), os elementos da diagonal de $\Delta\rho$ não

dependem do fator de modulação e conseqüentemente, nem o espectro de RMN, mas os elemento de *duplo e triplo quantum* são modulados pela evolução quadrupolar.

Em muitos casos, as implementações de diferentes portas lógicas usualmente requerem múltiplos pulsos, e esta evolução pode comprometer o funcionamento da seqüência de pulsos como uma porta lógica. Um exemplo disso é a seqüência de pulsos de uma porta Hadamard no q-bit A : $U = (\pi)_{-y}^{01} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^{12} - (\pi)_y^{01} - (2\pi)_{-x}^{01}$. A aplicação desta seqüência de pulsos ao estado pseudo-puro $|00\rangle = [1,0,0,0]$, $U|00\rangle = P_{-x}^{01}(2\pi)P_y^{01}(\pi)P_y^{12}\left(\frac{\pi}{2}\right)P_{-y}^{01}(\pi)|00\rangle$, produz o estado $|\psi_1\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}}\left[|00\rangle e^{i17\omega_Q t_p} + |10\rangle e^{i5\omega_Q t_p}\right]$, correspondendo à matriz densidade de desvio:

$$\Delta\rho = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & e^{i12\omega_Q t_p} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ e^{-i12\omega_Q t_p} & 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

e a aplicação desta seqüência sobre o mesmo estado $|\psi_1\rangle$, $U|\psi_1\rangle$, produz o estado $|\psi_2\rangle = \frac{1}{2}\left[|00\rangle(e^{i18\omega_Q t_p} + e^{i34\omega_Q t_p}) + |10\rangle(e^{i22\omega_Q t_p} - e^{i6\omega_Q t_p})\right]$, correspondendo à matriz densidade de desvio:

$$\Delta\rho_{|00\rangle+|10\rangle} = \begin{pmatrix} \cos(16\omega_Q t_p) + \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2}(e^{-i4\omega_Q t_p} - e^{i28\omega_Q t_p}) & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(e^{i4\omega_Q t_p} - e^{-i28\omega_Q t_p}) & 0 & -\cos(16\omega_Q t_p) + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Então, esta seqüência de pulsos somente corresponderá a uma porta auto-reversível Hadamard no q-bit A se $U|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$ e $U^2|00\rangle = |00\rangle$, na condição $t_p = 2\pi n/\omega_Q$,

onde n é um número inteiro, assim não dependendo da frequência quadrupolar do sistema de spins. Entretanto, a otimização do tempo de pulso pode variar significativamente, dependendo das condições experimentais, e conseqüentemente uma calibração experimental deve ser feita. Então foi proposta uma seqüência de pulsos de calibração que associa a frequência quadrupolar e as amplitudes das linhas de RMN, às potências dos pulsos de RF e aos tempos dos pulsos seletivos. Esta seqüência é dada na equação (3.21):

$$(\pi/2)_y^{12} - (\pi/2)_x^{01} - (\pi/2)_y^{12} - (\pi/20)_{cyclops}^{hard} \quad (3.21)$$

onde $(\pi/20)_{cyclops}^{hard}$ representam os pulsos “hard” aplicados sob o esquema CYCLOPS.

Considerando uma matriz densidade de desvio com distribuição linear de populações como na equação (3.22), que é proporcional à I_z :

$$\Delta\rho(t=0) = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

as amplitudes das linhas de RMN após a seqüência de pulsos (3.21) podem ser calculadas usando as equações (2.47) e (3.14)^[26], resultando nas intensidades relativas A_{01} , A_{12} , e A_{23} , correspondendo às transições $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$, $|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, e $|-1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$ serão:

$$A_{01} = 0,65(2e_{11}e_{12} - e_{12}e_{22} - e_{13}e_{23} + e_{13}e_{14}) - 0,61[\cos(2\omega_Q t)(e_{13}e_{23} + e_{12}e_{22})]$$

$$A_{12} = 4,5(e_{13}e_{12}) - 1,41\cos(2\omega_Q t)(e_{22}e_{23}) \quad (3.23)$$

$$A_{23} = 0,65(2e_{13}e_{14} + e_{23}e_{13} + e_{12}e_{22} + 4e_{11}e_{12}) + 0,61[\cos(2\omega_Q t)(e_{12}e_{22} + e_{13}e_{23})],$$

onde e_{ij} são os elementos de matriz dos pulsos de leitura de $\pi/20$. Devido à dependência das intensidades das linhas com $\omega_Q t_p$, a condição $t_p = 2\pi n/\omega_Q$ pode ser experimentalmente satisfeita monitorando-se as amplitudes das linhas em função de t_p . Um importante detalhe é o conhecimento de como o parâmetro que controla a potência da RF aplicada nos pulsos varia com o tempo de pulso, a fim de fazer levantamento das curvas experimentais de calibração dos pulsos de transição seletiva. No caso particular do espectrômetro utilizado,

estes fatores variam linearmente. No próximo capítulo, serão apresentados os dados experimentais baseados no método desenvolvido neste capítulo.

3.5 Estimativa de erros experimentais.

Nesta seção será apresentado uma estimativa dos erros experimentais das implementações anteriores. Para realizar tal tarefa, consideraremos que a calibração dos pulsos de transição seletiva foram perfeitas, ou seja $\omega_0 t_p = 2n\pi$, fazendo com que a descrição das equações para cada um dos elementos da matriz densidade sejam simplificadas.^[40] São considerados também os elementos e_{ij} são os dados na equação (3.8).

Assim, tomando a equação (3.14), e resolvendo para os elementos a, b, c, d , em $t=0$, obteremos:

$$\begin{aligned} a &= 0,2664A_{23} + 0,8038A_{01} + 0,3969A_{12} \\ b &= 0,2664A_{23} - 0,2746A_{01} + 0,4070A_{12} \\ c &= 0,2746A_{23} - 0,2646A_{01} - 0,4070A_{12} \\ d &= -0,8038A_{23} - 0,2646A_{01} - 3969A_{12} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Agora, tomando as soluções para cada um dos elementos das matrizes densidades e substituindo os valores da diagonal, as equações para cada um dos elementos da diagonal em função das amplitudes após a seqüência de pulsos que traz cada um dos elementos fora da diagonal para a diagonal podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} x_a = y_a &= 0,5392A_{01} - 0,0051A_{12} \\ x_d = y_d &= -0,0050A_{01} + 0,4070A_{12} - 0,0050A_{23} \\ x_f = y_f &= -0,0051A_{12} + 0,5392A_{23} \\ x_b &= -0,0021A_{01} + 0,1686A_{12} - 0,0021A_{23} \\ y_b &= 0,0021A_{01} - 0,1686A_{12} + 0,0021A_{23} \\ x_e &= -0,0021A_{12} + 0,2233A_{23} \\ y_e &= 0,0021A_{12} - 0,2233A_{23} \\ x_c &= -0,0036A_{12} + 0,3813A_{23} \\ y_c &= 0,0006A_{12} - 0,0654A_{23} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Como visto nas seções anteriores deste capítulo, após cada uma das seqüências de pulsos que trazem os elementos fora da diagonal para a diagonal da matriz densidade, temos um espectro associado, com três amplitudes. Como pode ser observado em (3.25) cada elemento tomografado depende majoritariamente de uma das amplitudes espectrais em

pelo menos duas ordens de grandeza em relação às outras. Portanto, a cada passo do processo de tomografia é importante que a amplitude mais relevante em cada uma das equações (3.25) esteja correta.

Considerando as equações (3.24) e (3.25), mas agora com um erro proporcional a cada uma das amplitudes A_{01} , A_{12} e A_{23} dados por $\Delta A_{01} = A_{01}P_{01}$, $\Delta A_{12} = A_{12}P_{12}$ e $\Delta A_{23} = A_{23}P_{23}$, respectivamente, onde P_{ij} corresponde à porcentagem de erro que se pode cometer nas amplitudes das linhas. P_{ij} depende de fatores como a correta calibração dos pulsos de transição seletiva, do tempo entre a aplicação de dois pulsos de transição seletiva em diferentes frequências, da relação sinal-ruído do espectro, do erro na fase dos pulsos aplicados, no erro do ângulo de *flip* da magnetização de cada um dos níveis de energia e qualquer outro tipo de fator que leve a erros nas amplitudes das linhas observadas.

Desta forma pode-se substituir na equação (3.25) as amplitudes A_{01} , A_{12} e A_{23} por:

$$\begin{aligned}\Delta A_{01} &= A_{01} + A_{01}P_{01} \\ \Delta A_{12} &= A_{12} + A_{12}P_{12} \cdot \\ \Delta A_{12} &= A_{12} + A_{12}P_{23}\end{aligned}\tag{3.26}$$

Assim, o erro em cada um dos elementos tomografados da matriz densidade pode ser estimado fazendo-se a diferença entre os elementos calculados sem erro e os calculados com erro nas amplitudes. Como resultado, o erro em cada um dos elementos tomografados da diagonal, após cada passo do processo de tomografia da matriz densidade, será acumulativo e dado pelas equações:

$$\begin{aligned}E_a &= 0,8038A_{01}P_{01} + 0,3969A_{12}P_{12} + 0,2646A_{23}P_{23} \\ E_b &= -0,2746A_{01}P_{01} + 0,4070A_{12}P_{12} + 0,2646A_{23}P_{23} \\ E_c &= -0,2646A_{01}P_{01} - 0,4070A_{12}P_{12} + 0,2746A_{23}P_{23} \\ E_d &= -0,2646A_{01}P_{01} - 0,3969A_{12}P_{12} - 0,8038A_{23}P_{23}\end{aligned}\tag{3.27}$$

onde E_i são os erros nos elementos da diagonal principal da matriz densidade.

Da mesma maneira, repetindo o processo para todos os outros elementos, isto é, calculando o elemento em questão utilizando as amplitudes sem erro através da equação (3.25) e com o erro, obtém-se que o erro em todos os outros elementos é dado pelas expressões:

$$\begin{aligned}
E_{xa} &= E_{ya} = 0,5392A_{01}P_{01} - 0,0051A_{12}P_{12} \\
E_{xd} &= E_{yd} = -0,0050A_{01}P_{01} + 0,4070A_{12}P_{12} - 0,0050A_{23}P_{23} \\
E_{xf} &= E_{yf} = -0,0051A_{12}P_{12} + 0,5392A_{23}P_{23} \\
E_{xb} &= -0,0021A_{01}P_{01} + 0,1686A_{12}P_{12} - 0,0021A_{23}P_{23} \\
E_{yb} &= 0,0021A_{01}P_{01} - 0,1686A_{12}P_{12} + 0,0021A_{23}P_{23} \\
E_{xe} &= -0,0021A_{12}P_{12} + 0,2233A_{23}P_{23} \\
E_{ye} &= 0,0021A_{12}P_{12} - 0,2233A_{23}P_{23} \\
E_{xe} &= -0,0036A_{12}P_{12} + 0,3813A_{23}P_{23} \\
E_{yc} &= 0,0006A_{12}P_{12} - 0,0654A_{23}P_{23}
\end{aligned} \tag{3.28}$$

O que não se deve perder de vista é que as amplitudes A_{01} , A_{23} e A_{23} são as amplitudes após cada um dos passos da tomografia. Por exemplo, as amplitudes serão diferentes para se tomografar os elementos y_c e y_a .

Como podem ser observadas, as equações dos erros de cada um dos elementos tomografados são as mesmas que as calculadas sem erros, porém com os pesos P_{01} , P_{12} e P_{23} multiplicando as amplitudes das linhas A_{01} , A_{23} e A_{23} , respectivamente.

Assim como na equação (3.25) o erro máximo de cada elemento estará associado majoritariamente a uma amplitude A_{ij} e a seu respectivo peso associado. Em comparação com as matrizes simuladas e apresentadas nesta tese, o erro máximo observado ficou em torno de 25%.

Capítulo - 4

4 Resultados Experimentais.

A principal vantagem em se tomografar a matriz densidade de um estado quântico, é a possibilidade de se obter todos os elementos da matriz densidade do sistema no qual o estado foi implementado, e assim ter acesso aos diferentes tipos de informação que são impossíveis de serem detectadas somente pela observação do espectro de RMN como, por exemplo, a entropia do estado, a fidelidade na implementação de um determinado processo ou de uma porta lógica quântica.

Este capítulo tem como objetivo demonstrar a implementação experimental do método de tomografia da matriz densidade desenvolvido no capítulo 3.

As medidas foram feitas utilizando-se amostras líquido-cristalinas preparadas a partir dos compostos decil sulfato de sódio e dodecil sulfato de sódio, observando-se o núcleo ^{23}Na .

4.1 Decil e dodecil sulfato de sódio.

Para se produzir os resultados experimentais apresentados neste capítulo, foram usadas duas amostras diferentes, entretanto, com a mesma estrutura. Inicialmente utilizamos um cristal líquido liotrópico preparado com o composto químico decil sulfato de sódio e posteriormente passou-se a usar o cristal líquido liotrópico preparado com o composto químico dodecil sulfato de sódio. Ambos os compostos foram misturados com água deuterada e álcool decanol, com percentuais em massa apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição das amostras líquido cristalinas decil/dodecil sulfato de sódio			
cristal líquido liotrópico	decil/dodecil sulfato de sódio (%)	álcool decanol (%)	água deuterada (%)
decil sulfato de sódio	35,9	7,2	56,9
dodecil sulfato de sódio	20,9	3,7	75,4

As estruturas do decil e do dodecil sulfato de sódio são basicamente iguais^[41], consistindo de uma cabeça polar que contém o íon sódio rodeado por três oxigênios e uma cauda com final apolar. As diferentes concentrações de mistura dos componentes acima permitem que, diversas fases, com diferentes estruturas se formem em uma amostra líquido-cristalina. Dentre as possíveis fases de um cristal líquido liotrópico, destacam-se a fase discóide, a fase de mistelas esféricas e a fase lamelar.^[42] A fase de interesse na CQ é a fase lamelar, devido ao seu alto grau de alinhamento na presença de um campo magnético estático,

oferecendo a possibilidade de se obter um espectro de RMN como o de um monocristal, observando-se o ^{23}Na .^[43]

Como se pode observar pela Tabela 4.1, o solvente utilizado na mistura dodecil/decil sulfato de sódio é a água deuterada. O motivo de se usar a água deuterada como solvente, é que o deutério possui spin nuclear zero, e, portanto momento dipolar nulo não se acoplando com os núcleos de ^{23}Na . Na fase lamelar, as cabeças polares se aglomeram em planos de água^[44], como apresentado na Figura - 4.1.

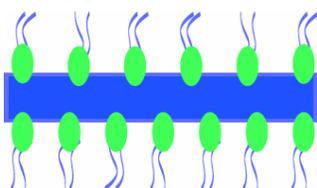


Figura - 4.1: Fase lamelar de uma amostra líquido cristalina.

Uma das características importantes dos cristais líquidos liotrópicos, principalmente quando a fase lamelar é predominante, é que há um ordenamento das lamelas na presença de um campo magnético estático.^[43] A Figura - 4.2 exemplifica este ordenamento.

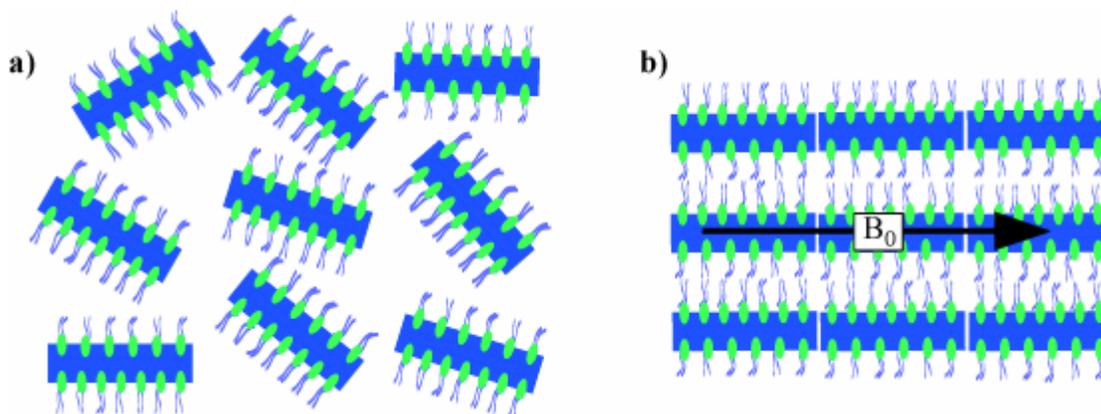


Figura - 4.2: a) Lamelas desordenadas sem a presença do campo magnético estático. b) Lamelas ordenadas na presença de um campo magnético estático B_0 .

O ordenamento das lamelas na presença de um campo magnético estático também promove um ordenamento da vizinhança local dos íons sódio, e conseqüentemente, todos os ^{23}Na estarão submetidos ao mesmo gradiente de campo elétrico local. Assim, o sinal de RMN será como o de um mono-cristal, onde todos os núcleos de sódio têm exatamente a mesma vizinhança e se comportam como se estivessem isolados uns dos outros, justificando o tratamento da interação quadrupolar para núcleos quadrupolares apresentado no capítulo 3. Como o sódio possui $I=3/2$, então três linhas serão observadas, como na Figura - 2.2.

A maior diferença entre os dois compostos utilizados neste trabalho é que a amostra líquido-cristalina decil sulfato de sódio apresenta um acoplamento quadrupolar de aproximadamente 6kHz enquanto a amostra dodecil sulfato de sódio apresenta um acoplamento quadrupolar aproximadamente de 8,5kHz dependendo da concentração dos produtos misturados. Tal fato permite a redução do tempo de aplicação dos pulsos seletivos, permitindo que seqüências de pulsos mais longas sejam aplicadas. As duas amostras foram usadas nas implementações experimentais apresentadas neste capítulo.

O método de preparação das amostras foi inicialmente baseado na referência [44], e posteriormente aprimorado com a ajuda da Prof^a Elizabeth Andreolli de Oliveira do IF/USP de São Paulo a quem deixo meus agradecimentos. O protocolo de preparação dos cristais líquidos liotrópicos de decil/dodecil sulfato de sódio consistiu basicamente em misturar as quantidades dos componentes químicos apresentadas na Tabela 4.1 em um recipiente vítreo de 1,5cm de diâmetro e 10 cm de comprimento. Posteriormente os componentes foram agitados em um “agitador vortex” por alguns minutos até que se formasse uma espuma homogênea. Após este processo, o recipiente era colocado numa centrífuga a uma rotação de 3000 rpm por uma hora. O processo era repetido até que se obtivesse uma mistura homogênea e transparente. Um composto químico líquido cristalino apresenta a propriedade de birrefringência.^[42] Desta forma observando-se o composto obtido entre dois polarizadores cruzados, deve-se observar um padrão colorido quando se escorre o composto líquido cristalino no seu recipiente, de acordo com os padrões apresentados na Figura - 4.3 a) e b). Como mencionado, a fase de interesse aos nossos estudos é fase lamelar. Todas as amostras foram preparadas pelo doutorando no IFSC/USP, no laboratório do grupo de polímeros Bernhard Gross.

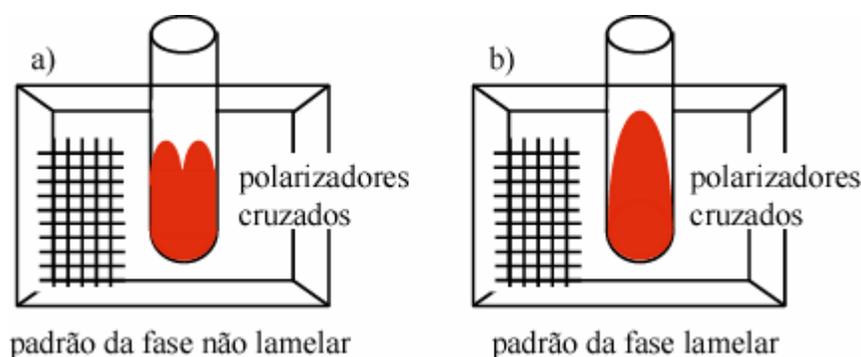


Figura - 4.3: Padrões dos cristais líquidos observados entre polarizadores cruzados.

4.2 O tempo de coerência dos estados quânticos.

Uma das primeiras análises que deve ser feita em um sistema ao qual se deseja fazer alguma implementação de computação quântica, é sobre o tempo de coerência dos estados quânticos implementados. Neste sentido, foi feito um estudo do tempo de relaxação dos estados pseudo-puros, dos estados superpostos produzidos a partir de portas lógicas *HD* e dos estados pseudo-entrelaçados da base de Bell $\frac{|01\rangle \pm |10\rangle}{\sqrt{2}}$ e do estado do gato $\frac{|00\rangle \pm |11\rangle}{\sqrt{2}}$, implementados no sistema líquido cristalino decil sulfato de sódio^[45].

Afim de se conhecer a taxa de relaxação $1/T_1$ destes estados foi aplicado o tradicional método de inversão recuperação. Com os resultados obtidos, foi possível mostrar que a taxa de relaxação $1/T_1$ (das populações ou coerências de ordem zero), entre os níveis de energia 1-2 (ver Figura - 2.1) é de $1/T_1 = 66,8s^{-1}$, referente a linha central. Entre os níveis de energia 0-1 e 2-3, referentes às linhas satélites, a taxa de relaxação é de $1/T_1 = 89,2s^{-1}$, correspondendo à $T_1 \approx 15ms$ e $T_1 \approx 11ms$, respectivamente. Estes valores estão em acordo com o estudo do tempo de relaxação do ^{23}Na em diferentes sistemas.^[46-48]

Quanto à taxa de relaxação transversal, a que promove a perda de coerência dos spins nucleares no plano transversal, ou em outras palavras, o decaimento das coerências de primeira ordem, que possuem valores iniciais diferentes de zero, é de $1/T_2 = 250s^{-1}$, equivalendo a $T_2 = 4ms$. Este tempo, T_2 , foi tomado como o tempo máximo de coerência dos estados observados.

Em todas as implementações, buscou-se o menor tempo de duração de aplicação dos pulsos seletivos, sempre se cumprindo as condições de seletividades e condições de calibração, citadas na seção-4.4. Posteriormente, observou-se que estes valores de tempo de coerência, também são válidos para a constante de acoplamento quadrupolar da ordem de 8,5kHz, como no caso do composto líquido cristalino preparado com dodecil sulfato de sódio.

4.3 A calibração dos pulsos de leitura.

A calibração dos pulsos de leitura de $\pi/20$ foi feita monitorando-se a amplitude da transição central A_{12} , com pulsos não seletivos de $15\mu s$, variando-se a potência aplicada. A condição de máximo (ou saturação) desta linha, corresponde a um pulso de $\pi/2$. Então, considerou-se que um pulso de $\pi/20$ é obtido com um tempo de pulso de $1,5\mu s$, mantendo-se a

potência fixa. É importante notar que o período da interação é dado por $T_Q = 1/\nu_Q$. Para $\nu_Q = 10\text{kHz}$ por exemplo, este período é de $100\mu\text{s}$, e portanto é de se esperar que um pulso de $1,5\mu\text{s}$ atuará antes que a interação quadrupolar se manifeste.

4.4 A calibração dos pulsos de transição seletiva.

A descrição da calibração dos pulsos seletivos de RF no capítulo 3, segundo a equação (3.21), é apresentada na Figura - 4.4 mostrando as amplitudes experimentais governadas pela equação (3.23).

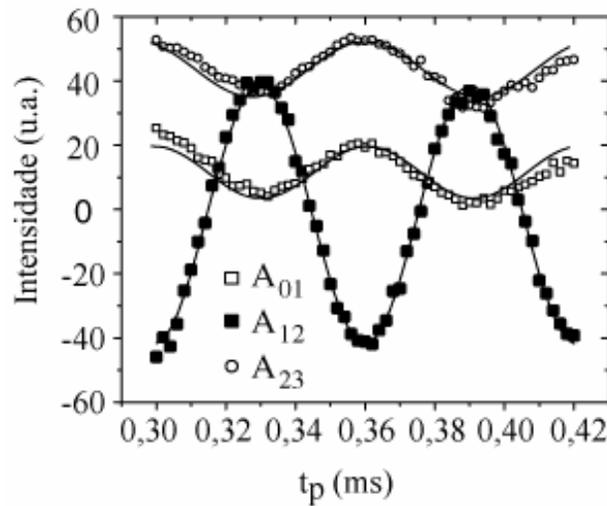


Figura - 4.4: Amplitudes experimentais das transições central e satélites após a aplicação da sequência de pulsos de calibração do tempo de aplicação dos pulsos de transição seletiva. Os pontos são os resultados experimentais e as linhas são os ajustes a partir da equação (3.23).

De acordo com a equação (3.23), a condição de calibração dos pulsos seletivos é alcançada quando a relação $\omega_Q t_p = 2n\pi$ é satisfeita. Esta condição corresponde a um mínimo da amplitude A_{12} (transição $1/2 \rightarrow -1/2$). Ou seja, observa-se a variação da amplitude da linha central, A_{12} , com o tempo de aplicação dos pulsos seletivos e toma-se como tempo ideal de calibração o tempo em que A_{12} é mínimo. Entretanto, os valores experimentais que satisfazem esta condição não são os mesmos que os obtidos simplesmente a partir da medida do acoplamento quadrupolar no espectro de equilíbrio térmico e aplicando-se a relação $\omega_Q t_p = 2n\pi$. Em geral, há uma diferença de fase entre as linhas experimentais e teóricas, que pode ser corrigida variando-se o tempo na equação (3.23), em torno de $8\mu\text{s}$. Este fato ocorre porque o tempo de troca de frequências de irradiação leva em torno de 3 a $4\mu\text{s}$ no espectrômetro utilizado (de acordo com as especificações do fabricante do espectrômetro), o

que dificulta muito o processo de tomografia e a execução de portas lógicas que exigem seqüências de vários pulsos de RF. Particularmente no caso da Figura - 4.4, a constante de acoplamento quadrupolar é de de 8,15kHz, de acordo com o espectro de equilíbrio, correspondente a um tempo de calibração dos pulsos de transição seletiva de 368 μ s, considerando-se $n=3$ na expressão $\omega_Q t_p = 2n\pi$. Entretanto, como se pode observar, nestas condições, o resultado experimental mostra que o melhor tempo de calibração é de 360 μ s. Também foi possível calibrar o tempo de aplicação dos pulsos seletivos correspondendo a $n=2$, mantendo-se ainda a condição de seletividade dos pulsos. Neste caso os tempos de aplicação dos pulsos de transição seletiva ficaram em torno de 230 μ s. Desta forma, o número máximo de pulsos de uma determinada implementação computacional estava em torno de 10, não perdendo de vista que após a implemetação, o processo de tomografia, que usa até três pulsos seletivos, seria aplicado, e que o tempo máximo de coerência estimado foi de 0,4ms.

4.5 O estado de equilíbrio térmico.

Como primeira aplicação do método de tomografia, o primeiro estado a ser tomografado é o estado de equilíbrio térmico, que contém todas as coerências nulas, e uma distribuição linear de populações, de acordo com a equação (2.54). A Figura - 4.6 apresenta os espectros simulados do processo de tomografia do estado de equilíbrio térmico, assim como a matriz densidade calculada a partir das amplitudes deste conjunto de espectros. Para todas as tomografias que serão apresentadas neste capítulo serão necessários 14 espectros. O primeiro deles é o de equilíbrio térmico, pelo qual se normalizam todas as amplitudes dos outros espectros. O segundo é a leitura do próprio estado quântico (neste caso o equilíbrio térmico) que está sendo tomografado, através do qual se obtém a diagonal principal da matriz densidade. Os 12 espectros restantes permitem obter as coerências fora da diagonal principal, totalizando assim 16 elementos reais e 16 imaginários e sendo que os pulsos seletivos de tomografia seguem as fases nas equações (3.16), (3.17) e (3.18). Entretanto, a seqüência de pulsos utilizada no processo de tomografia pode ser visualizada na Figura - 4.5. Esta ordem será mantida para todas as outras tomografias apresentadas.

A Figura - 4.6 e Figura - 4.7, mostra sobre seus espectros cada um dos elementos trazidos para a diagonal principal durante o processo de tomografia do estado de equilíbrio térmico.

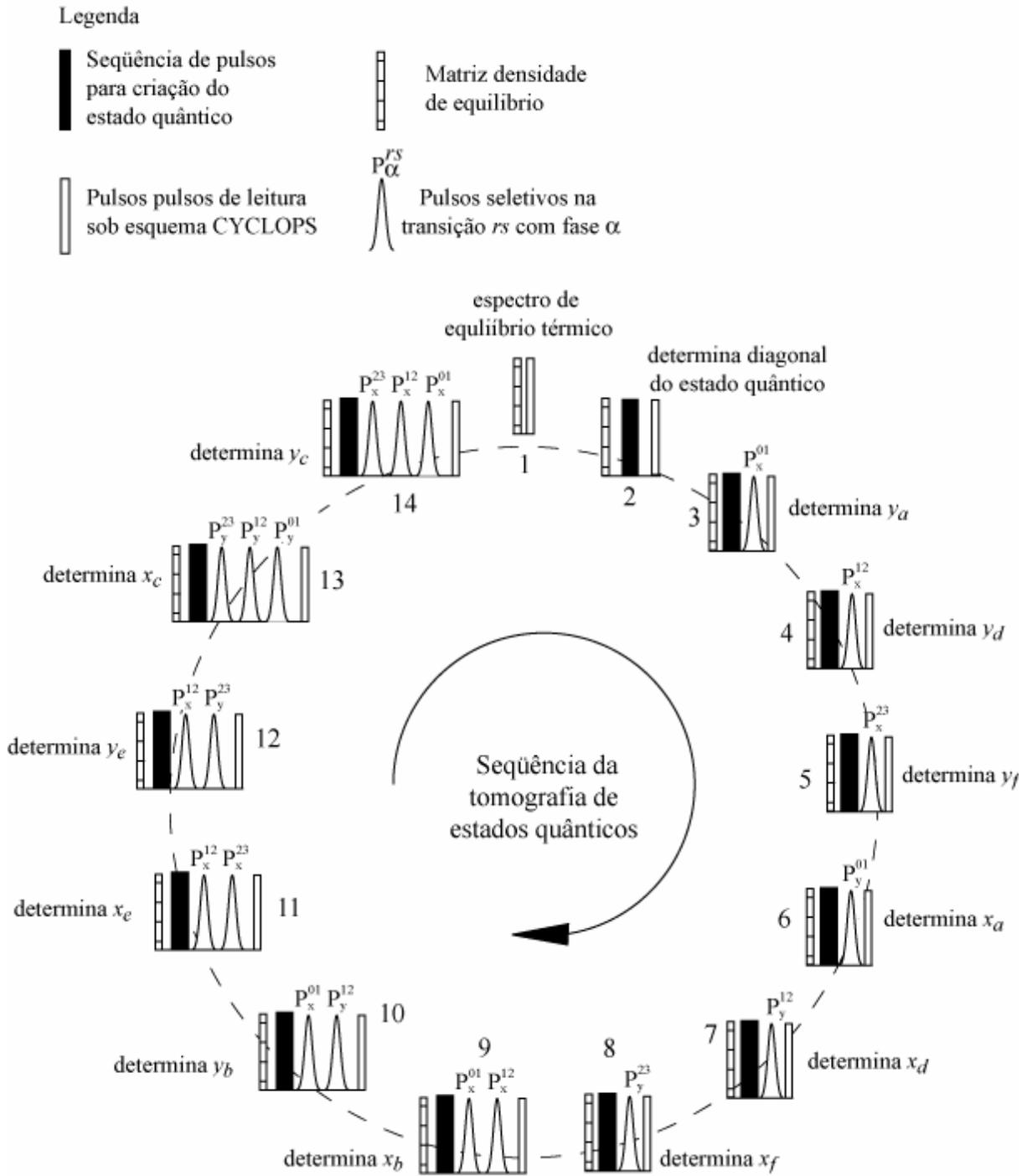


Figura - 4.5: Visão geral dos quatorze passos da tomografia da matriz densidade.

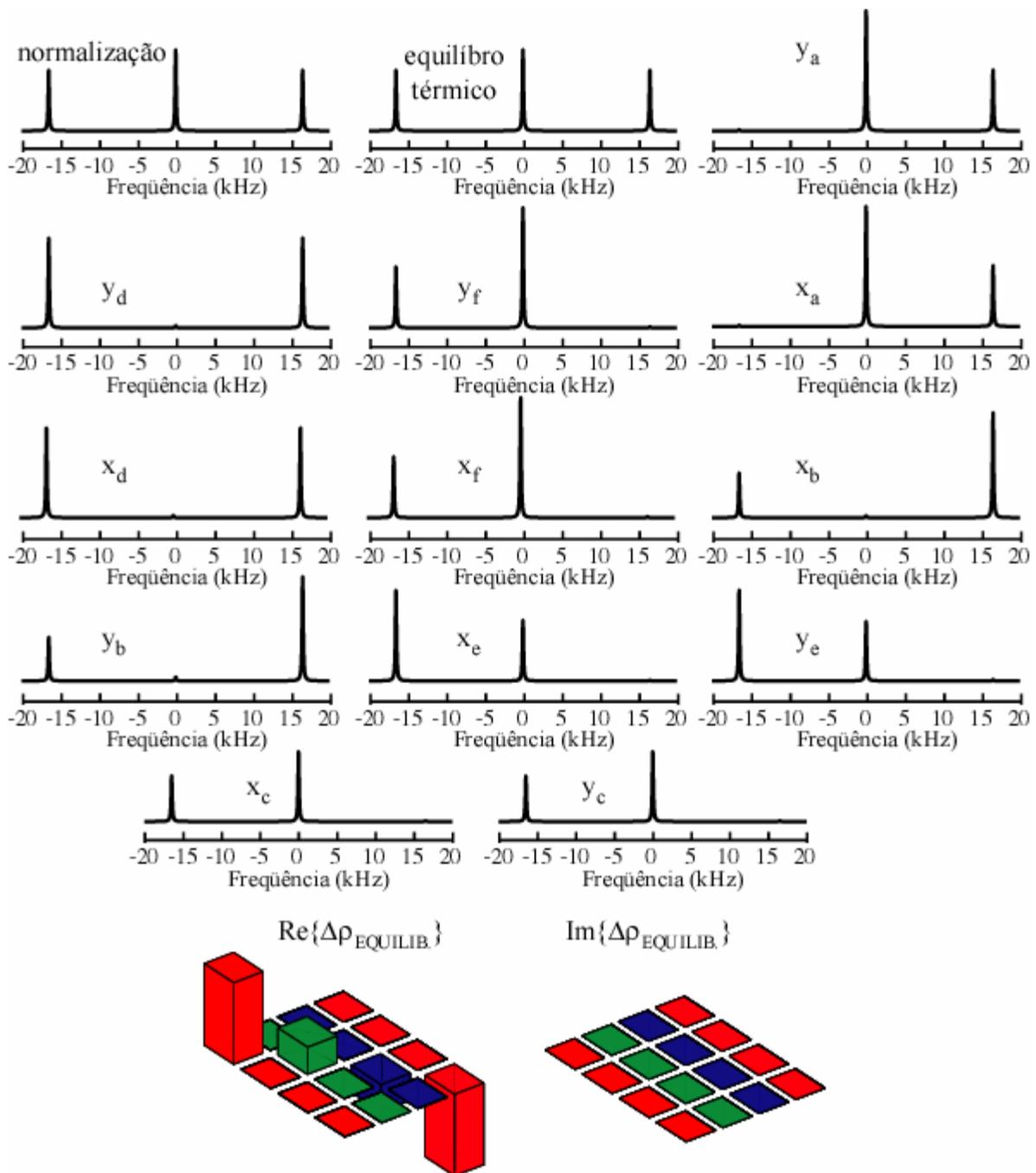


Figura - 4.6: Simulação dos espectros após cada um dos passos da tomografia do estado de equilíbrio térmico e a tomografia da matriz densidade a partir do conjunto de espectros simulados. Cada um dos espectros está associado à tomografia do elemento indicado sobre o espectro. Esta ordem será mantida para todos os outros espectros apresentados.

A Figura - 4.7 apresenta os espectros experimentais e a tomografia da matriz densidade do estado de equilíbrio a partir destes espectros. Como se pode observar há uma grande concordância tanto nos espectros quanto as matrizes densidades simuladas e experimentais, respectivamente.

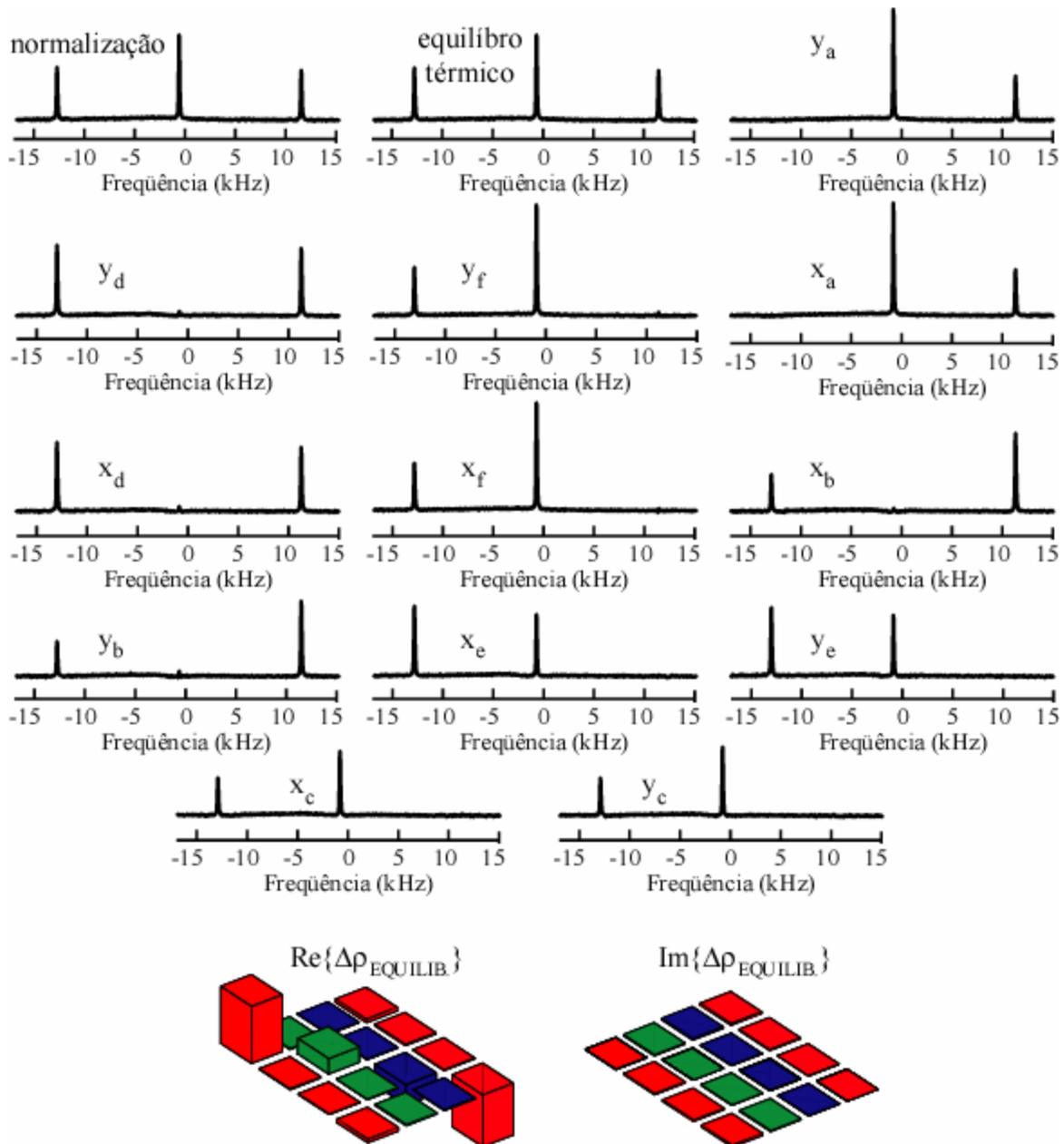


Figura - 4.7: Espectros experimentais após cada um dos passos da tomografia do estado de equilíbrio térmico e a tomografia da matriz densidade a partir deste conjunto de espectros experimentais. Cada um dos espectros está associado à tomografia do elemento indicado sobre o espectro.

4.6 Os estados pseudo-puros.

Como descrito anteriormente, antes de qualquer implementação no contexto da computação quântica, é necessária a implementação de estados que se comportem como estados puros. Em RMN, uma vez que o sistema é uma mistura estatística de estados, tal implementação é conseguida através da criação de estados pseudo-puros apresentados na seção 2.7. No caso de um sistema de núcleos quadrupolares com $I=3/2$, estes estados podem

ser obtidos através da aplicação das seqüências de pulsos apresentada na equação (2.102). A Figura - 4.8 apresenta os espectros simulados do para a tomografia do estado pseudo puro $|00\rangle$.

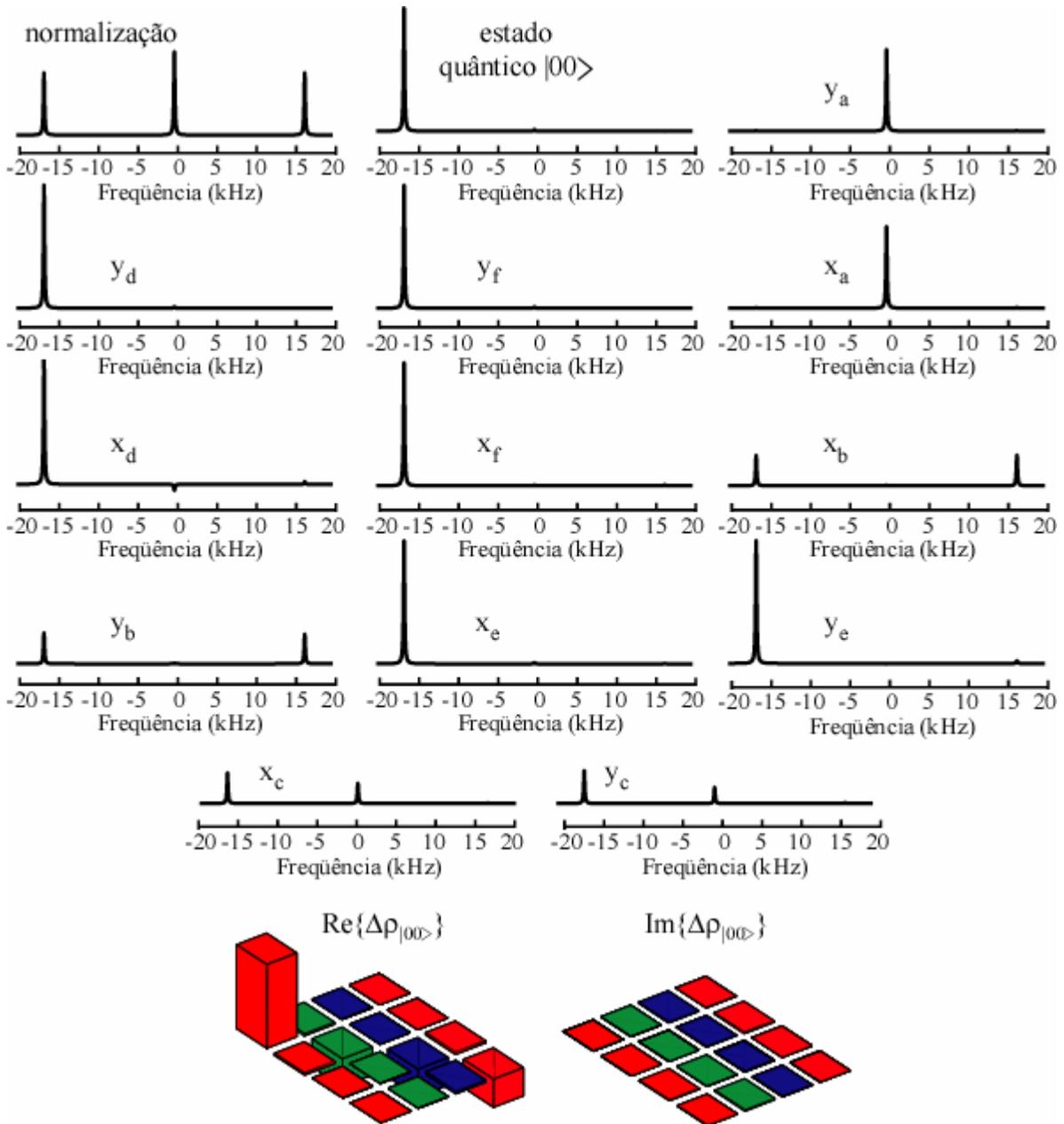


Figura - 4.8: Simulação dos espectros após cada um dos passos da tomografia do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e a sua tomografia a partir dos espectros simulados.

A Figura - 4.9 apresenta os espectros experimentais da tomografia do estado pseudo-puro $|00\rangle$, assim como a tomografia obtida a partir destes espectros. É importante ressaltar

que a relação sinal/ruído neste caso não é um problema de escalabilidade, mas sim do número de FIDs adquiridos e somados para se eliminar o ruído, que é de origem eletrônica.

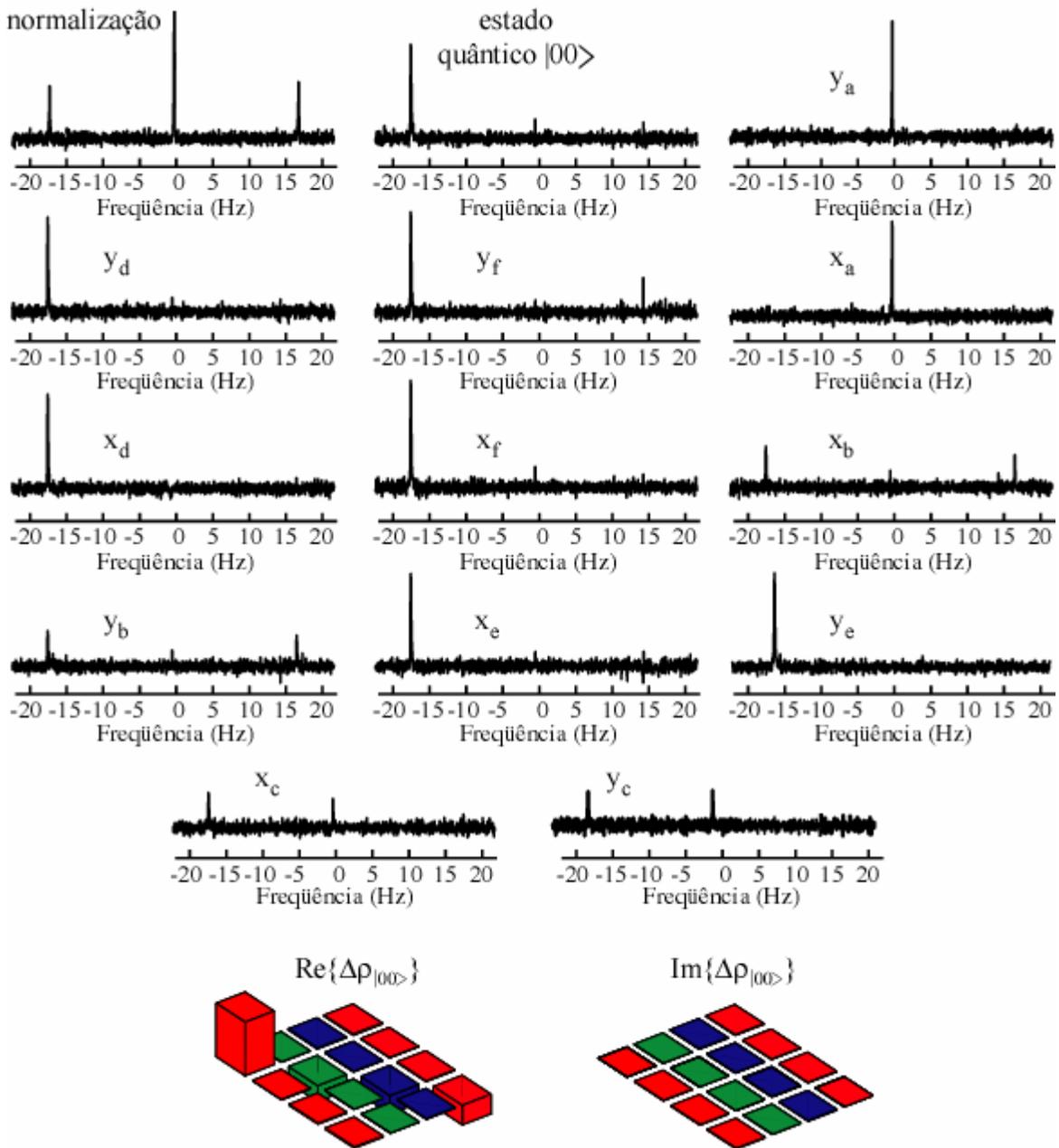


Figura - 4.9: Acima são apresentados os espectros experimentais após cada etapa do processo de tomografia do estado $|00\rangle$. Abaixo são apresentadas as partes reais e imaginárias da matriz densidade de desvio correspondente a este estado.

A Figura - 4.10 apresenta as partes reais das tomografias dos quatro estados pseudo-puros possíveis de se obter no sistema utilizado. De acordo com o método de tomografia proposto, o erro associado à medida está relacionado diretamente aos erros nas amplitudes das linhas experimentais. Como a evolução das coerências da matriz densidade é dada por

$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}$, no caso de estados pseudo-puros, e do equilíbrio térmico, onde todas as coerências são nulas inicialmente, a diferença entre os valores experimentais e os teóricos não são maiores que 5%. Outro fator importante, é que a aplicação dos pulsos em diferentes direções na construção dos estados pseudo-puros (os quais têm os FIDs somados posteriormente), permitem a eliminação de coerências espúrias da matriz densidade. Deve-se lembrar também que a criação de estados pseudo-puros envolve a aplicação de no máximo três pulsos seletivos, sendo construídos e tomografados dentro do tempo de coerência observado para estes estados.^[26, 45]

É importante destacar que os estados $|00\rangle$ e $|01\rangle$ têm um dos níveis de energia com excesso de população em relação aos outros três níveis, enquanto que os estados $|11\rangle$ e $|10\rangle$ têm um dos níveis de energia com decréscimo de população em relação aos outros. Nestes dois últimos casos, a matriz densidade de desvio receberá o rótulo “-” (menos), na frente do símbolo Δ , portanto o símbolo $-\Delta\rho$ representará que a matriz densidade de desvio de um determinado estado coerente partiu de um estado pseudo-puro com decréscimo de população de um dos níveis de energia em relação aos outros.

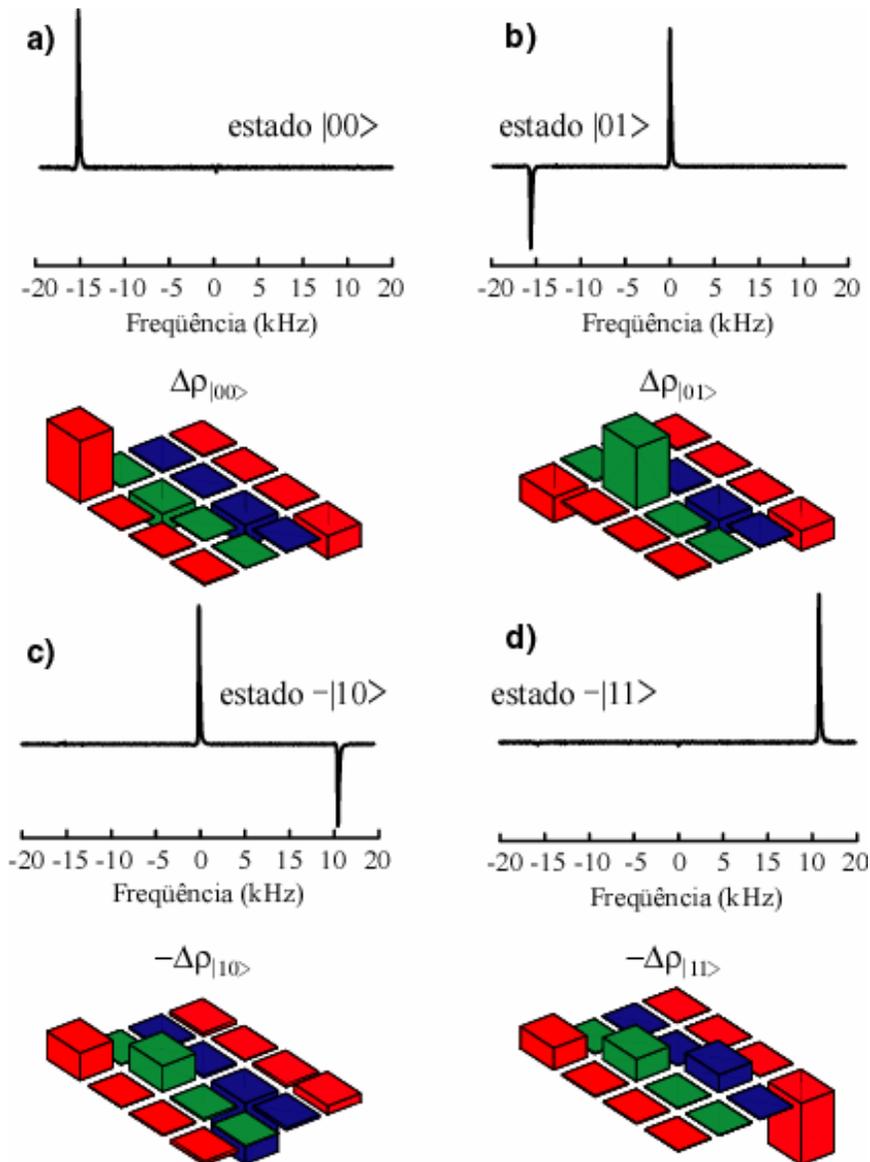


Figura - 4.10: Conjunto dos estados pseudo-puros tomografados: a) $|00\rangle$, b) $|01\rangle$, c) $|10\rangle$ e d) $|11\rangle$ criados com as seqüências de pulsos apresentadas na equação (2.102). Os sinais negativos na frente de $\Delta\rho_{|10\rangle}$ e $\Delta\rho_{|11\rangle}$ significam que estes estados possuem um nível de energia com decréscimo de população em relação aos demais

4.7 Portas lógicas CNOT.

Uma porta lógica importante para a computação quântica é o “não-controlado”, ou simplesmente *CNOT* (do inglês *controlled not*). Como apresentado no capítulo 2, esta porta lógica mantém um bit de controle inalterado durante a aplicação da porta, e inverte o bit de tarefa sempre que o bit de controle for igual a um.

A seqüência de pulsos usada na implementação destas portas lógicas é apresentada na Tabela 4.2, assim como a sua tabela verdade, quando atua sobre um dos q-bits de um sistema.

Tabela 4.2: Seqüência de pulsos para a criação da porta lógica *CNOT* e seus efeitos sobre os estados $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle$ e $|11\rangle$.

$$\begin{array}{ll}
 CNOT_A - Seq. de pulso : (\pi)_x^{23} & CNOT_B - Seq. de pulso : (\pi)_x^{12} - (\pi)_x^{23} - (\pi)_x^{12} \\
 U_{CNOTA} |00\rangle = P_x^{23}(\pi) = |00\rangle & U_{CNOTB} |00\rangle = [P_x^{12}(\pi) - P_x^{23}(\pi) - P_x^{12}(\pi)] |00\rangle = |00\rangle \\
 U_{CNOTA} |01\rangle = P_x^{23}(\pi) = |01\rangle & U_{CNOTB} |01\rangle = [P_x^{12}(\pi) - P_x^{23}(\pi) - P_x^{12}(\pi)] |01\rangle = -|11\rangle \\
 U_{CNOTA} |10\rangle = P_x^{23}(\pi) = i|11\rangle & U_{CNOTB} |10\rangle = [P_x^{12}(\pi) - P_x^{23}(\pi) - P_x^{12}(\pi)] |10\rangle = -|10\rangle \\
 U_{CNOTA} |11\rangle = P_x^{23}(\pi) = i|10\rangle & U_{CNOTB} |11\rangle = [P_x^{12}(\pi) - P_x^{23}(\pi) - P_x^{12}(\pi)] |11\rangle = -|01\rangle
 \end{array}$$

A Figura - 4.11 apresenta as tabela verdade da porta lógica *CNOT* apresentada na Tabela 4.2 através de suas matrizes densidades tomografadas.

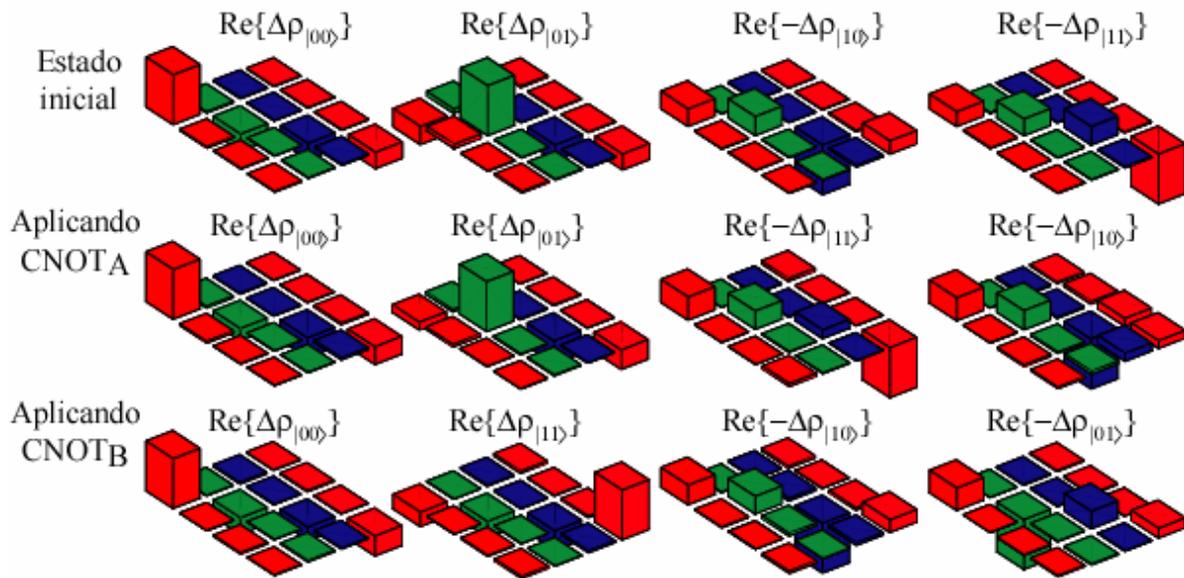


Figura - 4.11: Implementação experimental da porta lógica *CNOT* e suas respectivas matrizes densidades tomografadas. A parte imaginária não é apresentada, pois tem valores próximos de zero, como apresentado no apêndice.

Considerando a aplicação das portas lógicas *CNOT* sobre os estados $|00\rangle = [1,0,0,0]$, $|01\rangle = [0,1,0,0]$, $|10\rangle = [0,0,1,0]$ e $|11\rangle = [0,0,0,1]$, obtém-se também uma fase global no estado resultante após a aplicação da mesma; entretanto, esta fase não pode ser detectada na matriz densidade do sistema.

4.8 Portas lógicas Hadamard.

Como apresentado no capítulo 1 a porta lógica Hadamard é uma das portas mais importantes na computação quântica, pois é ela que permite que se obtenha a superposição de estados quânticos, característica sobre a qual se fundamenta toda a teoria da informação quântica. Desta forma, será feito nesta seção um estudo detalhado desta porta.

As portas lógicas Hadamard têm como função levar um estado puro a uma superposição de estados, sendo uma porta auto-reversível, ou seja, quando aplicada duas vezes ao estado inicial ela retorna o mesmo estado de entrada. Considerando uma base de dois q-bits, podemos implementar portas lógicas que somente atuem em um q-bit de um estado $|AB\rangle$, deixando o outro inalterado. Estas portas são chamadas de portas lógicas Hadamard a um q-bit. O desenvolvimento destas portas via RMN, está bem estabelecido em sistemas de núcleos quadrupolares^[3,4]; entretanto, suas matrizes densidade nunca haviam sido tomografadas. As seqüências de pulsos seletivos que implementam a porta lógica Hadamard sobre o q-bit A são apresentadas na Tabela 4.3 e sobre o q-bit B , são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3: Seqüência de pulsos que implementa as portas lógicas HD_A a um q-bit.

$$\begin{aligned}
 U_{HD_A}|00\rangle &= \left[P_{-x}^{01}(2\pi) - P_y^{01}(\pi) - P_y^{12}\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{-y}^{01}(\pi) \right] |00\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \\
 U_{HD_A}|01\rangle &= \left[P_{-x}^{01}(2\pi) - P_y^{12}(\pi) - P_y^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{-y}^{12}(\pi) \right] |01\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \\
 U_{HD_A}|10\rangle &= \left[P_{-x}^{01}(2\pi) - P_y^{01}(\pi) - P_y^{12}\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{-y}^{01}(\pi) \right] |10\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle) \\
 U_{HD_A}|11\rangle &= \left[P_{-x}^{01}(2\pi) - P_y^{12}(\pi) - P_y^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{-y}^{12}(\pi) \right] |11\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle)
 \end{aligned}$$

A Figura - 4.12 apresenta os resultados da simulação da implementação da tomografia da porta lógica $HD_A|00\rangle$, assim como a matriz densidade tomografada a partir das amplitudes simuladas. A Figura - 4.13 apresenta os espectros experimentais obtidos após cada passo do processo de tomografia e a matriz densidade tomografada a partir destes espectros. Como se pode observar há uma boa concordância entre os dados simulados e experimentais. A Figura - 4.14 apresenta os espectros e as matrizes densidades tomografadas a partir de dados experimentais após a aplicação das porta lógicas HD_A em cada um dos estados pseudo-puros.

Fica claro nestes casos, que somente através do espectro de RMN após os pulsos de leitura, os estados $|00\rangle + |10\rangle$ e $|01\rangle - |11\rangle$ não são distinguíveis, e portanto, a tomografia da matriz densidade torna-se fundamental na demonstração da implementação do estado. O mesmo ocorre com os estados $|01\rangle + |11\rangle$ e $|00\rangle - |10\rangle$.

Tabela 4.4: Seqüência de pulsos que implementa as portas lógicas HD no q-bit B.

$$\begin{aligned}
 U_{HDB}|00\rangle &= \left[P_x^{01}(\pi) - P_{-y}^{01}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] |00\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \\
 U_{HDB}|01\rangle &= \left[P_x^{01}(\pi) - P_{-y}^{01}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] |01\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \\
 U_{HDB}|10\rangle &= \left[P_x^{23}(\pi) - P_{-y}^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] |10\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \\
 U_{HDB}|11\rangle &= \left[P_x^{23}(\pi) - P_{-y}^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] |11\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle)
 \end{aligned}$$

A Figura - 4.15 apresenta os resultados da simulação da implementação da tomografia da porta lógica $HD_B|00\rangle$, assim como a matriz densidade tomografada a partir das amplitudes simuladas e a Figura - 4.16, os espectros experimentais e a tomografia da aplicação da porta lógica $HD_B|00\rangle$ a partir destes espectros.

A Figura - 4.17 apresenta a implementação da porta lógica sobre o q-bit B em todos os estados pseudo-puros do sistema. Mais uma vez é possível observar que somente a leitura do espectro de RMN não é suficiente para a caracterização completa do sistema após a aplicação da porta lógica. Como se podem observar, mesmos espectros podem ser relativos a estados com fases relativas diferentes.

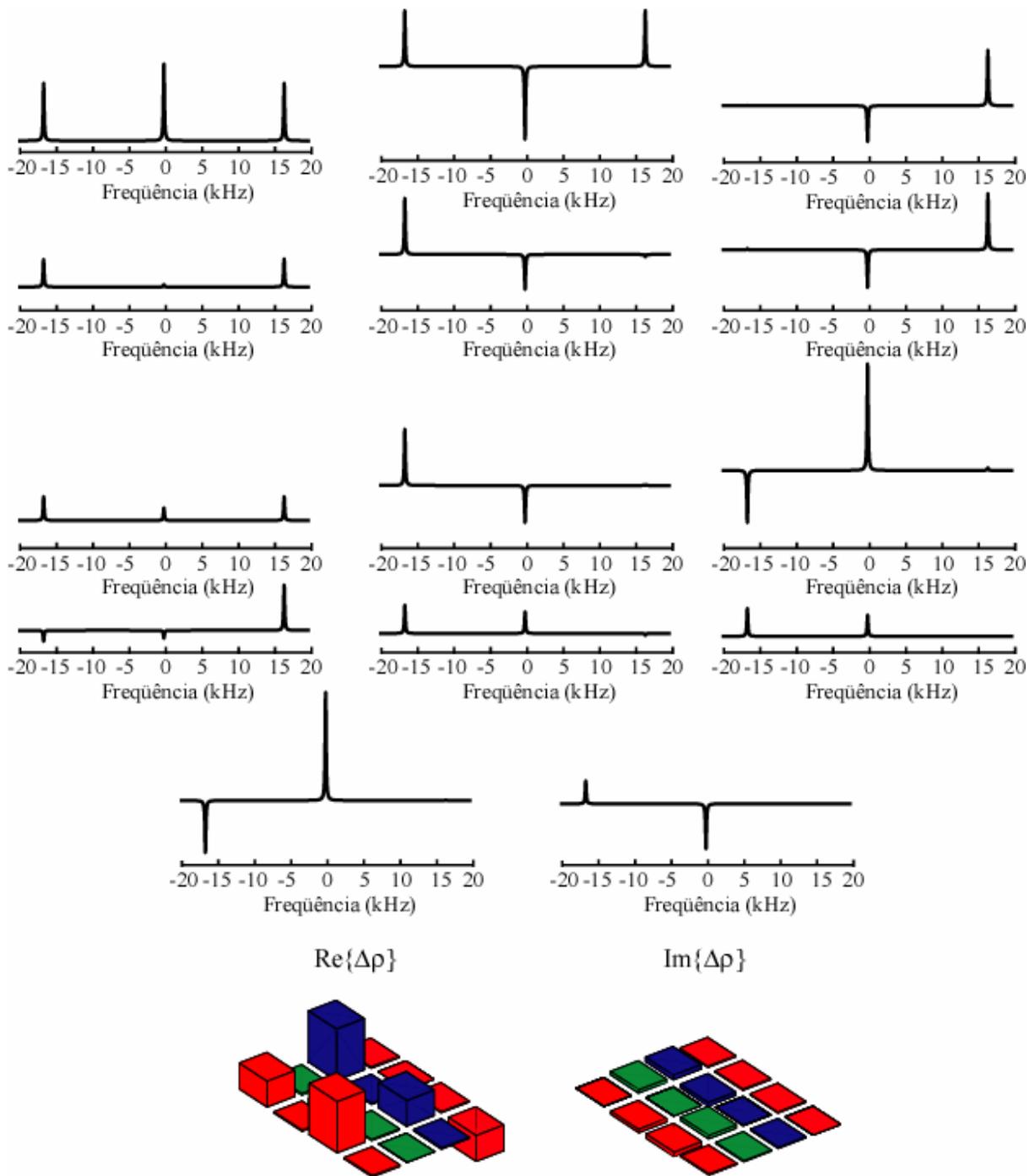


Figura - 4.12: Simulação dos espectros usados na tomografia do estado da porta lógica Hadamard atuando no q-bit A do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e a tomografia a partir dos espectros simulados.

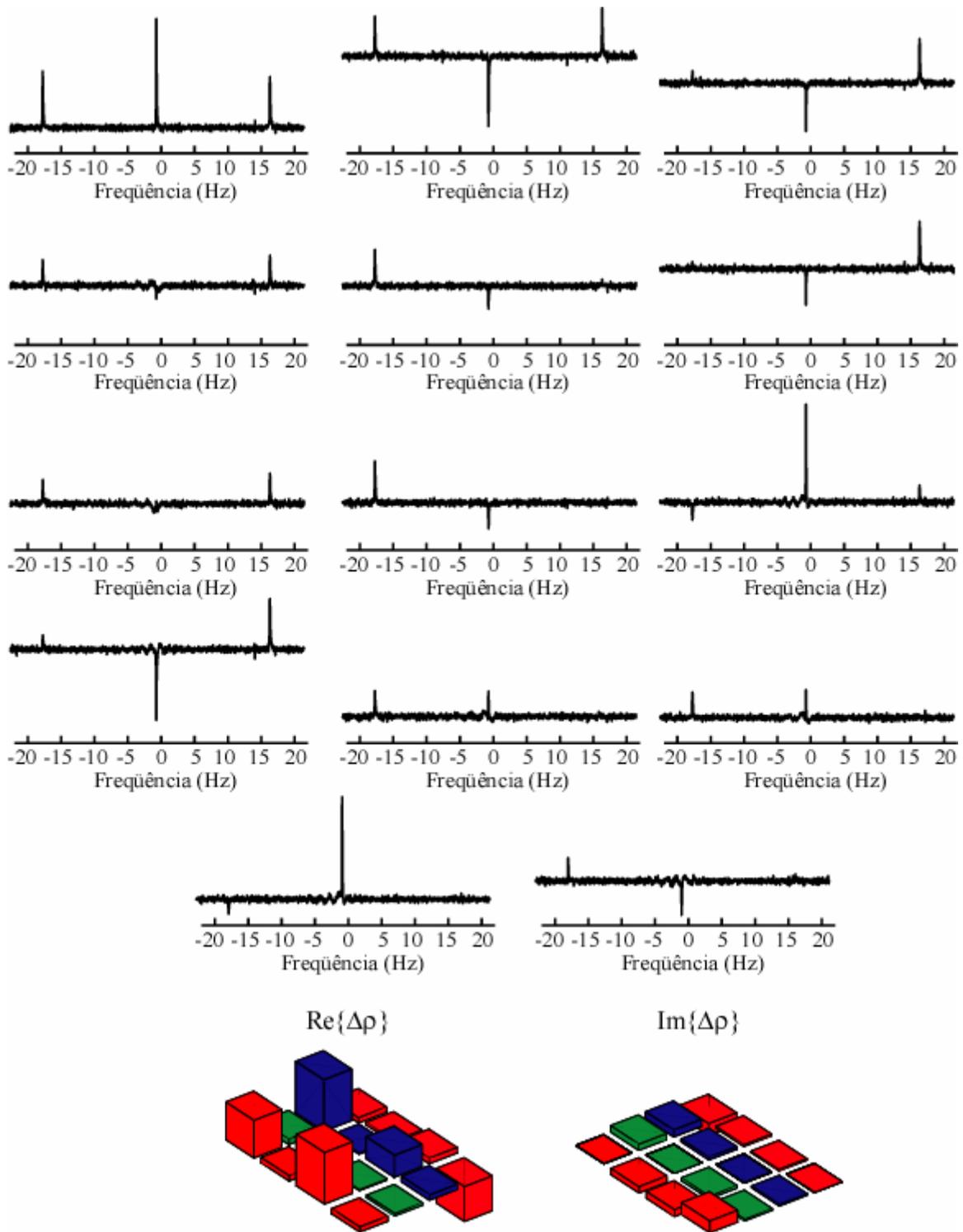


Figura - 4.13: Espectros experimentais obtidos após cada passo da tomografia da porta lógica Hadamard atuando no q-bit A do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e sua tomografia a partir do conjunto de espectros experimentais.

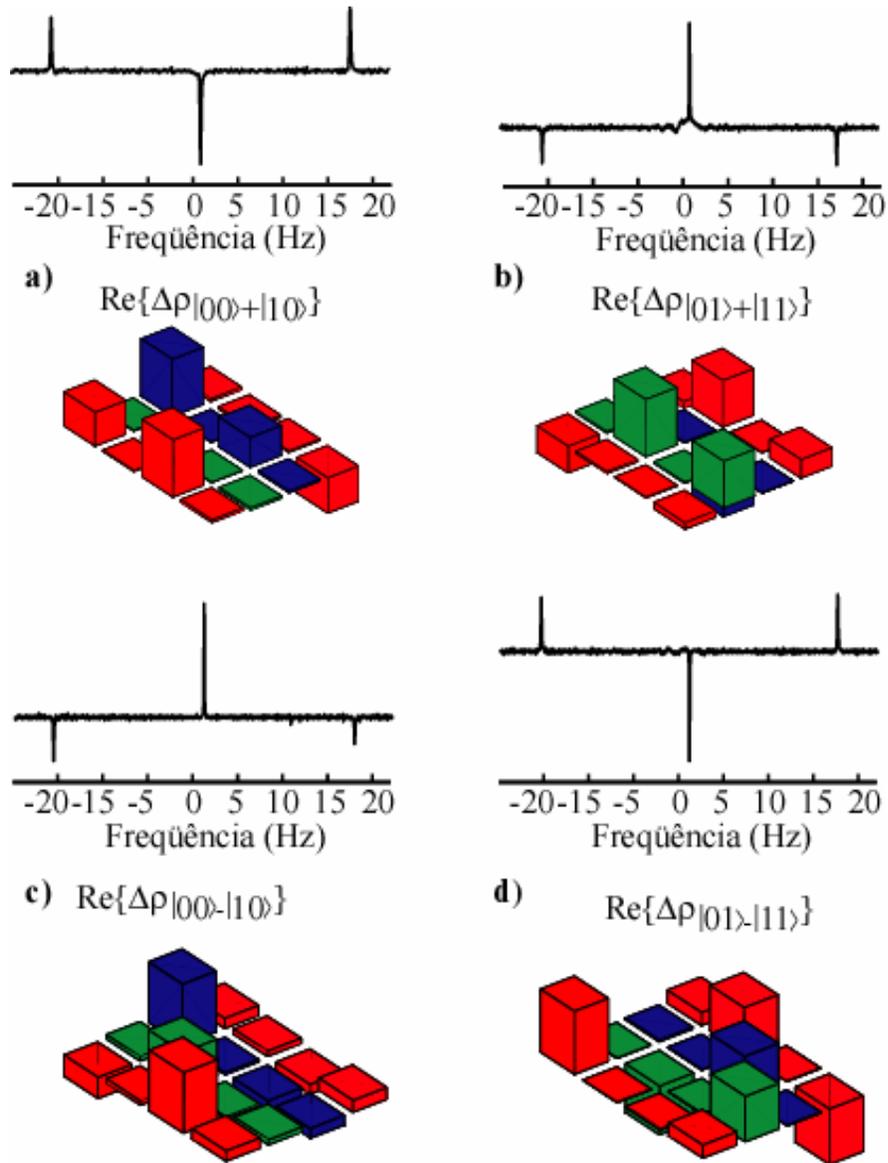


Figura - 4.14: Implementação experimental das portas lógicas Hadamard a um q-bit no q-bit A do estado $|AB\rangle$. a) $HD_A|00\rangle=|00\rangle+|10\rangle$; b) $HD_A|01\rangle=|01\rangle+|11\rangle$; c) $HD_B|10\rangle=|10\rangle-|11\rangle$ e d) $HD_B|11\rangle=|01\rangle-|11\rangle$. Os espectros a) e d) têm a mesma forma apesar de serem relativos a estados diferentes, e o mesmo acontece com os espectros das figuras b) e c).

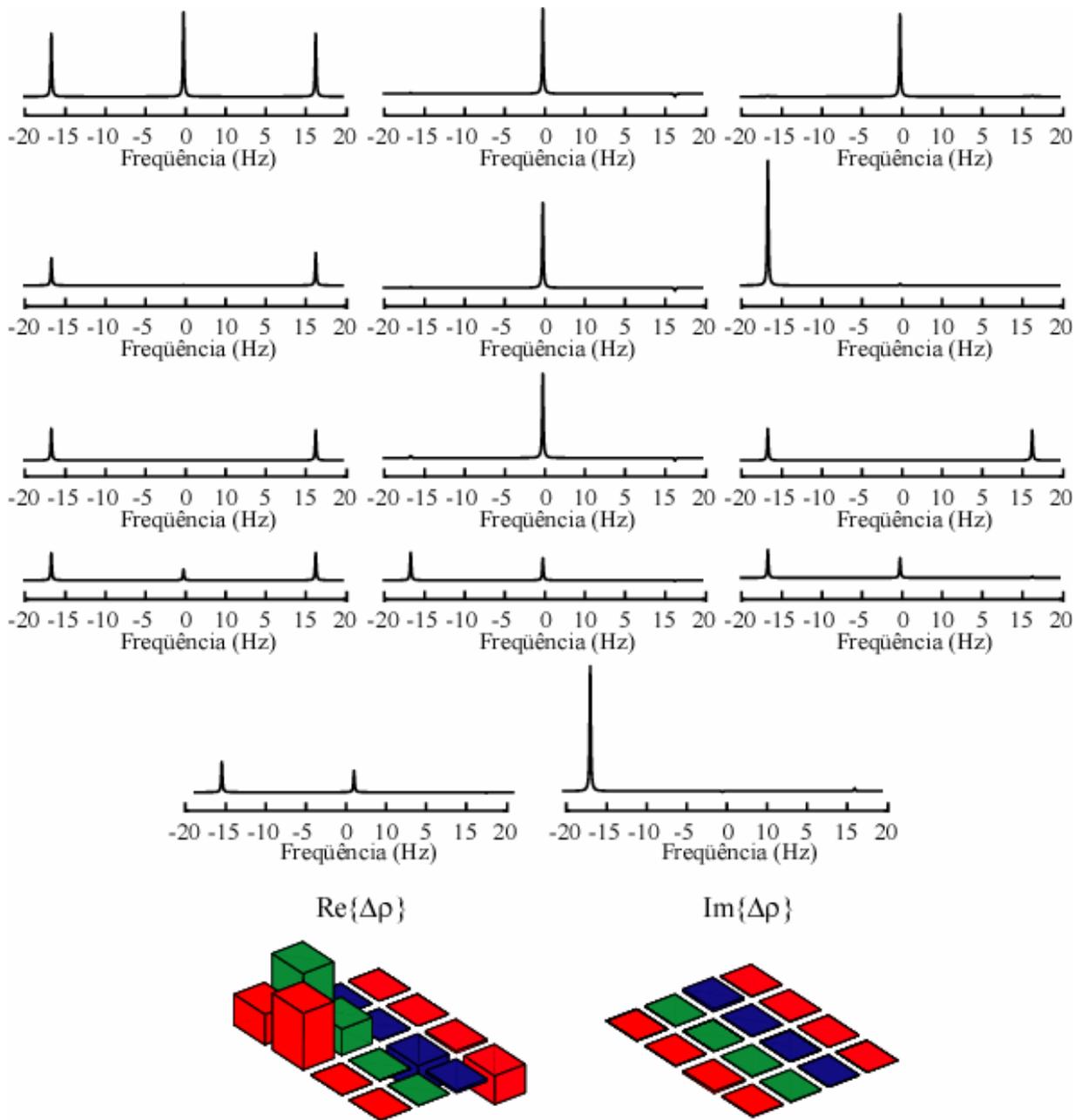


Figura - 4.15: Simulação dos espectros usados na tomografia do estado da porta lógica Hadamard atuando no q-bit B do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e a tomografia a partir dos dados simulados.

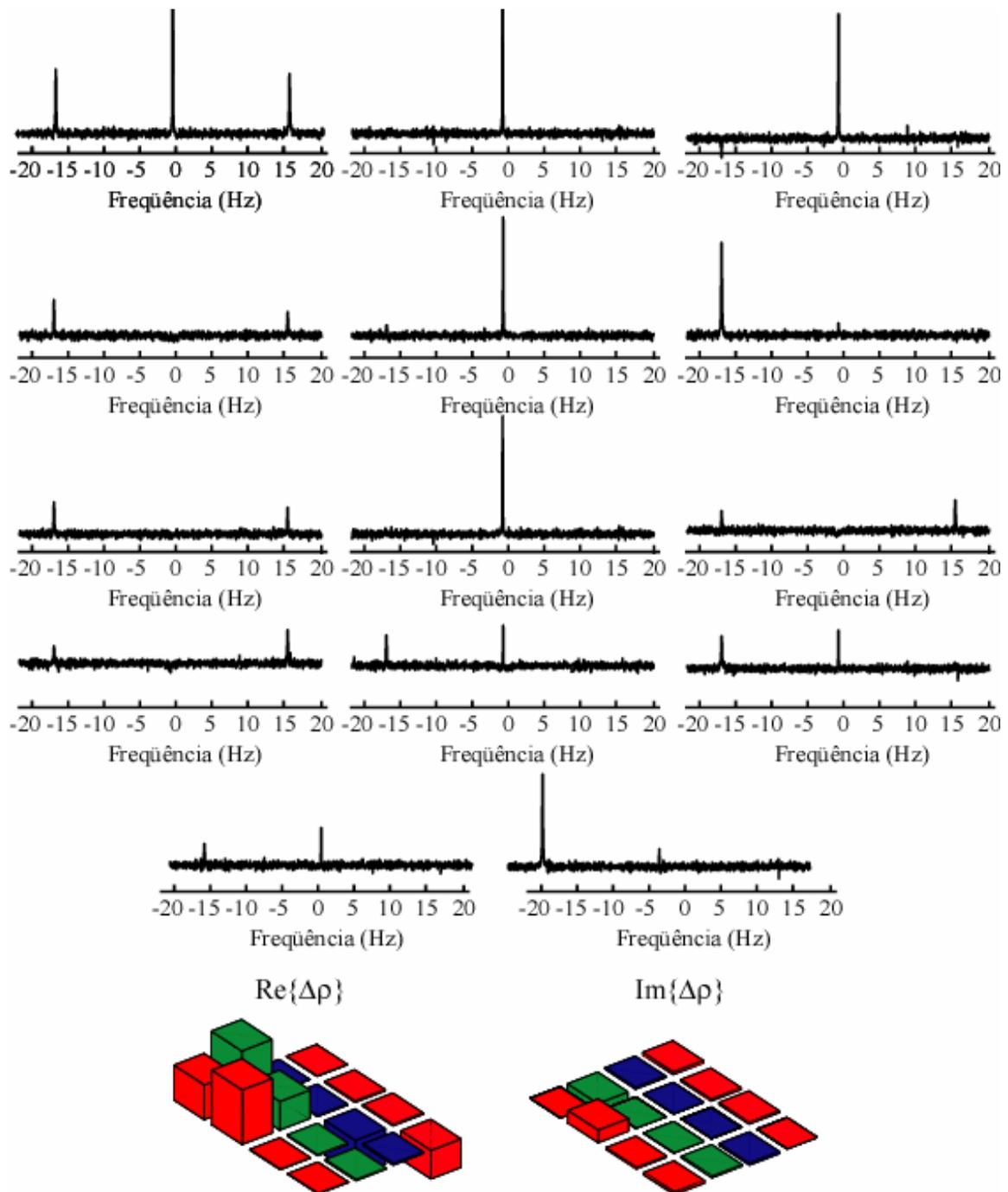


Figura - 4.16: Implementação experimental da porta lógica Hadamard atuando no q-bit B do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e a matriz densidade tomografada a partir dos espectros experimentais.

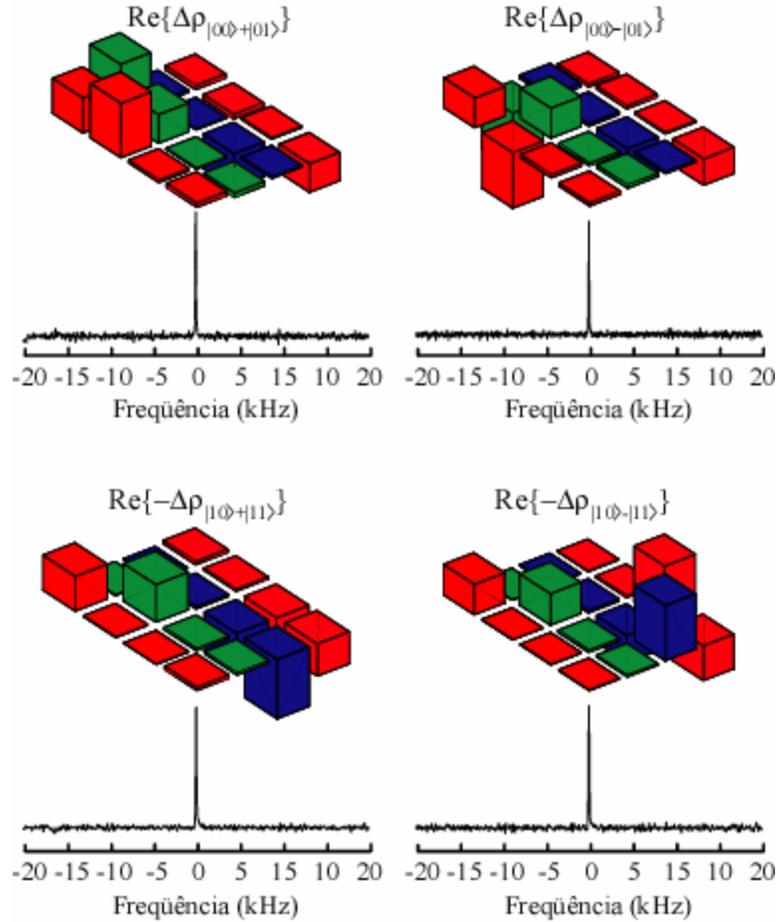


Figura - 4.17: Implementação experimental das portas lógicas Hadamard a um q-bit B . Mais uma vez a fase relativa entre diferentes estados não se manifesta nos espectros de RMN.

Como se pode observar, na Figura - 4.17, mais uma vez as fases relativas das coerências de *single quantum*, que determinam a fase relativa dos estados superpostos não é detectável somente observando-se o espectro de RMN após a aplicação da porta lógica HD no qbit B .

4.8.1 Evolução do vetor de Bloch do q-bit B sob ação de uma porta lógica Hadamard.

De acordo com a teoria da RMN apresentada no capítulo 2, um q-bit pode ser representado por um spin $\frac{1}{2}$, que possui um momento magnético $\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{I}$. Na presença de um campo magnético estático na direção do eixo z , este momento magnético terá a sua projeção na direção eixo z dada por $\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{I}_z$. Este momento magnético pode ser então “imaginado” como um vetor. Assim, após uma determinada seqüência de pulsos, que promove rotações neste momento magnético, seu estado será sempre descrito como uma combinação linear das matrizes de Pauli da forma $\vec{\mu}(t) = \lambda_x(t)\vec{\mu}_x + \lambda_y(t)\vec{\mu}_y + \lambda_z(t)\vec{\mu}_z$, onde $\vec{\mu}_i = \gamma\hbar\vec{I}_i$, para $i = x, y, z$.

Em computação quântica via RMN, quando um q-bit tem a projeção de seu momento magnético na direção do campo magnético estático, associa-se sua função de onda $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$ ao estado lógico $|0\rangle$, onde o estado lógico $|\uparrow\rangle$ está associado à componente $\bar{\mu}_z = -\gamma\hbar\vec{I}_z$ do momento magnético total. Da mesma maneira, quando um q-bit tem a projeção de seu momento magnético na direção oposta ao campo magnético estático, associa-se sua função $|\psi\rangle = |\downarrow\rangle$ ao estado lógico $|1\rangle$, onde $|\downarrow\rangle$ está associada à componente $\bar{\mu}_z = \gamma\hbar\vec{I}_z$ do momento magnético total. Após uma seqüência de pulsos que leve o estado inicial do sistema a $|\psi(t)\rangle = \alpha(t)|\uparrow\rangle + \beta(t)|\downarrow\rangle$, este estado pode ser entendido de forma análoga à descrição espacial do operador do momento magnético total $\vec{I} = \xi_x(t)I_x + \xi_y(t)I_y + \xi_z(t)I_z$. Portanto, sabendo-se as componentes ξ_x , ξ_y e ξ_z , pode-se descrever a evolução temporal de \vec{I} em uma esfera conhecida com esfera de Bloch, como representado na Figura - 4.18.

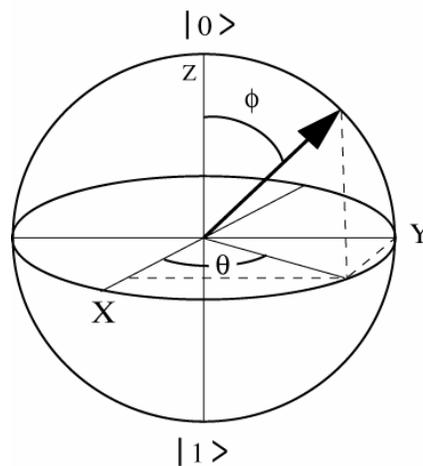


Figura - 4.18: Representação geométrica de um q-bit na esfera de Bloch.

Por outro lado, como visto também no capítulo 2, os experimentos de RMN sempre partem do equilíbrio térmico, de forma que a matriz densidade inicial do sistema é sempre proporcional à matriz de Pauli I_z . Considerando válida a aproximação de altas temperaturas e que os pulsos de RF aplicados são simplesmente rotações que levam a matriz densidade inicial à combinações lineares do tipo $\rho(t) = \eta_x(t)I_x + \eta_y(t)I_y + \eta_z(t)I_z$ ^[49], a evolução temporal do operador densidade de desvio corresponderá à mesma álgebra do momento magnético total. Desta forma, a analogia entre a matriz densidade de um sistema de um q-bit e a sua representação geométrica é direta, bastando conhecer as componentes η_x , η_y e η_z .

Uma forma de se conhecer estas componentes é através da expressão que relaciona o vetor de Bloch à matriz densidade do sistema^[8]:

$$\rho(t) = \frac{1 + \vec{r}(t) \cdot \vec{\sigma}}{2} \quad (4.1)$$

onde $\rho(t)$ é matriz densidade do sistema em um determinado instante, $\vec{\sigma} = \hat{i}I_x + \hat{j}I_y + \hat{k}I_z$, e $\vec{r}(t) = \hat{i}\text{sen}(\phi(t))\cos(\theta(t)) + \hat{j}\text{sen}(\phi(t))\text{sen}(\theta(t)) + \hat{k}\cos(\phi(t))$ é o vetor de Bloch. Efetuando-se esta operação teremos que:

$$2\rho(t) - \hat{1} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \text{sen}(\phi)[\cos(\theta) - i\text{sen}(\theta)] \\ \text{sen}(\phi)[\cos(\theta) + i\text{sen}(\theta)] & \cos(\phi) \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Assim, $\eta_x = \text{Re}\{(2\rho(t) - \hat{1})_{2,1}\}$, $\eta_y = \text{Im}\{(2\rho(t) - \hat{1})_{2,1}\}$ e $\eta_z = (2\rho(t) - \hat{1})_{1,1}$, possibilitando o calculo da evolução do vetor de Bloch, uma vez que se conheça e evolução de $\rho(t)$.

Como uma aplicação do processo de tomografia desenvolvido, foi possível acompanhar a evolução temporal da matriz densidade de desvio durante a execução de uma porta lógica *HD* no q-bit *B*. Para tanto o método empregado foi o seguinte: dividiu-se o tempo de aplicação de cada um dos pulsos de RF necessários para a execução desta porta lógica em 8 partes, variando-se a potência dos pulsos e executando-se o processo de tomografia após a aplicação de cada parcela destes pulsos. Por exemplo, se cada um dos pulsos de RF de uma determinada porta lógica é aplicado durante um tempo *t*, então, o processo de tomografia é executado a cada *t/8*, seguindo a forma do pulso de acordo com Figura - 4.19. De posse das matrizes densidades após a aplicação de cada parcela dos pulsos de RF, a evolução do estado de um q-bit pode ser visualizada através da esfera de Bloch. De acordo com a teoria descrita acima, é necessário que se tenha a matriz densidade parcial relativa a cada um dos q-bits. Porém, em um sistema de núcleos quadrupolares de $I=3/2$, esta matriz é 4x4, representando um sistema de dois qbits, sendo necessário obter os operadores densidade de cada um dos q-bits. A obtenção destes operadores foi feita através da operação de traço parcial descrita no capítulo 2. Assim, a evolução do vetor de Bloch de cada um dos q-bits pôde ser calculada através da expressão abaixo, utilizando-se o método descrito acima:

$$\text{Tr}_B \{\rho(t)\} = \frac{\hat{1} + \vec{r}_A(t) \cdot \vec{\sigma}}{2} \quad (4.3)$$

$$Tr_A \{ \rho(t) \} = \frac{\hat{1} + \vec{r}_B(t) \cdot \vec{\sigma}}{2} \quad (4.4)$$

onde $Tr_B(\rho)$ é o traço parcial de $\rho(t)$ sobre o subespaço do q-bit B , que fornece a matriz densidade $\rho_A(t)$ atuante no subespaço do q-bit A , e $Tr_A(\rho)$ é o traço parcial de $\rho(t)$ sobre o subespaço do q-bit A , que fornece a matriz densidade pertencente ao subespaço q-bit B .

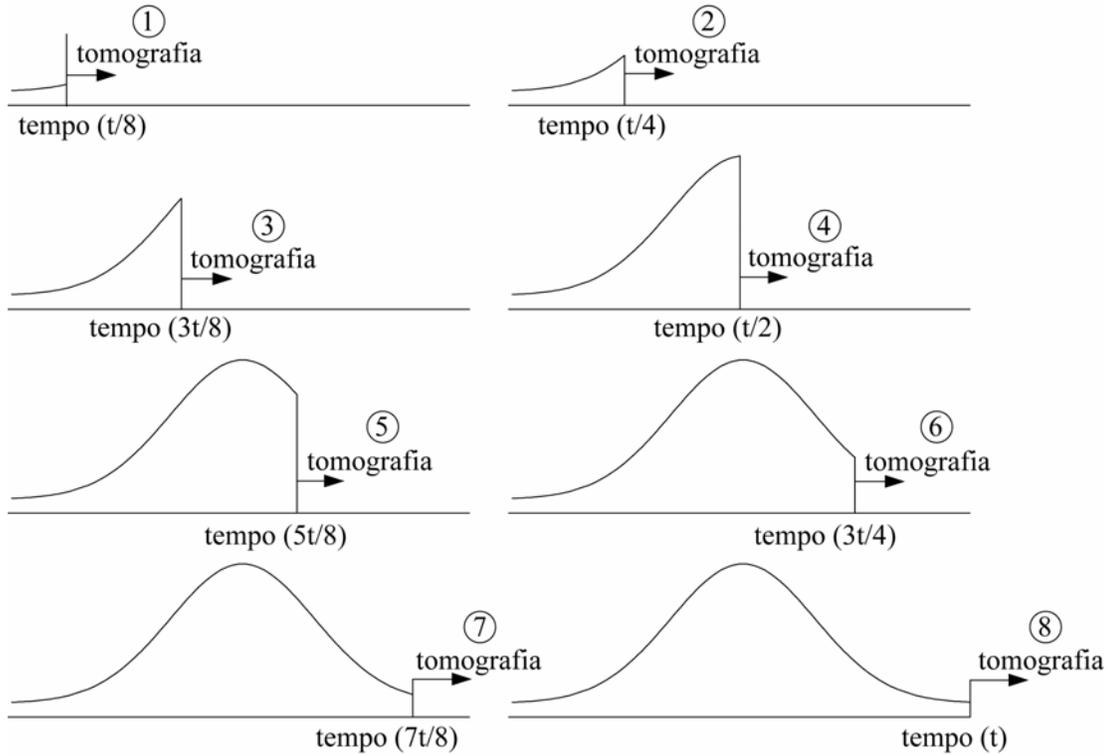


Figura - 4.19: Forma dos pulsos aplicados para se observar a evolução para da porta lógica HD no q-bit B . A tomografia é feita após a aplicação de cada parcela do pulso, que é aplicado com diferentes potências.

A Figura - 4.20 apresenta a evolução temporal do vetor de Bloch durante a aplicação da porta lógica Hadamard sobre o q-bit B do estado $|AB\rangle = |00\rangle$ duas vezes, ou seja, sobre a “ida e a volta” desta operação lógica. Deve-se ressaltar que o comprimento do vetor de Bloch foi normalizado para cada um dos pontos experimentais obtidos. Esta normalização foi feita porque o raio do vetor de Bloch diminui devido à perda de coerência do estado quântico durante a aplicação da porta lógica.

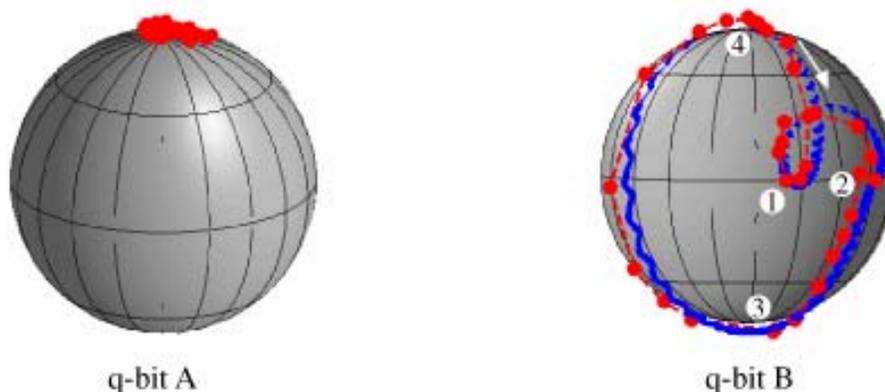


Figura - 4.20: Evolução temporal do vetor de Bloch dos q-bits a) *A* e b) *B*, durante a seqüência de pulsos que implementa a porta lógica *HD* no qubit *B* sobre o estado $|00\rangle$ de acordo com a Tabela 4.4. As linhas com pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas a simulação. A seta indica o início da aplicação da porta *HD* no q-bit *B* sobre o estado $|00\rangle$ e os números indicam o final da aplicação de cada pulso.

Como se pode observar a evolução do vetor de Bloch do q-bit *B* é muito próxima da simulação, enquanto o vetor de Bloch do q-bit *A* fica praticamente constante durante todo o processo. Os desvios (laços) da trajetória ocorrem porque a irradiação da RF não ocorreu exatamente sobre a transição 01, como apresenta a Tabela 4.4. Uma vez que se procura irradiar sobre uma determinada transição, é feito um ajuste experimental da frequência de irradiação. Como as linhas de RMN possuem largura a meia altura de aproximadamente 100Hz, o melhor ajuste pode não ser exatamente na frequência de transição da linha que se procura excitar. Desta forma, qualquer excitação fora da frequência de transição da linha, ou seja, não exatamente sobre a linha, fará com que as coerências de primeira ordem excitadas pelos pulsos seletivos (magnetizações observáveis por RMN) oscilem com frequência Δf , onde Δf é o desvio entre a frequência da RF e a frequência da transição da linha experimental excitada.

Para simular o desvio na trajetória experimental, a irradiação foi simulada -120Hz fora de ressonância da transição 01 (aproximadamente da ordem da largura a meia altura da linha 01). Outro fato interessante, é que as oscilações observadas na linha teórica ocorrem devido à seletividade do pulso de RF, pois se buscou o menor tempo de aplicação dos pulsos seletivos.

Em resumo, tudo se passa como se a RF aplicada estivesse -120Hz fora de ressonância com o referencial girante da transição 01, o que faz com que as coerências de primeira ordem oscilem com -120Hz, influenciando diretamente no cálculo do traço parcial, gerando um movimento de precessão do vetor de Bloch.

Além disso, nas simulações as potências dos pulsos foram alteradas em 5%, que é o erro máximo dado pelo fabricante do espectrômetro.

Como se pode observar, há uma boa concordância entre as linhas teóricas e experimentais.

4.8.2 A superposição total de estados: A porta lógica Hadamard completa.

Como última demonstração de implementação de portas lógicas reversíveis é apresentada a seqüência de pulsos que implementa a porta lógica HD a dois q-bits. Esta seqüência de pulsos leva o sistema a uma superposição completa de todos os estados, partindo de um estado pseudo-puro como por exemplo, $HD^{2q-bits} |01\rangle = \frac{1}{2} [|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle]$. Esta seqüência é:

$$\begin{aligned}
 HD^{2q-bits} |01\rangle = & P_{12}^x(\pi) - P_{01}^y(\pi) - P_{23}^y(\pi) - P_{12}^x(\pi) - P_{23}^{-y}(\pi) - P_{01}^{-y}(\pi) - P_{12}^y\left(\frac{\pi}{2}\right) - \\
 & P_{01}^y(\pi) - P_{23}^y(\pi) - P_{12}^y\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{23}^{-y}(\pi) - P_{01}^y\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{23}^x(\pi) - P_{23}^y\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{23}^x(\pi) |01\rangle = \quad (4.5) \\
 & \frac{1}{2} [|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle]
 \end{aligned}$$

A matriz que representa esta seqüência de pulsos é dada na equação (4.6):

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Esta matriz é igual à matriz teórica para uma porta HD a dois q-bits^[50]. Portanto, pode-se dizer que esta seqüência de pulsos representa fielmente uma porta lógica Hadamard a 2 q-bits.

Após a aplicação desta seqüência de pulsos no estado pseudo-puro teremos $HD^{2q-bits} |01\rangle = [-0,5; 1,5; -0,5; -0,5]$, e a matriz deste estado calculada será:

$$HD^{2q-bits}|01\rangle = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Contudo, esta seqüência de pulsos é muito longa, e muito maior que o tempo de coerência do sistema. Entretanto, em alguns algoritmos quânticos propostos na literatura, como o algoritmo de Deutsch a dois q-bits, utilizando de núcleos quadrupolares com $I=3/2$ implementado por Ranabir Das e Anil Kumar^[51], é preciso que o sistema esteja inicialmente em um estado superposto completo. Assim, uma maneira de se criar este mesmo estado superposto, e de maneira diferente da referência da citada acima, a partir do estado pseudo-puro $|00\rangle$ foi desenvolvida, e uma nova seqüência de pulsos foi proposta. A equação (4.8) apresenta a seqüência de pulsos que gera este estado superposto.

$$\begin{aligned} U_{SUPERPOSIÇÃO}|00\rangle &= \begin{bmatrix} P_y^{01}\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ P_y^{23}\left(\frac{\pi}{2}\right) \end{bmatrix} \left(P_{01}^{-y}(\pi) - P_{12}^y\left(\frac{\pi}{2}\right) - P_{01}^y(\pi) \right) |00\rangle = \\ &= \frac{1}{2} [|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle] \end{aligned} \quad (4.8)$$

O pulso que está entre colchetes é um pulso de dupla freqüência^[25, 52, 53], isto é, pode ser aplicado através da modulação da forma do pulso de campo magnético aplicado por uma função cosseno.

A Figura - 4.21 apresenta a simulação dos 14 espectros de tomografia após a aplicação da seqüência de pulsos apresentada na equação (4.8) e a tomografia a partir das amplitudes destes espectros simulados. A Figura - 4.22 apresenta os espectros experimentais e a matriz densidade obtida através das amplitudes experimentais. Entretanto, a seqüência de pulsos da equação (4.8) não é uma porta Hadamard auto-reversível aplicável a qualquer estado. Portanto, não constitui uma porta lógica quântica que seja parte de um conjunto universal de portas lógicas, mas uma maneira de se conseguir uma superposição completa de estados que pode ser útil em alguns casos.

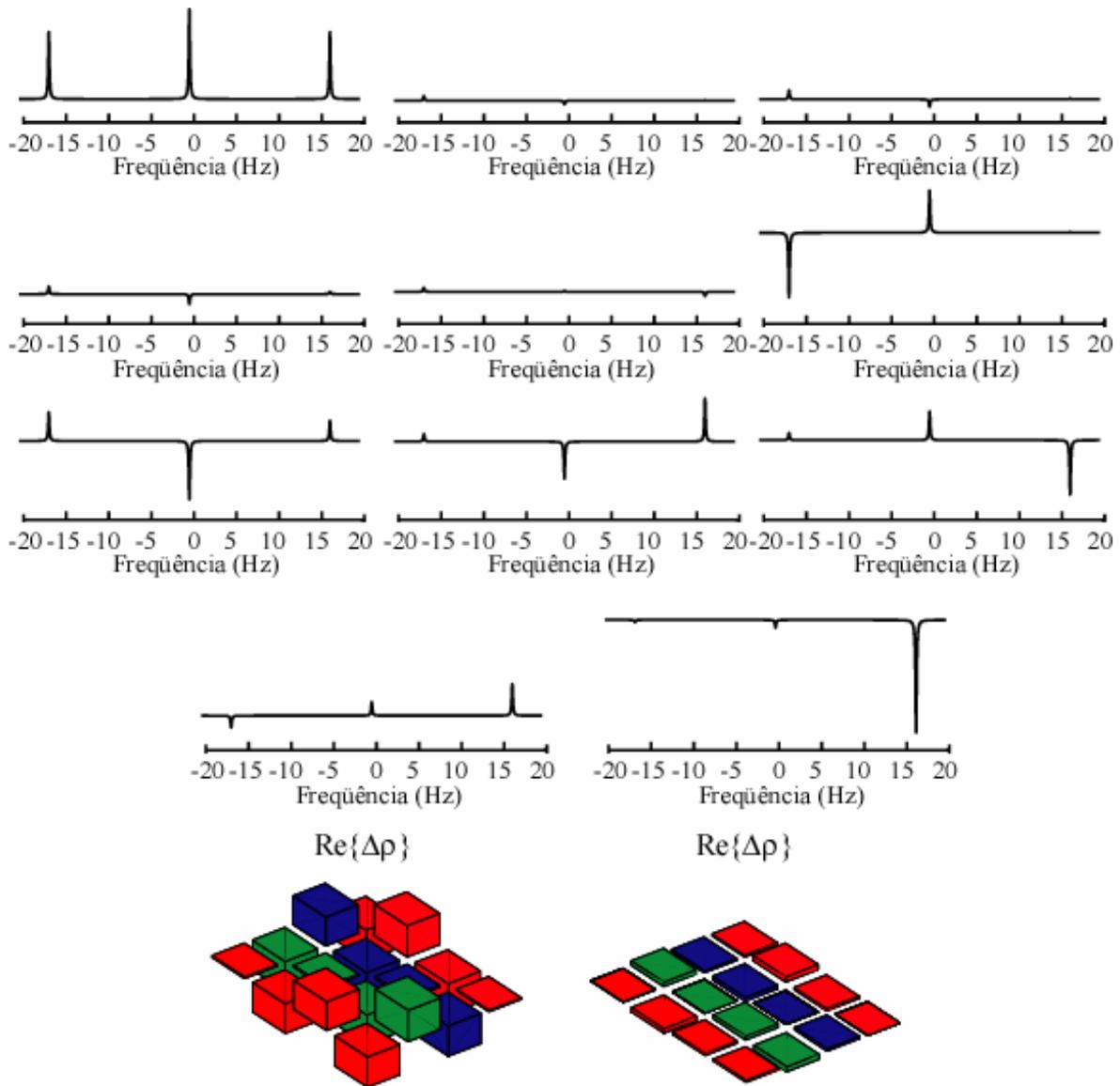


Figura - 4.21: Simulação dos espectros da superposição total de estados a partir do estado pseudo-puro $|00\rangle$.

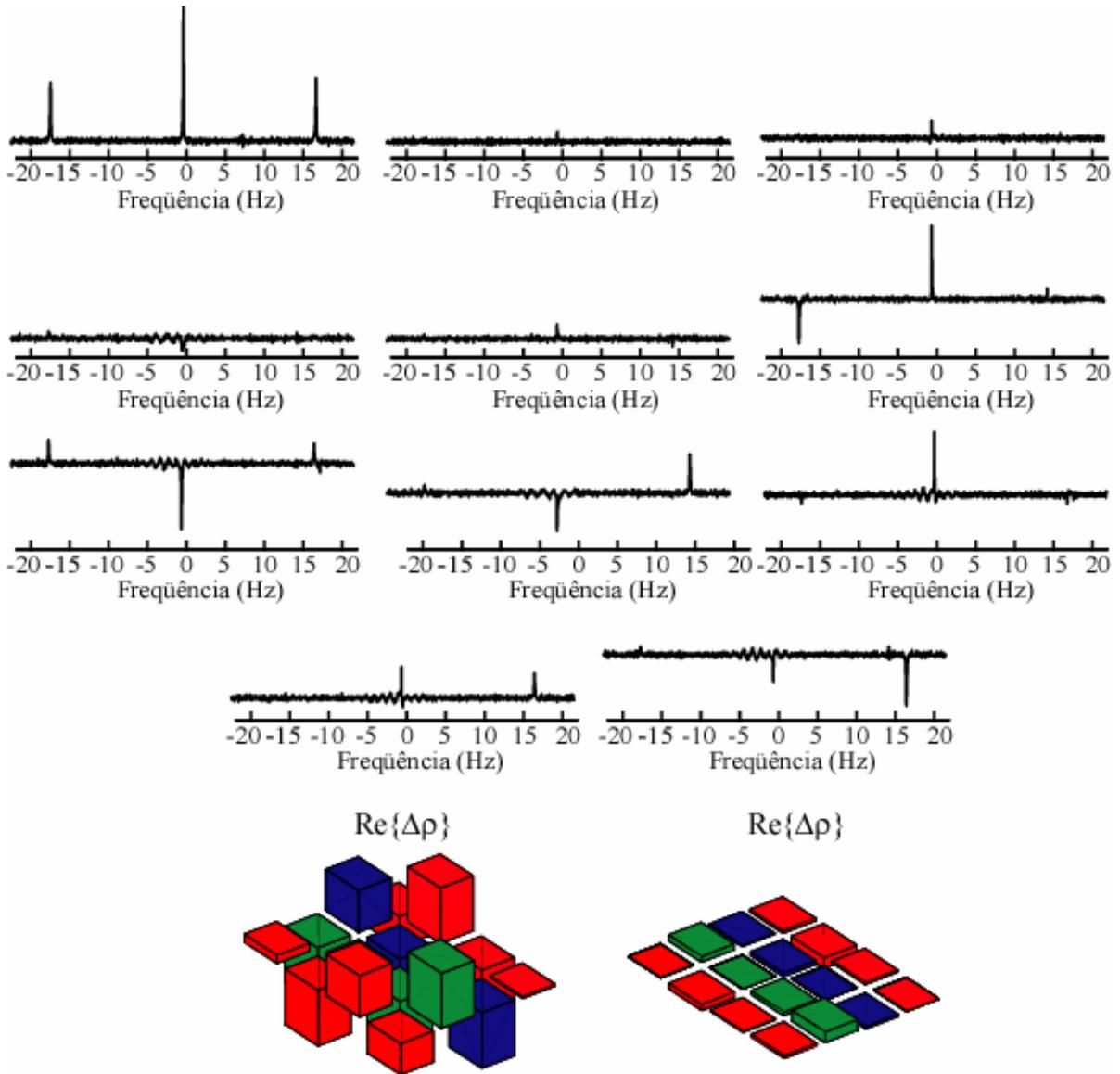


Figura - 4.22: . Espectros experimentais da atuação da porta lógica HD a dois q-bits no estado pseudo-puro $|00\rangle$.

4.9 Estados pseudo-emaranhados.

Estados emaranhados são aqueles que não podem ser descritos adequadamente através dos estados dos subsistemas de um sistema quântico composto. Desta forma, as propriedades de tais estados são propriedades do sistema como um todo.^[54] Alguns importantes exemplos são os quatro estados de Bell $\psi^\pm = \frac{|01\rangle \pm |10\rangle}{\sqrt{2}}$ e os estados $\varphi^\pm = \frac{|00\rangle \pm |11\rangle}{\sqrt{2}}$. Como se podem observar, estes estados não podem ser decompostos em produtos tensoriais dos estados individuais de cada subsistema do sistema como um todo. Esta é uma forma de caracterizar os

estados emaranhados. Os estados φ^\pm também são conhecidos como “estados do gato”, em analogia ao gato de Schrödinger, pois uma medida sobre o estado levará todos o sistema ao estado $|0\rangle$, ou ao estado $|1\rangle$. Uma outra forma de se descrever o emaranhamento é quando dois ou mais sistemas quânticos interagem ou interagiram no passado, de tal forma que não se pode representar ou conhecer as propriedades dos estados de um subsistema, sem alterar as propriedades do outro.

Em um sistema de núcleos quadrupolares, onde somente as Hamiltonianas Zeeman e a quadrupolar estão sendo consideradas, cada núcleo se comporta isoladamente de outros núcleos, de forma que não é possível afirmar que um emaranhamento efetivo entre os estados de dois núcleos quadrupolares aconteça. Efetivamente, de acordo com a Hamiltoniana proposta para este sistema, é impossível que este fenômeno ocorra. Entretanto, é possível simular o comportamento de estados emaranhados, em sistemas de spins quadrupolares. A melhor forma de se “olhar” para sistemas de núcleos quadrupolares, que simulam sistemas de mais de um q-bit é através de sua matriz densidade, que se transforma como uma matriz densidade de sistemas de várias partículas.

Em um sistema de núcleos quadrupolares, a simulação de estados emaranhados significa que a matriz densidade deste sistema pode ser igual às matrizes densidades de sistemas de mais de uma partícula, por exemplo, de dois q-bits, para dois spins 1/2 acoplados. Este fato pode ser observado na seção 2.7.1 através de manipulações algébricas, no caso de estados pseudo-puros. No entanto, algumas propriedades dos estados emaranhados, como, por exemplo, a não-localidade, não podem ser testadas em experimentos de RMN observando-se os núcleos quadrupolares desacoplados entre si.

A Tabela 4.5, apresenta na primeira linha uma seqüência de pulsos para os estados $\psi^\pm = \frac{|10\rangle \pm |01\rangle}{\sqrt{2}}$, e uma seqüência de pulsos que simula o estado emaranhado do gato $\varphi^+ = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$.

<p>Tabela 4.5: Seqüência de pulsos para os pseudo estados emaranhados $\psi^\pm = \frac{ 10\rangle \pm 01\rangle}{\sqrt{2}}$ e $\varphi^+ = \frac{ 00\rangle + 11\rangle}{\sqrt{2}}$.</p>
$U_{ 01\rangle+ 10\rangle} 00\rangle = \left[P_x^{12}(\pi) - P_{-y}^{12}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] 00\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (01\rangle + 10\rangle)$
$U_{ 01\rangle- 10\rangle} 01\rangle = \left[P_x^{12}(\pi) - P_{-y}^{12}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] 01\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (01\rangle - 10\rangle)$
$U_{ 01\rangle+ 11\rangle} 00\rangle = \left[P_x^{12}(\pi) - P_x^{23}(\pi) - P_x^{12}(\pi) - P_{-x}^{01}(\pi) - P_y^{01}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] 01\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (00\rangle + 11\rangle)$

A Figura - 4.23 apresenta os espectros experimentais após a leitura dos estados $\frac{|10\rangle + |01\rangle}{\sqrt{2}}$ e $\frac{|10\rangle - |01\rangle}{\sqrt{2}}$ assim como suas tomografias a partir de espectros experimentais e a

Figura - 4.24 apresenta o espectro e a matriz densidade tomografada do estado $\frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$.

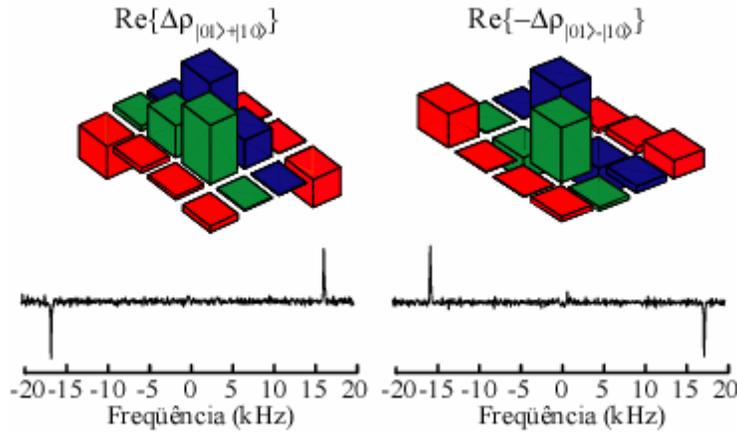


Figura - 4.23: Tomografia do estado pseudo-emaranhado $\frac{|00\rangle + |01\rangle}{\sqrt{2}}$ e do estado $\frac{|00\rangle - |01\rangle}{\sqrt{2}}$.

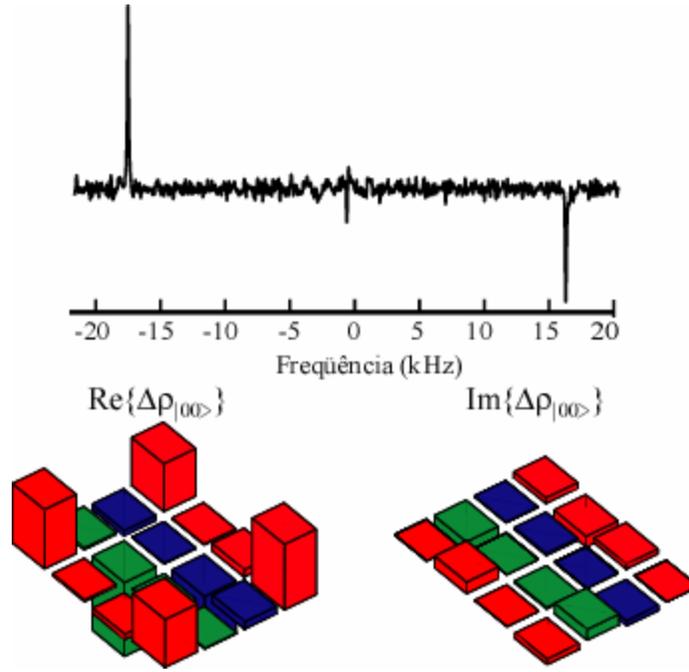


Figura - 4.24: Tomografia do pseudo estado emaranhado $\frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$.

4.10 Oscilações quadrupolares.

Como última aplicação da técnica de tomografia da matriz densidade proposta neste trabalho, foi possível observar as oscilações das coerências de primeira ordem da matriz densidade do sistema. Como já discutido, a evolução temporal das coerências é

$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}$. Desta forma, no referencial girante, teremos que as coerências $\rho_{12}(t) = \rho_{12}(t)e^{-i2\omega_0 t}$ e $\rho_{34}(t) = \rho_{34}(t)e^{+i2\omega_0 t}$, enquanto que a linha central permanece constante, pois a frequência de transição entre estes dois níveis adjacentes é $\omega_0 = 0$ no referencial girante.

A fim de observar tal efeito, a matriz densidade do sistema foi tomografada diversas vezes após um pulso não seletivo de $16\mu\text{s}$ de $\pi/2$ na linha central na direção x , seguido de um tempo de espera de algumas centenas de μs . Ao final de cada tempo de espera o processo de tomografia foi aplicado. A Figura - 4.25 apresenta as oscilações quadrupolares das coerências de primeira ordem deste experimento. Este experimento foi feito na amostra decil sulfato de sódio, que apresentava um acoplamento quadrupolar da ordem de 6kHz.

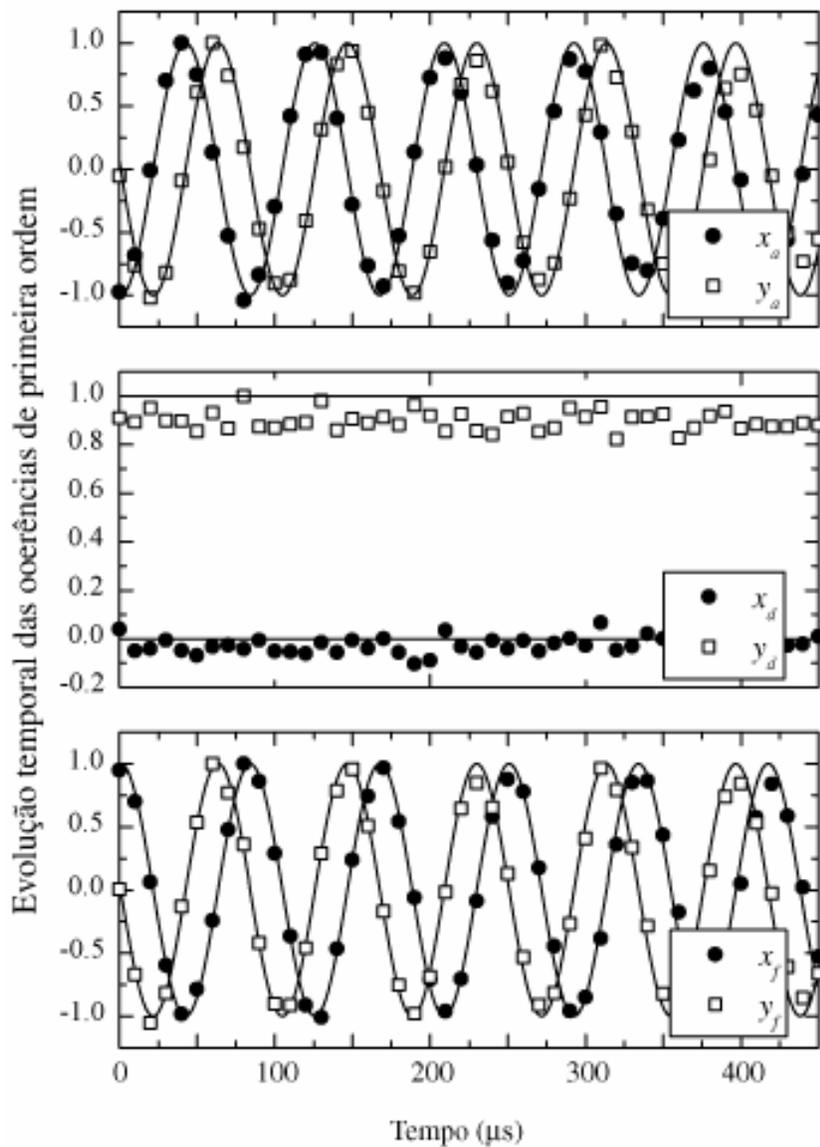


Figura - 4.25: Oscilações quadrupolares das coerências de primeira ordem após um pulso de $\pi/2$ de $16\mu\text{s}$. A linha tracejada é o ajuste teórico e os pontos são resultados experimentais. A frequência de oscilação quadrupolar observada experimentalmente corresponde à de 6kHz, para o composto líquido-cristalino decil sulfato de sódio.

Capítulo - 5

5 Conclusão e Perspectivas.

5.1 Conclusão.

Neste trabalho foi proposto e demonstrado, tanto analiticamente quanto experimentalmente, um método de tomografia da matriz densidade para sistemas nucleares de spin 3/2 em compostos líquido cristalinas, sendo o núcleo observado através da RMN o ^{23}Na .

Também foram apresentadas seqüências de pulsos que implementam diversas portas lógicas, que possuem coerências de ordens diferentes.

Foi mostrado que os efeitos da evolução quadrupolar durante a aplicação dos pulsos de transição seletiva na implementação de operações lógicas e no próprio processo de tomografia proposto é extremamente relevante. Para tanto, foram obtidas analiticamente as matrizes que representam estes pulsos de transição seletiva, mostrando a dependência de seus elementos com a interação quadrupolar. A descrição de cada um destes pulsos de transição seletiva está no referencial girante da frequência de aplicação da RF. Desta forma, uma seqüência de pulsos que atua em diferentes transições deve sofrer uma transformação de coordenadas a cada pulso. Entretanto, a partir da representação matricial dos propagadores que descrevem os pulsos de transição seletiva, foi possível desenvolver um método que permite a calibração da seqüência de pulsos levando-se em consideração a interação quadrupolar durante o tempo de aplicação destes pulsos, possibilitando a determinação experimental de tempos ótimos de aplicação da RF, ou seja, que minimizam os efeitos da interação quadrupolar. Tal calibração faz com que a matriz de transformação entre um pulso e outro seja a matriz unitária. Para tanto, o tempo de aplicação destes pulsos deve satisfazer a condição $\omega_Q t_p = 2\pi n$.

Através do método de tomografia proposto, as matrizes densidades de desvio de diversos estados quânticos com coerências de diferentes ordens foram obtidas.

Finalmente foi considerado que os erros experimentais de cada um dos elementos tomografados de uma determinada matriz densidade é linear com as amplitudes das linhas de RMN após cada passo do processo de tomografia e estão associados diretamente a erros nas amplitudes experimentais das linhas de RMN, dependendo basicamente da amplitude de uma das linhas. Com estes argumentos foi demonstrado que é possível se obter uma expressão analítica para o erro associada a cada elemento. Em comparação com os espectros simulados, o erro no processo de tomografia dependerá basicamente da boa calibração dos pulsos de RF.

5.2 Perspectivas.

Apesar de diversas técnicas experimentais oferecerem possibilidades de implementações experimentais no campo da teoria da informação quântica, até o momento somente a RMN foi capaz de demonstrar conjuntos completos de portas lógicas quânticas universais e os principais algoritmos propostos pela CQ, fazendo-se uso tanto de sistemas de spin nucleares com $I=1/2$, quanto $I>1/2$ (sistemas quadrupolares). Desta forma, a RMN vem sendo uma das principais plataformas de verificação e desenvolvimento experimental de tarefas no contexto da CQ através de protocolos relativamente simples. Por esta razão, a RMN se tornou uma poderosa ferramenta na implementação experimental em computação quântica. Apesar da maior parte dos trabalhos científicos na área estarem sempre baseados em estados pseudo-puros, alguns trabalhos recentes^[55-57] já foram propostos utilizando-se estados praticamente puros obtidos via RMN, fato que coloca esta técnica numa posição de destaque entre as técnicas experimentais utilizadas na implementação de interesse em CQ, e reforça a expectativa de que esta técnica terá um importante papel a desempenhar no futuro da CQ. Existem também propostas nas quais os q-bits não fazem parte de uma mistura estatística de estados em amostras líquidas ou líquidas cristalinas, mas parte de estruturas construídas artificialmente em redes de estado sólido. Pelo menos duas propostas originais surgiram nessa direção: a de Bruce Kane^[58] e a de T. D. Ladd^[59].

Apesar das divergências sobre a possibilidade da RMN não ser capaz de construir estados emaranhados para sistemas com menos de 15q-bits^[60, 61], assim como a dúvida se a RMN de núcleos quadrupolares é capaz de simular um computador quântico, onde cada núcleo é um sistema isolado, as pesquisas continuam, e a RMN permanece como uma das técnicas mais robustas, capaz de implementar circuitos quânticos não-triviais. As razões fundamentais para isto, são os longos tempos de relaxação, e a capacidade da técnica em implementar um conjunto universal de portas lógicas quânticas.

Atualmente, novas vertentes das aplicações da RMN, ou pelo menos de seus fundamentos, vêm sendo empregadas em diversas formas de detecção de spins que estão associados a um momento magnético. A maneira tradicional de se detectar o valor de um momento magnético é através da f.e.m. induzida pelo seu movimento dentro de um solenóide. Neste sentido, novas técnicas de detecção vêm sendo desenvolvidas, capazes de observar o sinal de RMN em escala nanométrica^[62], através de medidas da variação da resistência elétrica em um sistema semiconductor, que tem seus elétrons excitados por um pulso de campo magnético. Em direção à miniaturização de algo que possa representar um chip quântico, os

pesquisadores Rugar, D.^[63] e colaboradores desenvolverem um método de detecção de apenas um momento magnético eletrônico, excitando alguns spins através de um gradiente de campo magnético, e observando o sinal isolado de apenas um deles através de um microscópio de força atômica ressonante (MRFM) elaborado para esta tarefa. Como nos casos acima citados, há sempre a presença de um campo magnético estático e de pulsos de campos magnéticos que tiram o sistema de spins do equilíbrio térmico. De acordo com as tendências atuais, aparentemente o desenvolvimento de um chip quântico capaz de executar algoritmos quânticos, tende a uma escala nanométrica, porém a fundamentação e elaboração destes chips passam pela RMN, justificando cada vez mais as pesquisas de CQ via RMN. Isto significa que a RMN não é a solução final. Um computador quântico usual não se parecerá com um espectrômetro convencional de RMN, porém aproveitará as melhores características de várias técnicas^[64], sendo a RMN uma delas.

O trabalho apresentado nesta tese é o primeiro trabalho experimental na linha de CQ via RMN no Brasil, e abre caminhos e perspectivas para que esta nova área de interesse científico venha a ser amplamente desenvolvida em nosso país.

Os próximos passos a serem dados na direção deste desenvolvimento envolvem as implementações de algoritmos quânticos e portas lógicas quânticas em diversos sistemas de spins nucleares, tanto para spin 1/2 quanto para spins quadrupolares, buscando sempre o aumento do número de q-bits. Estas implementações podem ocorrer em sistemas de três ou mais q-bits.^[65] Como exemplo, um sistema de três q-bits pode estar associado tanto a um sistema de núcleos quadrupolares de spin 7/2 como o ^{133}Cs ^[66] dissolvidos em um composto líquido cristalino, ou um sistema de três spins 1/2 acoplados através da interação J .^[67]

A extensão natural dos resultados desta tese é o desenvolvimento dos métodos de tomografia da matriz densidade de estados coerentes que podem ser gerados em sistemas com um grande número de q-bits, que já vem sendo elaborado por outros estudantes do grupo de RMN do IFSC e do CBPF. Uma vez que estes métodos de tomografia sejam desenvolvidos e dominados, também será possível se obter informações da dinâmica do operador densidade durante a implementação dos algoritmos quânticos com número de q-bits maior que 2 ou 3.

Um exemplo é a medida experimental do tempo de relaxação das coerências de ordens maiores que 1 nos operadores densidade de dimensão 2^n , não observáveis diretamente nos espectros de RMN.

A estrutura para que estas perspectivas possam ser alcançadas provém da junção de grupos de pesquisa que oferecem subsídios para que novos estudantes e novas parcerias ingressem neste novo campo da ciência e tecnologia. Até o momento são três os grupos de pesquisas envolvidos nos projetos de CQ via RMN: o Instituto de Física de São Carlos através dos professores Tito José Bonagamba e Eduardo Ribeiro deAzevedo juntamente com seus estudantes de mestrado e doutorado; o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas através dos Professores Ivan S. de Oliveira, Roberto S. Sarthour e seus estudantes de mestrado e doutorado e o Departamento de física da Universidade Federal do Espírito Santo até o momento através do Prof. Jair C. C. Freitas.

Apêndice

6 Matrizes Numéricas e Programas.

Este apêndice tem como objetivo apresentar as matrizes numéricas tomografadas neste trabalho, que nos capítulos anteriores foram apresentadas em forma de gráfico de barras, com exceção das matrizes referentes aos estados pseudo-puros que sofreram uma operação *CNOT* em um q-bit, chegando a um novo estado pseudo-puro cuja matriz já terá sido apresentada da seção 6.1.1.

Posteriormente, é apresentado um programa que calcula um estado pseudo-puro $|00\rangle$ e seus repetitivos espectros usados na tomografia. Com este programa, diferentes seqüências de pulsos podem ser implementadas fazendo-se uso de pulsos de *single* e *double-quantum*. Para tanto, basta alterar a seqüência de pulsos na região indicada com a frase **SEQÜENCIA DE PULSOS**. Como resultado será apresentada a matriz densidade do estado criado e a simulação dos 14 espectros do processo de tomografia.

6.1 Matrizes numéricas simuladas e tomografadas.

Nesta seção são apresentadas as matrizes numéricas tomografadas neste trabalho, apresentadas antes em diagramas de blocos. As matrizes foram normalizadas da seguinte maneira: 1) no caso dos estados pseudo puros, o maior elemento ρ_{ij} tem módulo 1,5 e 2) no caso dos estados quanticos o maior elemento ρ_{ij} tem módulo tem valor 1.

6.1.1 Estados pseudo-puros

$$\Delta\rho_{|00\rangle}^{SIM} = \begin{pmatrix} 1,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix}; \Delta\rho_{|00\rangle}^{EXP} = \begin{pmatrix} 1,5 & -0,01 - 0,01i & 0,03 - 0,02i & -0,04 + 0,02i \\ -0,01 + 0,01i & -0,44 & 0 & -0,01i \\ 0,03 + 0,02i & 0 & -0,51 & 0,03 + 0,02i \\ -0,04 - 0,02i & 0,01i & 0,03 - 0,02i & -0,55 \end{pmatrix}$$

$$\Delta\rho_{|01\rangle}^{SIM} = \begin{pmatrix} -0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix}; \Delta\rho_{|01\rangle}^{EXP} = \begin{pmatrix} -0,6 & 0,04 + 0,03i & 0,03 - 0,02i & 0,04 - 0,03i \\ 0,04 - 0,03i & 1,5 & -0,04 - 0,04i & 0,01 \\ 0,03 + 0,02i & -0,04 + 0,04i & -0,42 & -0,01i \\ 0,04 + 0,03i & 0,01 & 0,01i & -0,48 \end{pmatrix}$$

$$-\Delta\rho_{|10\rangle}^{SIM} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}; -\Delta\rho_{|10\rangle}^{EXP} = \begin{pmatrix} 0,58 & 0,01 & -0,03 + 0,02i & -0,09 - 0,12i \\ 0,01 & 0,54 & -0,04 - 0,04i & -0,01 + 0,06i \\ -0,03 - 0,02i & -0,04 + 0,04i & -1,50 & 0,07 - 0,01i \\ -0,09 + 0,12i & -0,01 - 0,06i & 0,07 + 0,01i & 0,38 \end{pmatrix}$$

$$-\Delta\rho_{|11\rangle}^{SIM} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1,5 \end{pmatrix}; \quad -\Delta\rho_{|11\rangle}^{EXP} = \begin{pmatrix} 0,52 & 0,02 + 0,03i & 0,01 - 0,01i & -0,01 - 0,01i \\ 0,02 - 0,03i & 0,53 & 0 & 0 \\ -0,03 - 0,02i & 0 & 0,44 & 0,01 + 0,01i \\ -0,01 + 0,01i & 0 & 0,01 - 0,01i & -1,50 \end{pmatrix}$$

6.1.2 Estados superpostos após a aplicação das portas Hadamard no q-bit A.

$$HD_{SIM}^A \Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -0,5 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) (\langle 00| + \langle 10|)$$

$$HD_{EXP}^A \Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,5905 & 0,0179 - 0,0954i & 1,0000 - 0,0364i & 0,0401 + 0,0053i \\ 0,0179 + 0,0954i & -0,4962 & -0,0086 + 0,0517i & -0,0419 + 0,0127i \\ 1,0000 + 0,0364i & -0,0086 - 0,0517i & 0,5189 & 0,0293 + 0,0193i \\ 0,0401 - 0,0053i & -0,0419 - 0,0127i & 0,0293 - 0,0193i & -0,6133 \end{pmatrix}.$$

$$HD_{SIM}^A \Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} -0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) (\langle 01| + \langle 11|)$$

$$HD_{EXP}^A \Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} -0,4649 & -0,0304 - 0,0030i & -0,0132 - 0,0625i & -0,1320 - 0,1043i \\ -0,0304 + 0,0030ii & 1,0000 & -0,0192 - 0,0376i & 0,8125 + 0,1971i \\ -0,0132 + 0,0625i & -0,0192 + 0,0376i & -0,8580 & -0,0399i \\ -0,1320 + 0,1043i & 0,8125 - 0,1971i & 0,0399i & 0,3230 \end{pmatrix}.$$

$$HD_{SIM}^A - \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} -0,5 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle) (\langle 10| - \langle 11|)$$

$$HD_{EXP}^A \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} -0,3474 & 0,0670 + 0,0509i & 1,0000 - 0,2777i & 0,1650 - 0,1538i \\ 0,0670 - 0,0509i & 0,6034 & -0,0323 - 0,0646i & 0,0844 - 0,1184i \\ 1,0000 + 0,2777i & -0,0323 + 0,0646i & -0,4527 & -0,1577 + 0,0071i \\ 0,1650 + 0,1538i & 0,0844 + 0,1184i & -0,1577 - 0,0071i & 0,1967 \end{pmatrix}.$$

$$HD_{SIM}^A - \Delta\rho|11\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle) (\langle 01| - \langle 11|)$$

$$HD_{EXP}^A - \Delta\rho|11\rangle = \begin{pmatrix} 1,0000 & -0,0072 + 0,2018i & 0,0218 - 0,0302i & 0,2061 - 0,0589i \\ -0,0072 - 0,2018i & -0,7774 & -0,0059 - 0,0198i & 0,7241 - 0,3205i \\ 0,0218 + 0,0302i & -0,0059 + 0,0198i & 0,6573 & -0,0033 + 0,1243i \\ 0,2061 + 0,0589i & 0,7241 + 0,3205i & -0,0033 - 0,1243i & -0,8799 \end{pmatrix}.$$

6.1.3 Estados superpostos após a aplicação das portas Hadamard no q-bit B.

$$HD_{SIM}^B \Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) (\langle 00| + \langle 01|)$$

$$HD_{EXP}^B \Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,6390 & 1,0000 - 0,2289i & -0,0124 - 0,0652i & -0,0273 + 0,0707i \\ 1,0000 + 0,2289i & 0,5238 & -0,0189 - 0,0026i & -0,0112 + 0,0794i \\ -0,0124 + 0,0652i & -0,0189 + 0,0026i & -0,6420 & 0,0258 + 0,0326i \\ -0,0273 - 0,0707i & -0,0112 - 0,0794i & 0,0258 - 0,0326i & -0,5208 \end{pmatrix}$$

$$HD_{SIM}^B \Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle) (\langle 00| - \langle 01|)$$

$$HD_{EXP}^B \Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} 0,5353 & -1,0000 + 0,1866i & 0,0582 - 0,0348i & -0,0640 + 0,1473i \\ -1,0000 - 0,1866i & 0,5375 & -0,0495 - 0,0308i & 0,0362 + 0,0492i \\ 0,0582 + 0,0348i & -0,0495 + 0,0308i & -0,6009 & 0,0272 - 0,0386i \\ -0,0640 - 0,1473i & 0,0362 - 0,0492i & 0,0362 - 0,0492i & -0,4720 \end{pmatrix}$$

$$HD_{SIM}^B - \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) (\langle 10| + \langle 11|)$$

$$HD_{EXP}^B - \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} 0,6836 & -0,0460 - 0,0377i & -0,0473 - 0,0120i & -0,1624 + 0,0783i \\ -0,0460 + 0,0377i & 0,6847 & -0,0269 - 0,0394i & 0,0856 - 0,1597i \\ -0,0473 + 0,0120i & -0,0269 + 0,0394i & -0,5287 & -1,0000 + 0,0143i \\ -0,1624 - 0,0783i & 0,0856 + 0,1597i & -1,0000 - 0,0143i & -0,8397 \end{pmatrix}$$

$$HD_{SIM}^B - \Delta\rho|11\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -0,5 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle) (\langle 10| - \langle 11|)$$

$$HD_{EXP}^B - \Delta\rho|11\rangle = \begin{pmatrix} 0,7250 & -0,0034 + 0,0049i & -0,0649 - 0,0130i & 0,1020 + 0,0562i \\ -0,0034 - 0,0049i & 0,6882 & -0,0723 - 0,0660i & -0,1463 + 0,0843i \\ -0,0649 + 0,0130i & -0,0723 + 0,0660i & -0,7807 & 1,0000 + 0,0072i \\ 0,1020 - 0,0562i & -0,1463 - 0,0843i & 1,0000 - 0,0072i & -0,6325 \end{pmatrix}$$

6.1.4 Superposição total de estados (S)

$$S_{SIM}\Delta\rho|00\rangle = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_{EXP}\Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,2106 & -0,9223 + 0,0945i & 0,6830 + 0,0150i & -0,5116 - 0,0451i \\ -0,9223 - 0,0945i & 0,1002 & -1,0000 - 0,0585i & 0,9114 - 0,1754i \\ 0,6830 - 0,0150i & -1,0000 + 0,0585i & -0,2044 & -0,9223 + 0,0315i \\ -0,5116 + 0,0451i & 0,9114 + 0,1754i & -0,9223 - 0,0315i & -0,1063 \end{pmatrix}$$

6.1.5 Estados superpostos pseudo-emaranhados

$$P.Bell_{SIM}\Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} -0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,5 \end{pmatrix}$$

$$P.Bell_{EXP}\Delta\rho|01\rangle = \begin{pmatrix} -0,5467 & 0,0822 + 0,0560i & -0,0142 - 0,0080i & -0,0636 + 0,1483i \\ 0,0822 - 0,0560i & 0,5370 & 1,0000 - 0,1494i & 0,0203 + 0,0437i \\ -0,0142 + 0,0080i & 1,0000 + 0,1494i & 0,4774 & -0,0027 - 0,0197i \\ -0,0636 - 0,1483i & 0,0203 - 0,0437i & -0,0027 + 0,0197i & -0,4676 \end{pmatrix}$$

$$P.Bell_{SIM} - \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}$$

$$P.Bell_{EXP} - \Delta\rho|10\rangle = \begin{pmatrix} 0,6097 & 0,0112 + 0,0198i & 0,0049 + 0,0041i & 0,0844 + 0,1304i \\ 0,0112 - 0,0198i & -0,4100 & 1,0000 - 0,1632i & -0,0657 + 0,0696i \\ 0,0049 - 0,0041i & 1,0000 + 0,1632i & -0,5237 & 0,1187 + 0,0342i \\ 0,0844 - 0,1304i & -0,0657 - 0,0696i & 0,1187 - 0,0342i & 0,3240 \end{pmatrix}$$

$$GATO_{SIM}\Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}$$

$$GATO_{EXP}\Delta\rho|00\rangle = \begin{pmatrix} 0,8002 & 0,0227 - 0,1530i & -0,0689 + 0,0058i & 0,7006 - 0,0808i \\ 0,0227 + 0,1530i & -1,0000 & -0,0038 + 0,0220i & -0,0242 - 0,1464i \\ -0,0689 - 0,0058i & -0,0038 - 0,0220i & -0,6860 & 0,0991 + 0,0643i \\ 0,7006 + 0,0808i & -0,0242 + 0,1464i & 0,0991 - 0,0643i & 0,8858 \end{pmatrix}$$

6.2 Um programa que simula a matriz densidade e os seus espectros de tomografia.

Este programa permite executar qualquer seqüência de pulsos de RMN num sistema de spins nucleares com $I=3/2$ que corresponda à Hamiltoniana da equação (2.76). Para tanto, basta que se altere a seqüência no segundo *elseif* (*elseif*==2), onde se inicia a seqüência de pulsos. Este ponto também é indicado com a frase **SEQÜENCIA DE PULSOS**. Particularmente a descrição que segue é para um estado pseudo puro $|00\rangle$.

% Este programa gera o espectro do estado pseudo-puro $|00\rangle$ e simula seus espectros da tomografia %

```
clear all; close all; clc;
```

```
fq=(16500)/2; %Frequência Quadrupolar
```

```
f1=105.76e6; % Frequência de Larmor
```

```
offset=-20e3; % freq do ref. girante
```

```
f=f1+offset;
```

```
tp_cent=3/fq % Tempo de pulso da RF para os pulsos seletivos
```

```
tp=tp_cent % Tempo de pulso da RF para os pulsos seletivos
```

```
tp_hard=16e-6; % Tempo de pulso da RF para pulsos Hard
```

```
fRF_cent=1/(8*tp);
```

```
fRF = 1/(4*sqrt(3)*tp);
```

```
fhard=1/(4*tp_hard);
```

```
f1=-2*fq + f1; % frequência da transição 01 no sistema de laboratorio
```

```
f2=0e3 + f1 ; % frequência da transição 12 no sistema de laboratorio
```

```
f3=2*fq + f1; % frequência da transição 23 no sistema de laboratorio
```

```
tpDQ =16/fq; %tempo de pulso de duplo quantum: 16/fq para ser seletivo seletividade!
```

```
fRfdq = (sqrt((fq)/(7*tpDQ)));
```

```
fdq02=-fq+f1; %frequências de excitação de duplo quantum
```

```
fdq13=fq+f1; %frequências de excitação de duplo quantum
```

```
Ix=0.5*[0 sqrt(3) 0 0; sqrt(3) 0 2 0; 0 2 0 sqrt(3); 0 0 sqrt(3) 0];
```

```
Iy=-0.5*i*[0 sqrt(3) 0 0; -sqrt(3) 0 2 0; 0 -2 0 sqrt(3); 0 0 -sqrt(3) 0];
```

```
Iz=0.5*[3 0 0 0; 0 1 0 0; 0 0 -1 0; 0 0 0 -3];
```

%hamiltoniano de equilíbrio (QUADRUPOLAR)

$h_0 = (2\pi(-f_l)I_z) + (2\pi f_q \pi/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4))$; %----->no ref de Lab.

$h_{evol} = (2\pi(f-f_l)I_z) + (2\pi f_q \pi/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4))$; %----->No ref Girante

% Matriz densidade de equilíbrio

$r_0 = [1.5 \ 0 \ 0 \ 0; \ 0 \ 0.5 \ 0 \ 0; \ 0 \ 0 \ -0.5 \ 0; \ 0 \ 0 \ 0 \ -1.5]$;

%-----

%Hamiltonianos efetivos (transições seletivas) com RF em +x

$h_{1x01} = 2\pi((f_1-f_l)I_z - f_{RF}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % transição 01

$h_{1x12} = 2\pi((f_2-f_l)I_z - f_{RF_cent}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % transição 12

$h_{1x23} = 2\pi((f_3-f_l)I_z - f_{RF}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % transição 23

$h_{1y12_hard} = 2\pi((f_2-f_l)I_z - f_{hard}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % pulso hard

$h_{1x12_hard} = 2\pi((f_2-f_l)I_z - f_{hard}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % pulso hard

%Hamiltonianos efetivos (transições seletivas) com RF em -x

$h_{1x01t} = 2\pi((f_1-f_l)I_z + f_{RF}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1x12t} = 2\pi((f_2-f_l)I_z + f_{RF_cent}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1x23t} = 2\pi((f_3-f_l)I_z + f_{RF}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

%Hamiltonianos efetivos (transições seletivas) com RF em + y

$h_{1y01} = 2\pi((f_1-f_l)I_z - f_{RF}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1y12} = 2\pi((f_2-f_l)I_z - f_{RF_cent}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1y23} = 2\pi((f_3-f_l)I_z - f_{RF}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

%Hamiltonianos efetivos (transições seletivas) com RF em - y

$h_{1y01t} = 2\pi((f_1-f_l)I_z + f_{RF}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1y12t} = 2\pi((f_2-f_l)I_z + f_{RF_cent}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

$h_{1y23t} = 2\pi((f_3-f_l)I_z + f_{RF}I_y + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$;

%Hamiltonianos efetivos para transicoes de duplo quanta com RF em +x

$h_{1dqx02} = 2\pi((f_{dq02}-f_l)I_z - f_{RFdq}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % Transição 02

$h_{1dqx13} = 2\pi((f_{dq13}-f_l)I_z - f_{RFdq}I_x + (f_q/3)(3I_z I_z - 15/4 \text{eye}(4)))$; % Transição 13

```
%Hamiltonianos efetivos para transicoes de duplo quanta com RF em -x
h1dqx02t=2*pi*((fdq02-fl)*Iz+fRFdq*Ix+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 02
h1dqx13t=2*pi*((fdq13-fl)*Iz+fRFdq*Ix+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 13
```

```
%Hamiltonianos efetivos para transicoes de duplo quanta com RF em +y
h1dqy02=2*pi*((fdq02-fl)*Iz-fRFdq*Iy+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 02
h1dqy13=2*pi*((fdq13-fl)*Iz-fRFdq*Iy+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 13
```

```
%Hamiltonianos efetivos para transicoes de duplo quanta com RF em - y
h1dqy02t=2*pi*((fdq02-fl)*Iz+fRFdq*Iy+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 02
h1dqy13t=2*pi*((fdq13-fl)*Iz+fRFdq*Iy+(fq/3)*(3*Iz*Iz-15/4*eye(4))); % Transição 13
```

```
%-----operadores de excitação seletiva na direção x (pulsos)-----
```

```
P90y12_hard=expm(-i*h1y12_hard*tp_hard);
P90x12_hard=expm(-i*h1x12_hard*tp_hard);
```

```
P90x01=expm(-i*h1x01*tp);
P90x12=expm(-i*h1x12*tp_cent); %Pulsos de 90 na direção +x
P90x23=expm(-i*h1x23*tp);
```

```
P180x01=expm(-i*h1x01*tp*2);
P180x12=expm(-i*h1x12*tp_cent*2); %Pulsos de 180 na direção +x
P180x23=expm(-i*h1x23*tp*2);
```

```
P90x01t=expm(-i*h1x01t*tp);
P90x12t=expm(-i*h1x12t*tp_cent); %Pulsos de 90 na direção -x
P90x23t=expm(-i*h1x23t*tp);
```

```
P180x01t=expm(-i*h1x01t*tp*2);
P180x12t=expm(-i*h1x12t*tp_cent*2); %Pulsos de 180 na direção -x
P180x23t=expm(-i*h1x23t*tp*2);
```

```
%-----operadores de excitação seletiva na direção y-----
```

```
P90y01=expm(-i*h1y01*tp)
P90y12=expm(-i*h1y12*tp_cent) %Pulsos de 90 na direção +y
```

P90y23=expm(-i*h1y23*tp)

P180y01=expm(-i*h1y01*tp*2);

P180y12=expm(-i*h1y12*tp_cent*2); %Pulsos de 180 na direção +y

P180y23=expm(-i*h1y23*tp*2);

P90y01t=expm(-i*h1y01t*tp);

P90y12t=expm(-i*h1y12t*tp_cent); %Pulsos de 90 na direção -y

P90y23t=expm(-i*h1y23t*tp);

P180y01t=expm(-i*h1y01t*tp*2);

P180y12t=expm(-i*h1y12t*tp_cent*2); %Pulsos de 180 na direção -y

P180y23t=expm(-i*h1y23t*tp*2);

%-----operadores de excitação na direção -y nas transições de duplo quanta-----

P90xdq02=expm(-i*h1dqx02*tpDQ);

P90xdq13=expm(-i*h1dqx13*tpDQ); %Pulsos de 90 na direção +x

P180xdq02=expm(-i*h1dqx02*tpDQ*2);

P180xdq13=expm(-i*h1dqx13*tpDQ*2); %Pulsos de 180 na direção +x

P90xdq02t=expm(-i*h1dqx02t*tpDQ);

P90xdq13t=expm(-i*h1dqx13t*tpDQ); %Pulsos de 90 na direção -x

P180xdq02t=expm(-i*h1dqx02t*tpDQ*2);

P180xdq13t=expm(-i*h1dqx13t*tpDQ*2); %Pulsos de 180 na direção -x

P90ydq02=expm(-i*h1dqy02*tpDQ);

P90ydq13=expm(-i*h1dqy13*tpDQ); %Pulsos de 90 na direção +y

P180ydq02=expm(-i*h1dqy02*tpDQ*2);

P180ydq13=expm(-i*h1dqy13*tpDQ*2); %Pulsos de 180 na direção +y

P90ydq02t=expm(-i*h1dqy02t*tpDQ);

```

P90ydq13t=expm(-i*h1dqy13t*tpDQ);    %Pulsos de 90 na direção -y
P180ydq02t=expm(-i*h1dqy02t*tpDQ*2);
P180ydq13t=expm(-i*h1dqy13t*tpDQ*2); %Pulsos de 180 na direção -y
%-----Operadores de pulsos não seletivos-----

Phardx=expm(i*pi*Ix/20);
Phardxt=expm(-i*pi*Ix/20);
Phardy=expm(i*pi*Iy/20);
Phardyt=expm(-i*pi*Iy/20);
%-----pulses for tomography-----

revol=r0;

for d=1:1:14;

%-----sequencia de pulsos-----

if d==1;

% Vai fornecer o espectro de equilíbrio

elseif d==2 % SEQÜÊNCIA DE PULSOS
            % particularmente esta programado para se gerar o estado pseudo-puro |00>

            rA = P180x12 * (r0) * P180x12';
            rA = P90x23 * (rA) * P90x23';

            rB = P180x12 * (r0) * P180x12';
            rB = P90x23t * (rB) * P90x23t';
            rC=(rA+rB)/2;
            r1=rC; revol=rC;

%Faz figura da mariz densidade do |00>
figure(100)
subplot(1,2,1);
bar3(real(rC));
axis([0 5 0 5 -1.5 1.5]);
title('Re {rho |00>')
grid off;
subplot(1,2,2);
bar3(imag(rC));

```

```
axis([0 5 0 5 -1.5 1.5]);
title('Im{\rho |00>}')
grid off;
%----seqüência de um pulso da tomografia (1 pulso)
%----- (traz para a diagonal principal elementos de duplo quantum)
elseif d= =3
    r2=P90x01*(r1)*P90x01';
    revol = r2;
    break
elseif d= =4
    r2=P90x12*(r1)*P90x12';
    revol = r2;

elseif d= =5
    r2=P90x23*(r1)*P90x23';
    revol = r2;

elseif d= =6
    r2=P90y01*(r1)*P90y01';
    revol = r2;

elseif d= =7
    r2=P90y12*(r1)* P90y12';
    revol = r2;

elseif d= =8;
    r2=P90y23*(r1)*P90y23';
    revol = r2;
%-----sequencia de 2 pulsos----- (traz para a diagonal principal elementos de duplo quantum)
elseif d= =9
    r2=P90x12*P90x01*(r1)*P90x01'*P90x12';
    revol = r2;
%-----
elseif d= =10
    r2=P90y12*P90x01*(r1)*P90x01'*P90y12';
    revol = r2;
```

```
%-----
elseif d= =11
    r2=P90x23*P90x12*(r1)*P90x12'*P90x23';
    revol = r2;
%-----
elseif d= =12
    r2=P90y23*P90x12*(r1)*P90x12'*P90y23';
    revol = r2;
%----seqüência de três pulsos: traz para a diagonal principal os elementos de triple quantum

elseif d= =13
    r2=P90x23*P90x12*P90x01*(r1)*P90x01'*P90x12'*P90x23';
    revol = r2;

elseif d==14
    r2=P90y23*P90y12*P90y01*(r1)*P90y01'*P90y12'*P90y23';
    revol = r2;
end

% estes “ifs” fazem pular a evolução temporal quando a seqüência de pulsos da tomografia
tem mais 1 pulso

%-----
np=4096; % Define número de pontos do FID
    for l=1:np;
        M(l)=0; % Vetor que recebe as amplitudes do FIDxTEMPO
    end;
for j=1:1:4 %Inicio do loopo da ciclagem de fase
    if j==1
        r=Phardx*revol*Phardx';
        Ixy=Iy+i*Ix;
    elseif j==2
        r=Phardy*revol*Phardy';
        Ixy=-Ix+i*Iy;
    elseif j==3
        r=Phardxt*revol*Phardxt';
        Ixy=-Iy-i*Ix;
```

```

elseif j==4
    r=Phardyt*revol*Phardyt';
    Ixy=Ix-i*Iy;
    end % fim do if

% loop da evolução temporal
for k=1:np
    sw=80e3;
    dt=1/sw; %---> Tempo de Sampling (passo do tempo)
    at=(np-1)*dt; %---> Tempo total de aquisição (tempo total do fid)
    time=(k-1)*dt; % tempo do FID
    ET=expm(-i*hevol*time);
    m=ET*r*ET';
    mm=m*Ixy;
    M(k)=M(k) + exp(-500*time)*trace(mm);
    TT(k)=time;
    freq(k)=(k-1)*(1/at);
    end % fim da evolução temporal

end % end da ciclagem de fase

espectro=((fft(M,4096)));

f=((1/dt)*(0:2048)/4096)+offset;

if d==2 % faz a figura do espectro do |00>
    figure(102)
    COLORDEF('none')
    WHITEBG('w')
    hndl=plot(f,real(espectro(1:2049)))
    axis([-20000 20000 -1 320 ]);
    title('espectro do estado pseudo puro |00>');
    set(gca,'XDir','reverse');
    set(hndl,'LineWidth',5);
    set(hndl,'Color','red');
    xlabel('frequência (Hz)');
    end;

```

Referências Bibliográficas

1. Long, G.L., H.Y. Yan and S. Yang, *Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing*. Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics, 2001. **3**: p. 376-381.
2. Oliveira, I.S., R.R. Sarthour, S.B.B. Juan D. Bulnes, A.P. Guimarães, E.R.d. Azevedo, E.L.G. Vidotto, T.J. Bonagamba and J.C.C. Freitas, *Computação Quântica: Manipulando a informação oculta do mundo quântico*. Revista Ciência Hoje, 2003. **33**(193).
3. Sinha, N., T.S. Mahesh, K.V. Ramanathan and A. Kumar, *Toward quantum information processing by nuclear magnetic resonance: Pseudopure states and logical operations using selective pulses on an oriented spin 3/2 nucleus*. Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(10): p. 4415-4420.
4. Khitrin, A.K. and B.M. Fung, *Nuclear magnetic resonance quantum logic gates using quadrupolar nuclei*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(16): p. 6963-6965.
5. Abragam, A., *Principles of Nuclear Magnetism*. 1994: Oxford Science Publications.
6. Cory, D.G., M.D. Price and T.F. Havel, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing*. Physica D, 1998. **120**(1-2): p. 82-101.
7. Gershenfeld, N.A. and I.L. Chuang, *Bulk spin-resonance quantum computation*. Science, 1997. **275**(5298): p. 350-356.
8. Nielsen, M.A. and I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*. 2002, Cambridge: Cambridge University Press.
9. Munowitz, M., *Coherence and NMR*. 1988, New York: John Wiley & Sons.
10. Taub, H., *Circuitos Digitais e Microprocessadores*, ed. McGraw-Hill. 1982.
11. Cleve, R., A. Ekert, C. Macchiavello and M. Mosca, *Quantum algorithms Revisited*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1998. **454**: p. 339-354.
12. Chuang, I.L., N. Gershenfeld and M. Kubinec, *Experimental implementation of fast quantum searching*. Physical Review Letters, 1998. **80**(15): p. 3408-3411.
13. Jones, J.A., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Liquid-State NMR Quantum Computing, 2001. **38**: p. 325.
14. Routh, T., *Segurança de Dados: Criptografia em Redes de Computador*, ed. E.B. LTDA. 2000, São Paulo.
15. Shor, P., *Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer*. SIAM J. Comput, 1997. **26**: p. 1484-1509.
16. Vandersypen, L.M.K., M. Steffen, G. Breyta, C.S. Yannoni, M.H. Sherwood and I.L. Chuang, *Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance*. Nature, 2001. **414**(6866): p. 883-887.
17. Slichter, C., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance*. 1989, New York: Springer-Verlag.
18. Cohen-Tannoudji, C., B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*. 1977, New York: John Wiley & Sons.

19. Goldman, M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*. The International Series of Monographs on Chemistry. 1992, Oxford: Clarendon Press.
20. Gerstein, B.C. and C.R. Dybowski, *Transient Techniques In NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice*. 1985: Academic Press, Inc.
21. Schmidt-Rohr, K. and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. 1996, San Diego: Academic Press.
22. Farrar, T.C., *Density Matrix Theory and its Application in NMR Spectroscopy*. 2nd ed. 1992, Madison: The Farragut Press.
23. Ernst, R.E., G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. The International Series of Monographs on Chemistry. 1987, Oxford: Clarendon Press.
24. Wokaun, A. and R.R. Ernst, *Selective Excitation and Detection in a Multilevel Spin System: Application of Single Transition Operator*. Journal of Chemical Physics, 1977. **67**(4): p. 1752-1758.
25. Kampermann, H. and W.S. Veeman, *Quantum computing using quadrupolar spins in solid state NMR*. Quantum Information Processing, 2002. **1**: p. 327–344.
26. Bonk, F.A., R.S. Sarthour, E.R. deAzevedo, J.D. Bulnes, G.L. Mantovani, J.C.C. Freitas, T.J. Bonagamba, A.P. Guimarães and I.S. Oliveira, *Quantum State Tomography for Quadrupole Nuclei and its Applications on a Two-qubit System*. Physical Review A, 2004. **69**(4): p. art. no.-42322.
27. Smith, S.A., W.E. Palke and J.T. Gerig, *The Hamiltonians of NMR: Part I*. Concepts in Magnetic Resonance, 1992. **4**: p. 107-144.
28. Gershenfeld, N. and I. Chuang, *Quantum Computing with Molecules*. Scientific American, 1998. **junho**.
29. Gil, V.M. and S. Geraldes, *Fundamentos da Ressonância Magnética Nuclear*. Vol. 1. 1987, Lisboa.
30. Farrar, T.C., *Density Matrix Theory and its Application in NMR Spectroscopy: Part 1*. Concepts in Magnetic Resonance, 1990. **2**: p. 1-12.
31. Farrar, T.C., *Density Matrix Theory and its Application in NMR Spectroscopy: Part 2*. Concepts in Magnetic Resonance, 1990. **2**: p. 55-61.
32. Vandersypen, L. and I. Chuang, *NMR technics for quantum control and computation*. Reviews of Modern Physics, 2004. **76**: p. 1037-1069.
33. Dorai, K., Arvind and A. Kumar, *Implementation of a Deutsch-like quantum algorithm utilizing entanglement at the two-qubit level on an NMR quantum-information processor*. Physical Review A, 2001. **6303**(3): p. art. no.-034101.
34. deAzevedo, E.R., *Novas Metodologias de Ressonância Magnética Nuclear para o Estudo da Dinâmica Lenta em Materiais Orgânicos no Estado Sólido: Aplicações em Polímeros e Proteínas*, in Instituto de Física de São Carlos. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 197.
35. Detlef, R. and H. Günter, *Receiver Imperfections and CYCLOPS: An Alternative Description*. Concepts in Magnetic Resonance, 2002. **14**(2): p. 130-139.

36. Traficante, D.D., *Phase-Sensitive Detection Part I: Phase, Gates, Phase-Sensitive detectors, Mixers, and Rotating Frame*. Concepts in Magnetic Resonance, 1990. **2**: p. 151-157.
37. Traficante, D.D., *Phase-Sensitive Detection Part II: Quadrature Phase Detection*. Concepts in Magnetic Resonance, 1990. **2**: p. 181-195.
38. Fukushima, E.R. and S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*. 1981: Addison-Wesley.
39. Brigham, E.O., *The Fast Fourier Transform*. 1974: Prentice-Hall, Inc.
40. Bonk, F.A., E.R. deAzevedo, R.S. Sarthour, J.D. Bulnes, J.C.C. Freitas, A.P. Guimarães, I.S. Oliveira and T.J. Bonagamba, *Quantum logical operations for 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography*. Journal of Magnetic Resonance, 2005. **175**: p. 226-234.
41. Stryer, L., *Biochemistry*. 3 ed. 1988, NEW YORK: W H FREEMAN. 1989.
42. Collings, P.J. and S.J. Patel, *Handbook of Liquid Crystal*. 1997: Oxford University Press.
43. Emsley, J.W., ED., *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*. 1985, Dordrecht: D. Reidel. 572.
44. Radley, K., L.W. Reeves and A.S. Tracey, *Effect of Counterion Substitution on Type and Nature of Nematic Lyotropic Phases from Nuclear Magnetic-Resonance Studies*. Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(2): p. 174-182.
45. Sarthour, R.S., E.R. deAzevedo, F.A. Bonk, E.L.G. Vidoto, T.J. Bonagamba, A.P. Guimaraes, J.C.C. Freitas and I.S. Oliveira, *Relaxation of coherent states in a two-qubit NMR quadrupole system*. Physical Review A, 2003. **68**(2).
46. Holz, M., *Nuclear magnetic relaxation as a selective probe of solute solvent and solute solute interactions in multi-component mixtures*. Journal of Molecular Liquids, 1995. **67**: p. 175-191.
47. Struis, R., J. Debleijser and J.C. Leyte, *Mg-25(2+) and Cl-35- Quadrupolar Relaxation in Aqueous MgCl2 Solutions at 25-Degrees-C .I. Limiting Behavior for Infinite Dilution*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(23): p. 7932-7942.
48. Odellius, M., M. Holz and A. Laaksonen, *Quadrupolar relaxation of Ne-21, Kr-83, and Xe-131 dissolved in acetonitrile. A molecular dynamics study*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(49): p. 9537-9544.
49. Sorensen, O.W., G.W. Eich, M.H. Levitt, G. Bodenhausen and R.R. Ernst, *Product Operator Formalism for the Description of NMR Experiments*. Progress in NMR Spectroscopy, 1983. **16**: p. 163-192.
50. Sarthour, R.S., J.D. Bulnes, S.B. Belmonte, A.P. Guimaraes and I.S. Oliveira, *Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear*, in *Monografia - CBPF*. 2002: Rio de Janeiro - RJ. p. 63.
51. Das, R. and A. Kumar, *Use of quadrupolar nuclei for quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Implementation of a quantum algorithm*. Physical Review A, 2003. **68**(3): p. art. no.-32304.

52. Khitrin, A., H. Sun and B.M. Fung, *Method of multifrequency excitation for creating pseudopure states for NMR quantum computing*. Physical Review A, 2001. **6302**(2): p. art. no.-020301.
53. Bonagamba, T.J., *Seleção de Planos em Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear*, in *Departamento de Física e Ciências dos Materiais*. 1986, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 219.
54. Jones, J.A., *NMR Quantum Computation*. Progress in NMR Spectroscopy, 2001. **38**: p. 325-360.
55. Anwar, M.S., D. Blazina, H.A. Carteret, S.B. Duckett, T.K. Halstead, J.A. Jones, C.M. Kozak and R.J.K. Taylor, *Preparing high purity initial states for nuclear magnetic resonance quantum computing*. Physical Review Letters, 2004. **93**(4): p. art no. 040501.
56. Anwar, M.S., D. Blazina, H.A. Carteret, S.B. Duckett and J.A. Jones, *Implementing Grover's quantum search on a para-hydrogen based pure state NMR quantum computer*. Chemical Physics Letters, 2004. **400**(1-3): p. 94-97.
57. Anwar, M.S., J.A. Jones, D. Blazina, S.B. Duckett and H.A. Carteret, *Implementation of NMR quantum computation with parahydrogen-derived high-purity quantum states*. Physical Review A, 2004. **70**(3).
58. Kane, B.E., *A silicon-based on nuclear spin quantum computer*. Nature, 1998. **393**: p. 133-137.
59. Ladd, T.D., J.R. Goldman, F. Yamaguchi and Y. Yamamoto, *All-Silicon Quantum Computer*. Physical Review Letters, 2002. **89**: p. 017901.1 - 017901.4.
60. Bulnes, J.D., F.A. Bonk, R.S. Sarthour, E.R. deAzevedo, J.C.C. Freitas, T.J. Bonagamba and I.S. Oliveira, *Quantum Information Processing through Nuclear Magnetic Resonance*. Brazilian Journal of Physics, 2005. **35**(3).
61. Braunstein, S.L., C.M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu and R. Schack, *Separability of very noisy mixed states and implications for NMR Quantum computing*. Physical Review Letters, 1999. **83**(5): p. 1054-1057.
62. Yusa, G., K. Muraki, K. Hashimoto and Y. Hirayama, *Controlled multiple quantum coherences of nuclear spins in a nanometre-scale device*. Nature, 2005. **434**(21): p. 1001-1005.
63. Rugar, D., R. Budakian, H.J. Mamin and B.W. Chui, *Single spin detection by magnetic resonance force microscopy*. Nature, 2004. **430**(6997): p. 329-332.
64. Warren, W.S., *The Usefulness of NMR quantum computing*. Science, 1997. **277**: p. 1688-1689.
65. Marx, R., A.F. Fahmy, J.M. Myers, W. Bermel and S.J. Glaser, *Approaching five-bit NMR quantum computing*. Physical Review A, 2000. **62**(1): p. art. no.-012310.
66. Khitrin, A.K. and B.M. Fung, *NMR simulation of an eight-state quantum system*. Physical Review A, 2001. **6403**(3).
67. Dorai, K., Arvind and A. Kumar, *Implementing quantum-logic operations, pseudopure states, and the Deutsch-Jozsa algorithm using noncommuting selective pulses in NMR*. Physical Review A, 2000. **6104**(4): p. art. no.-042306.