

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Denimar Possa

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE EXPERIMENTOS DE  
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE NÚCLEOS  
QUADRUPOLARES COM APLICAÇÕES EM  
COMPUTAÇÃO QUÂNTICA.

VITÓRIA  
2011

DENIMAR POSSA

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE EXPERIMENTOS DE  
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE NÚCLEOS  
QUADRUPOLARES COM APLICAÇÕES EM COMPUTAÇÃO  
QUÂNTICA.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

VITÓRIA  
2011

DENIMAR POSSA

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE EXPERIMENTOS DE  
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE NÚCLEOS  
QUADRUPOLARES COM APLICAÇÕES EM COMPUTAÇÃO  
QUÂNTICA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 13 de Maio de 2011

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Tito José Bonagamba  
Universidade de São Paulo/Instituto de Física de São Carlos

---

Prof. Dr. Ivan dos Santos Oliveira Júnior  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

---

Prof. Dr. José Alexandre Nogueira  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Antônio Canal Neto  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Rogério Netto Suave  
Universidade Federal do Espírito Santo

À minha família

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, por sua atenção e por todos os ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Anderson Coser Gaudio, por sua colaboração e por ter me orientado na utilização do *software* Mathematica.

Aos demais professores do Departamento de Física da UFES, que me ajudaram ao longo de todos esses anos de estudo.

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba e toda sua equipe, por terem tão bem me recebido nas visitas que eu fiz a São Carlos. Em especial, gostaria de agradecer ao doutorando Rodrigo Oliveira-Silva, pelas medidas experimentais que ele realizou e que foram de real importância para esse trabalho.

Aos grandes amigos, que muito me ajudaram nessa empreitada, Miguel, Carlos Gilmar, Hercílio e Thiago.

Aos amigos do LMC, Katharine, Gilcéia, Arnóbio, Cleiton, Alan, Kétssia, Rafael, Gustavo e Mariana.

À CAPES, ao CNPq e ao INCT-IQ, pelo apoio financeiro.

Ao IFES - Campus Colatina, pela flexibilização do horário de trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, Maria Lourdes Junca Possa e Dorval Possa, por seu amor e confiança.

A Deus.

“Há quem passe pela floresta e só veja lenha para a fogueira!”

Tolstoi

# Publicações (período 2007-2011)

**Relacionadas ao conteúdo desta tese:**

**Título:** Numerical simulation of NQR/NMR: Applications in quantum computing,

**Autores:** D. Possa, A.C. Gaudio, J.C.C. Freitas,

Publicado em *Journal of Magnetic Resonance*, v. 209, p. 250-260, 2011.

**Título:** Use of circularly polarized RF pulses for creation of pseudopure states and logic gates in *ensemble* quantum computing by NQR,

**Autores:** D. Possa, J.C.C. Freitas,

Submetido a *Quantum Information and Computation*, 2011.

# Resumo

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alto campo é um dos mais viáveis mecanismos para implementar Computação Quântica (CQ) em pequena escala. Esse fato motiva o estudo de outras técnicas de ressonância magnética com esse mesmo objetivo. Neste trabalho mostra-se, através do uso extensivo de simulações numéricas, como a técnica da Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) pode ser utilizada para realização de tarefas básicas de CQ. Especificamente, apresenta-se uma proposta concreta para representar estados de 2 e 3 q-bits, obtidos, respectivamente, a partir de sistemas de spin  $3/2$  e  $7/2$ , submetidos a uma interação quadrupolar pura devido a um gradiente de campo elétrico com simetria axial. Para o caso do spin  $3/2$ , apresenta-se também um método de tomografia de estado quântico que utiliza duas bobinas cruzadas para detecção dos sinais. Devido à similaridade entre as técnicas de RQN e RMN, muitos procedimentos para obtenção dos estados pseudopuros e aplicação das portas lógicas são semelhantes aos utilizados tradicionalmente pela RMN de alto campo. No entanto, as particularidades da RQN proporcionam algumas diferenças fundamentais em relação à RMN, especialmente quanto à realização dos pulsos responsáveis pela manipulação do sistema. A utilização de pulsos circularmente polarizados proporciona à RQN um mecanismo de excitação seletiva não existente na RMN de alto campo; esses pulsos seletivos não exigem os longos tempos de duração normalmente necessários aos pulsos típicos da RMN, o que acarreta uma vantagem em termos de tempo computacional, principalmente considerando a existência de efeitos de decoerência. Uma outra vantagem da RQN provém do custo relativamente baixo dos espectrômetros de RQN, que não requerem o uso de magnetos supercondutores. Um segundo objetivo deste trabalho é a apresentação de um programa de simulação numérica para experimentos envolvendo núcleos quadrupolares em cristais, sem nenhuma restrição quanto à magnitude relativa das interações Zeeman e quadrupolar. Esse fato permite que se estude desde os casos da RMN de alto campo até a RQN pura, incluindo os casos em que as interações têm magnitudes comparáveis. O programa, que foi desenvolvido usando-se o *software* Mathematica, faz uso da descrição de interação para computar a evolução temporal do operador densidade sobre efeito das interações de spin nuclear relevantes e de pulsos de RF. Algumas condições requeridas para aplicações em CQ são implementadas através do programa, como a possibilidade de uso de RF elipticamente polarizada e a inclusão de termos de ordem zero e de primeira ordem da aproximação de hamiltoniano médio. Exemplos envolvendo RQN pura e RMN com perturbação quadrupolar são apresentados, como também a proposta para criação de estados pseudopuros e portas lógicas usando RQN pura.

Palavras-chave: Computação quântica; Ressonância magnética nuclear; Ressonância quadrupolar nuclear; Simulação numérica.



# Abstract

Nuclear magnetic resonance (NMR) at high magnetic field is one of the most viable tools for implementing small-scale quantum computation. This fact motivates the study of other magnetic resonance techniques for similar purposes. In this work we show, by extensively using numerical simulations, how nuclear quadrupole resonance (NQR) at zero external magnetic field can be used to perform basic quantum computing tasks. Specifically, concrete proposals to represent 2 and 3 q-bit states are presented, obtained in systems of nuclei with spin  $3/2$  and  $7/2$ , respectively, subjected to a pure quadrupole coupling to an axially symmetric electric field gradient. In the spin  $3/2$  case, a method for quantum state tomography is also described, involving the use of two crossed coils for signal detection. Due to the similarity between the NMR and NQR techniques, many procedures used for obtaining pseudopure states and creating logic gates bear resemblance to those commonly used in NMR. However, NQR has some specific features which provide important differences with regard to NMR, especially with respect to the design of the radiofrequency (RF) pulses responsible for handling the system. The use of circularly polarized pulses provides a mechanism of selective excitation in NQR with no counterpart in high-field NMR; these selective pulses are much shorter than the long selective pulses normally used in NMR, which is an advantage in terms of computational time and also considering the existence of decoherence effects. Another advantage of NQR compared to high-field NMR is the relatively low cost of NQR spectrometers, which do not require the use of superconducting magnets. A second aim of this work is the development of a computational program for the numerical simulation of general magnetic resonance experiments involving quadrupolar nuclei in crystals, without any restriction as to the relative magnitude of the Zeeman and quadrupole interactions. This allows us to address, within the same theoretical framework, high-field NMR as well as pure NQR experiments, also including intermediate cases in which the interactions have comparable magnitudes. The program, which was developed using the Mathematica package, makes use of the interaction picture to compute the time evolution of the density operator under the effects of the relevant nuclear spin interactions and RF pulses. Some conditions specifically required for quantum computing applications are implemented in the program, such as the possibility of use of elliptically polarized radiofrequency and the inclusion of zero- and first-order terms in the average Hamiltonian expansion. A number of examples dealing with simple NQR and quadrupole-perturbed NMR experiments are presented, along with the proposal of experiments to create quantum pseudopure states and logic gates using pure NQR.

Key-words: Quantum computing; Nuclear magnetic resonance; Nuclear quadrupole resonance; Numerical simulation.

# Lista de Figuras

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Diagrama de populações representando um estado pseudopuro de 2 q-bits. . . . .                                                                                                                                                                                                                                             | 34 |
| 3.1 | Transições de quantum simples entre dois pares de níveis degenerados. Na indexação desses níveis, $m$ é considerado positivo. . . . .                                                                                                                                                                                      | 44 |
| 3.2 | Diagrama de níveis e transições de quantum simples para núcleo de spin semi-inteiro [38]. . . . .                                                                                                                                                                                                                          | 51 |
| 3.3 | Separação $\Delta\omega_\alpha$ e $\Delta\omega_\beta$ em função do ângulo $\theta$ para diversos valores de $I$ semi-inteiro. Observa-se que, para qualquer valor de $I$ , tem-se $\Delta\omega_\alpha = \Delta\omega_\beta$ para $\theta = 90^\circ$ . A escala das frequências está em unidades de $\omega_L$ . . . . . | 52 |
| 3.4 | Espectros de RQN com perturbação Zeeman (spin = 3/2) obtidos por simulação numérica. O ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético é $\theta = 30^\circ$ . Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear, (b) circular e (c) elíptica. . . . .                                                         | 53 |
| 3.5 | Espectros de RQN com perturbação Zeeman (spin = 3/2) obtidos por simulação numérica. O eixo de simetria do GCE é paralelo ao campo magnético ( $\theta = 0$ ). Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular. . . . .                                                                                  | 53 |
| 3.6 | Espectros de RQN com perturbação Zeeman (spin = 3/2) obtidos por simulação numérica. O eixo de simetria do GCE é perpendicular ao campo magnético ( $\theta = 90^\circ$ ). Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular. . . . .                                                                      | 54 |
| 3.7 | Espectros de RQN com perturbação Zeeman obtidos por simulação numérica. O ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético é $\theta = 54,7^\circ$ . Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular. . . . .                                                                                  | 55 |
| 3.8 | (a) Diagrama com os níveis de energia para um sistema de spin 3/2. À esquerda, o efeito da interação Zeeman pura; à direita, o desdobramento devido à interação quadrupolar (em uma aproximação de primeira ordem). (b) Espectro típico de RMN para os níveis de energia dados em (a). . . . .                             | 57 |
| 4.1 | Diagrama ilustrando o modo de operação da função <b>Pulse</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                    | 65 |
| 4.2 | Comparação entre os espectros simulado (acima) e experimental (abaixo), para RQN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ . Os parâmetros ajustados correspondem a um campo magnético estático de 57 G, formando um ângulo de 61,0 graus com o eixo de simetria quadrupolar. . . . .                           | 68 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3  | Comparação entre os espectros simulado (acima) e experimental (abaixo), para RQN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ . Os valores dos parâmetros são idênticos ao utilizado para gerar o espectro da figura 4.2, exceto para o ângulo $\theta_Z$ entre o campo magnético e o eixo de simetria quadrupolar. Em (a), $\theta_Z = 54,7^\circ$ , em (b), $\theta_Z = 89,6^\circ$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                   | 71 |
| 4.4  | Autovalores de energia (divididos pela constante de Plank) do hamiltoniano de equilíbrio para o $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ em função da frequência de Larmor, para $\theta_z = 60^\circ$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 72 |
| 4.5  | Diagrama mostrando as frequências das seis possíveis transições em RMN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ (independente das probabilidades de ocorrência da transição) em função da frequência de Larmor, para o caso em que o ângulo entre o eixo de simetria e o campo magnético é $\theta_Z = 60^\circ$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 72 |
| 4.6  | Ampliação de um setor da figura 4.5, mostrando a aproximação dos valores de duas das possíveis frequências de transição. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 74 |
| 4.7  | Diagrama com os níveis de energia do hamiltoniano de equilíbrio do $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ , para $\omega_L = 9,83$ MHz e $\theta_Z = 60^\circ$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 74 |
| 4.8  | Espectro simulado para RMN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ , nas condições em que a interação Zeeman tem mesma ordem de grandeza que a interação quadrupolar. O campo magnético estático tem módulo igual a 2,3 T e faz um ângulo de $60^\circ$ com eixo de simetria quadrupolar. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 75 |
| 4.9  | Diagrama mostrando as frequências das seis possíveis transições em RMN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ (independente das probabilidades de ocorrência da transição) em função do ângulo $\theta_Z$ entre o campo magnético e o eixo de simetria do GCE. O campo magnético tem valor fixo de 2,3 T ( $\omega_L = 9,83$ MHz). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 76 |
| 4.10 | Simulação do espectro de RQN de $^{35}\text{Cl}$ em um monocristal de $\text{NaClO}_3$ : (a) $\theta_Z = \pi/4$ e $\phi_Z = \pi/3$ ; (b) $\theta_Z = 0$ and $\phi_Z = 0$ ; (c) $\theta_Z = \pi/4$ e $\phi_Z = 0$ ; (d) $\theta_Z = \arctan \sqrt{2}$ e $\phi_Z = \pi/4$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 79 |
| 4.11 | Simulação do espectro de RMN de alto campo para o $^{23}\text{Na}$ em um monocristal de $\text{NaClO}_3$ . A constante de acoplamento quadrupolar é de aproximadamente 0.80 MHz e a frequência de Larmor é 132 MHz. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 82 |
| 4.12 | Espectro experimental de RMN de $^{23}\text{Na}$ em um monocristal de $\text{NaClO}_3$ sob um campo magnético de 11,7 T. Retirado da Ref. [86]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 82 |
| 4.13 | Deslocamento da transição central correspondente a cada sítio cristalográfico devido à interação quadrupolar. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 83 |
| 4.14 | Espectros de RQN de $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ , obtidos por pulsos circularmente polarizados em torno do eixo de simetria. Os parâmetros da interação quadrupolar e Zeeman são os mesmos do exemplo 1. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 84 |
| 4.15 | Simulação de espectros de RQN com perturbação Zeeman de $^{35}\text{Cl}$ em um monocristal de $\text{KClO}_3$ . Os pulsos são aplicados com frequência igual à metade da frequência quadrupolar, excitando transições a dois fótons. O eixo de simetria do GCE é paralelo ao eixo-z e um campo magnético externo de 8 G é aplicado com $\theta_Z = \pi/6$ . (a) Detecção com uma bobina perpendicular à bobina de excitação ( $\theta_{RF} = \theta_{Det} = \pi/2$ ; $\phi_{RF} = \phi_{Det} + \pi/2 = 0$ ). (b) Detecção e excitação com a mesma bobina ( $\theta_{Det} = \theta_{RF} = \pi/2$ ; $\phi_{Det} = \phi_{RF} = 0$ ). . . . . | 86 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.16 | Espectros simulados referentes aos quatro estados pseudopuros da base computacional, obtidos por RMN de $^{23}\text{Na}$ em um cristal líquido. Os valores dos parâmetros experimentais estão de acordo com a Ref. [18]. . . . .                                                                                                                                                                                                              | 89  |
| 4.17 | Espectros experimentais de RMN de $^{23}\text{Na}$ em um cristal líquido, correspondendo (a) ao estado de equilíbrio e (b-e) aos quatro estados pseudopuros da base computacional. Retirado da Ref. [18]. . . . .                                                                                                                                                                                                                             | 89  |
| 4.18 | Populações em função do tempo do pulso (multifrequência), em um experimento de RMN de alto campo para núcleos com spin $7/2$ . Para $t_p \approx 2.7$ ms, todas as populações são equalizadas, exceto a correspondente a $m = 7/2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                  | 92  |
| 4.19 | Simulação de espectros de RMN de $^{133}\text{Cs}$ correspondentes ao estado de equilíbrio térmico (acima) e ao estado pseudopuro $ 000\rangle$ (abaixo). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                             | 93  |
| 4.20 | Espectros experimentais de RMN de $^{133}\text{Cs}$ em um cristal líquido referentes (a) ao estado de equilíbrio e (b) a um estado pseudopuro. Retirado da Ref. [32]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 93  |
| 4.21 | Simulação das intensidades relativas (transições satélites e central) em função do ângulo de nutação, para núcleos de $^{23}\text{Na}$ em um cristal de $\text{NaNO}_3$ com estado inicial apresentando as populações associadas com as transições satélites invertidas. . . . .                                                                                                                                                              | 96  |
| 4.22 | Figura retirada da Ref. [91] para comparação com os resultados simulados neste exemplo. O $\times$ representa os valores simulados naquele trabalho, enquanto o quadrado representa os valores experimentais. . . . .                                                                                                                                                                                                                         | 97  |
| 4.23 | Simulação da intensidade relativa das transições em função do ângulo de nutação para um sistema de spin $5/2$ . O estado inicial é obtido por inversão das populações associadas às duas transições satélites de um mesmo lado da transição central. . . . .                                                                                                                                                                                  | 98  |
| 5.1  | Ação dos pulsos seletivos circularmente polarizados. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 109 |
| 5.2  | Partes reais das matrizes densidade correspondentes aos quatro estados pseudopuros da base computacional de um sistema de 2 q-bits ( $^{35}\text{Cl}$ em um cristal de $\text{KClO}_3$ ), obtida por simulação numérica. . . . .                                                                                                                                                                                                              | 113 |
| 5.3  | Simulação do processo de tomografia da matriz densidade do estado quântico $\Delta\rho' = P_S^-(\pi/2)P_S^+(\pi/2)P_D^-(2\pi/3)P_D^+(\pi/3)\Delta\rho_{11}$ . Os espectros são obtidos após a preparação dos respectivos estados: (a) $\Delta\rho'$ ; (b) $P_D^+(\pi)\Delta\rho'$ ; (c) $P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho'$ ; (d) $P_S^+(\pi/2)\Delta\rho'$ ; (e) $P_S^-(\pi/2)\Delta\rho'$ ; (f) $P_D^+(\pi)P_S^+(\pi/2)\Delta\rho'$ . . . . . | 117 |
| 5.4  | Gráficos de barras representando as partes real (a) e imaginária (b) obtidas da simulação do processo de tomografia do estado $\Delta\rho' = P_S^-(\pi/2)P_S^+(\pi/2)P_D^-(2\pi/3)P_D^+(\pi/3)\Delta\rho_{11}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                      | 118 |
| 5.5  | Diagrama dos níveis de energia para núcleos com spin $7/2$ sob uma interação quadrupolar com simetria axial. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 119 |
| 5.6  | Diagrama representando as populações do (a) estado de equilíbrio térmico e do (b) estado pseudopuro $ 000\rangle$ , para o caso de RQN pura de spin $7/2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                           | 120 |
| 5.7  | Simulação numérica da parte real do correspondente operador densidade associado ao estado pseudopuro $ 000\rangle$ , obtido por RQN pura de spin $7/2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                              | 122 |
| B.1  | Monocristal de clorato de potássio. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 132 |
| B.2  | Esquema de montagem do espectrômetro. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 132 |

|     |                                                                                                                                                          |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B.3 | Fotografia da sonda construída especificamente para realização de experimentos de RQN de $^{23}\text{Cl}$ em um monocristal de $\text{KClO}_3$ . . . . . | 132 |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# Lista de Tabelas

|     |                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1 | Portas lógicas $CNot_A$ e $CNot_B$ . . . . .                                                                                                                                                        | 27  |
| 5.1 | Pulsos seletivos em RQN pura de núcleos com spin $7/2$ (com simetria axial). O pulso $P_{ij}$ excita seletivamente a transição entre os estados $ i\rangle \longleftrightarrow  j\rangle$ . . . . . | 119 |

# Sumário

|          |                                                                        |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                                                      | <b>15</b>  |
| <b>2</b> | <b>Fundamentos de computação quântica de <i>ensemble</i></b>           | <b>19</b>  |
| 2.1      | Informação em Mecânica Quântica . . . . .                              | 20         |
| 2.2      | O modelo de portas lógicas quânticas . . . . .                         | 23         |
| 2.3      | Formalismo do operador densidade . . . . .                             | 28         |
| 2.4      | Computação quântica via RMN . . . . .                                  | 32         |
| <b>3</b> | <b>Ressonância magnética de núcleos quadrupolares</b>                  | <b>36</b>  |
| 3.1      | Fundamentos de RMN/RQN . . . . .                                       | 37         |
| 3.2      | Exemplos simples de ressonância magnética de núcleos quadrupolares . . | 42         |
| 3.2.1    | Interação quadrupolar pura . . . . .                                   | 43         |
| 3.2.2    | Perturbação Zeeman . . . . .                                           | 47         |
| 3.2.3    | RMN de alto campo . . . . .                                            | 55         |
| 3.3      | Formalismo do operador densidade aplicado à RMN . . . . .              | 58         |
| <b>4</b> | <b>Simulações numéricas em RMN/RQN</b>                                 | <b>62</b>  |
| 4.1      | Interface do programa . . . . .                                        | 63         |
| 4.2      | Exemplos . . . . .                                                     | 66         |
| <b>5</b> | <b>Computação quântica via RQN</b>                                     | <b>99</b>  |
| 5.1      | Pulsos seletivos em RQN pura . . . . .                                 | 100        |
| 5.2      | Estados de 2 q-bits . . . . .                                          | 109        |
| 5.3      | Tomografia do estado quântico . . . . .                                | 114        |
| 5.4      | Estados de 3 q-bits . . . . .                                          | 118        |
| <b>6</b> | <b>Conclusões e perspectivas</b>                                       | <b>123</b> |
| <b>A</b> | <b>Código fonte do programa</b>                                        | <b>126</b> |
| <b>B</b> | <b>Procedimento experimental</b>                                       | <b>131</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

Em qualquer sistema real de processamento de dados, a informação deve ser representada por alguma entidade física, como é o caso dos circuitos eletrônicos constituídos por transistores, presentes nos microcomputadores atuais. A redução do tamanho do sistema físico que armazena a informação é a grande responsável pelo desenvolvimento da tecnologia de *hardware* na engenharia da computação tradicional. A perspectiva de vários analistas do assunto é a de que, em poucos anos, os circuitos eletrônicos atinjam dimensões moleculares [1], uma região onde os princípios da Física Clássica — nos quais se baseiam o funcionamento desses circuitos — não mais se aplicariam. Desse fato decorre a necessidade de se refletir sobre novas alternativas tecnológicas, capazes de tratar de informações armazenadas em sistemas quânticos, como átomos, moléculas, fótons e outros. É nesse contexto que surge a Computação Quântica (CQ), um novo modelo de computação que se utiliza de todos os elementos da Mecânica Quântica, descrevendo a informação de uma maneira radicalmente diferente [2–4]. Diversos resultados, sem nenhuma analogia clássica, são consequentes dessa nova formulação, como o paralelismo quântico, o emaranhamento de subsistemas, a impossibilidade de clonagem de informação, só para citar alguns. Nesse sentido, a Computação Quântica não pode, de forma alguma, ser tratada como um aprimoramento da Computação Clássica, mas sim como um material teórico totalmente novo, sendo necessário um pormenorizado estudo sobre os novos recursos computacionais disponíveis, e também de uma nova lógica de programação.



Desde os primeiros trabalhos sobre computação reversível — realizados por Charles Bennett, ainda no contexto da Computação Clássica [5] — até os dias atuais, a Computação Quântica vem se desenvolvendo de forma contínua, adquirindo cada vez mais atenção da comunidade científica, especialmente após a invenção de algoritmos quânticos capazes de solucionar problemas intratáveis em computadores clássicos [6–11]. Um dos mais relevantes objetivos da pesquisa atual é encontrar sistemas físicos adequados à implementação experimental de CQ. Dentre as várias alternativas, a técnica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) já apresentou diversos resultados positivos [12–37], incluindo a execução de algoritmos quânticos completos (em pequena escala).

O relativo sucesso da RMN motiva o estudo de sistemas similares, que possam também ser utilizados para implementação de CQ. Este trabalho tem como um de seus objetivos demonstrar que a técnica da Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) pode ser utilizada para esse fim. A RQN é uma técnica de ressonância magnética que trabalha com sistemas submetidos à interação quadrupolar elétrica, na ausência do campo magnético, ou na presença de um pequeno campo perturbativo [38, 39]. A idéia é aproveitar todos os resultados já conhecidos da implementação de CQ por RMN e adaptá-los ao contexto da RQN, aproveitando as semelhanças entre as duas técnicas, porém procurando explorar as eventuais vantagens que o novo sistema pode proporcionar. Uma diferença importante entre as duas técnicas, e que está no cerne deste trabalho, provém da possibilidade que a RQN oferece de utilizar pulsos de radiofrequência (RF) circularmente polarizados para realizar uma manipulação seletiva do sistema [40–42]. Esses pulsos não demandam o longo período de tempo normalmente necessário aos pulsos seletivos típicos da RMN de alto campo, proporcionando assim um considerável ganho de tempo computacional. Uma outra vantagem imediata, de natureza econômica, é o relativo baixo custo dos espectrômetros de RQN comparados aos de RMN de alto campo, uma vez que não são necessárias as bobinas supercondutoras responsáveis por gerar o intenso campo magnético.

Pelo conhecimento do autor, há uma única proposta apresentada anteriormente na literatura científica que versa sobre o uso da técnica de RQN para realização de Computação Quântica [43]. Furman et al. analisaram a obtenção de estados quânticos de 2 q-bits, usando núcleos submetidos a uma interação quadrupolar com simetria axial, sem o campo

magnético estático aplicado. Esse sistema apresenta dois pares de níveis degenerados; segundo a proposta de Furman et al., essa degenerescência pode ser levantada através da interação do sistema com dois campos de RF de diferentes fases e amplitudes, gerados por duas bobinas cruzadas. A manipulação do sistema pode ser realizada por campos magnéticos oscilantes em ressonância, gerados por uma terceira bobina. Essa proposta é de difícil implementação experimental, já que utiliza duas bobinas cruzadas apenas para preparar o sistema e uma terceira para manipulá-lo. Na proposta apresentada neste trabalho, não há necessidade de se levantar a degenerescência dos níveis, uma vez que as transições (tanto de quantum simples como de quantum duplo) podem ser diferenciadas por pulsos circularmente polarizados, mesmo que elas tenham valores idênticos de energia.

Um segundo objetivo deste trabalho é a apresentação de um programa computacional para realizar simulações numéricas de experimentos de RMN de núcleos quadrupolares [44]. Apesar do grande número de programas para simulação numérica de RMN de alto campo existentes [45–51], há uma relativa escassez de programas para simulação de outras técnicas de ressonância magnética, como é o caso da RQN [52, 53]. Um programa mais geral, que permite abordar tanto a RMN de alto campo como a RQN, pode ser obtido através da descrição de interação. Essencialmente, o programa que será apresentado calcula a evolução dos estados quânticos através de uma teoria de hamiltoniano médio [54], calculado por meio da expansão de Magnus [55]. Todos os cálculos são realizados utilizando-se o formalismo do operador densidade. O programa foi desenvolvido usando-se o *software* Mathematica, versão 7.0 [56]. Esse software oferece um ambiente de alto nível de programação, incluindo diversas facilidades, como funções pré-definidas e recursos para visualização gráfica dos resultados. O programa desenvolvido é altamente abrangente e versátil, permitindo que os mesmos procedimentos sejam utilizados para simular experimentos gerais de RMN de núcleos quadrupolares, desde a RMN de alto campo até a RQN pura, incluindo os casos onde as interações quadrupolar e Zeeman tenham magnitudes comparáveis.

O texto desenvolve-se buscando integrar os dois objetivos principais deste trabalho. O capítulo 2 apresenta uma breve introdução à CQ; na verdade, ele não apresenta uma visão aprofundada do assunto, mas apenas destaca alguns dos principais conceitos, vi-

sando mostrar como a RMN (e também a RQN) pode ser utilizada para se implementar a chamada computação quântica de *ensemble*. O capítulo 3 desenvolve a teoria geral da RMN de núcleos quadrupolares, enfatizando as principais semelhanças e diferenças entre a RMN de alto campo e a RQN. O capítulo 4 apresenta o programa de simulação numérica desenvolvido para este trabalho; para demonstrar o seu funcionamento básico, vários exemplos foram analisados. O capítulo 5 mostra como a RQN pura pode ser utilizada para implementação de CQ em pequena escala (2 e 3 q-bits), enfatizando a importância dos pulsos circularmente polarizados no processo. As conclusões e perspectivas encontram-se no capítulo 6. Complementam o texto dois apêndices: o apêndice A apresenta o código-fonte completo do programa de simulação numérica desenvolvido no trabalho; o apêndice B apresenta um resumo dos procedimentos experimentais para obtenção dos espectros de RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{KClO}_3$ .

## Capítulo 2

# Fundamentos de computação quântica de *ensemble*

A implementação de CQ necessita de mecanismos de preparação, manipulação e acesso da informação contida em sistemas físicos que mantenham suas propriedades quânticas durante todo o processo. Isso exige que, de um lado, o sistema esteja isolado do ambiente e, por outro, que seja manuseável; essa incompatibilidade entre as características físicas necessárias aos computadores quânticos determina uma dificuldade fundamental a sua realização prática, e grande parte da pesquisa atual em CQ se dedica à obtenção de um apropriado sistema quântico. Em 1997, Neil Gershenfeld e Isaac Chuang [57] e Cory, Fahmy e Havel [58] demonstraram a possibilidade de se obter estados de *ensemble* de spins nucleares adequados à implementação experimental de CQ, o que ocasionou um grande interesse no uso da técnica de RMN para esse fim. O tempo relativamente longo da coerência dos estados quânticos de *ensemble*, aliado à facilidade de manipulação desses estados, permitiu a essa técnica a execução de diversas tarefas básicas de processamento quântico [12–37].

Este capítulo apresenta, de forma sucinta, as noções fundamentais para se compreender o processamento de informação quântica com base no modelo de portas lógicas e sua implementação a partir da técnica de RMN. A seção 2.1 faz uma síntese de algumas das principais idéias desenvolvidas pela Mecânica Quântica, buscando contextualizá-las ao

modelo de computação aqui proposto. A seção 2.2 descreve o modelo de portas lógicas, enfatizando a sua aplicação em computação quântica binária. A seção 2.3 apresenta o formalismo do operador densidade, uma ferramenta de descrição dos estados quânticos muito útil em mecânica quântica estatística, e, portanto, para o cálculo da dinâmica de um *ensemble*. Por fim, a seção 2.4 mostra os procedimentos principais para se realizar computação quântica de *ensemble* através da técnica de RMN. Esses procedimentos, já tradicionais na literatura de CQ, podem ser devidamente adaptados para utilização da técnica de RQN, como será demonstrado no capítulo 5.

## 2.1 Informação em Mecânica Quântica

A Mecânica Quântica foi inicialmente desenvolvida nas primeiras décadas do século XX e representou uma profunda reformulação no modo de descrever a Natureza [3, 59–63]. A essência dessa reformulação está intimamente vinculada ao conceito de informação. O formalismo quântico substitui as hipóteses sobre quais são os objetos matemáticos adequados para representar a informação sobre um sistema físico, postulando uma nova estrutura algébrica. De acordo com a Mecânica Quântica, a cada sistema físico isolado associa-se um espaço vetorial complexo com produto interno, o chamado espaço de Hilbert do sistema. Toda a informação acessível, em cada instante de tempo, é determinada por um elemento desse espaço vetorial, o estado quântico do sistema  $|\psi\rangle$ . Como consequência do princípio da superposição linear, dados dois estados quaisquer  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , qualquer combinação linear deles também é um estado possível, ou seja, existe um estado  $|\psi\rangle$  tal que

$$|\psi\rangle = \alpha |\psi_1\rangle + \beta |\psi_2\rangle, \quad (2.1)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  são números complexos. Um fato importante é que um sistema descrito pelo estado  $|\psi\rangle$  apresenta características que não estavam presentes nos estados que deram origem à superposição, resultando em uma informação completamente nova. Isto mostra que a informação quântica não pode ser fragmentada, ou seja, a informação do estado  $|\psi\rangle$  não pode ser decomposta na informação contida nos estados  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ . Esta característica fundamental da Mecânica Quântica é fonte de uma grande diversidade de informação, já que há infinitas maneiras de se combinar estados para se obter informações

que são qualitativamente diferente das originais.

Dado um espaço de Hilbert de dimensão  $N$ , qualquer estado quântico desse espaço pode ser representado em termos de uma base,  $\{|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_N\rangle\}$ , através da superposição

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |\phi_i\rangle, \quad (2.2)$$

em que os coeficientes  $a_i$  são chamados amplitudes de probabilidade e satisfazem a condição de normalização:  $\sum_i |a_i|^2 = 1$ . A descrição de sistemas compostos em Mecânica Quântica é realizada através do produto tensorial [3, 61]. O espaço de Hilbert associado a um sistema composto é dado pelo produto tensorial dos respectivos espaços de Hilbert de seus componentes, ou seja,

$$H = H_1 \otimes H_2 \otimes \dots \otimes H_N. \quad (2.3)$$

Os elementos de uma base do espaço  $H$  podem ser obtidos do produto tensorial dos elementos das bases dos espaços  $H_1, H_2, \dots, H_N$ , de modo que um estado genérico do espaço  $H$  pode ser descrito como:

$$|\psi\rangle = \sum_{ij\dots n} a_{ij\dots n} |\phi_i^{(1)}\rangle \otimes |\phi_j^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_n^{(N)}\rangle, \quad (2.4)$$

em que os coeficientes  $a_{ij\dots n}$  satisfazem a condição de normalização. Devido à generalidade dos valores desses coeficientes, pode ser impossível fatorar o estado do sistema composto em termos dos estados dos subsistemas individuais. Isto é, se  $H_I$  e  $H_{II}$  são dois subespaços de  $H$  tais que  $H_I \otimes H_{II} = H$ , existem estados  $|\psi\rangle \in H$  tais que  $|\psi\rangle \neq |\psi_I\rangle \otimes |\psi_{II}\rangle$ , quaisquer que sejam  $|\psi_I\rangle \in H_I$  e  $|\psi_{II}\rangle \in H_{II}$ . Em outros termos, isso significa que só é possível determinar a informação global do sistema e não de suas partes. Esse resultado realmente notável é conhecido como emaranhamento e dele resultam várias das consequências mais surpreendentes da teoria quântica [64–67].

A dinâmica dos estados quânticos de sistemas fechados é determinada por meio de operadores lineares unitários. Esses operadores atuam no espaço de estados do sistema,

levando um estado inicial  $|\psi(0)\rangle$  a um estado final  $|\psi(t)\rangle$  através da equação

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle, \quad (2.5)$$

sendo que o operador evolução temporal  $U$  é estritamente relacionado ao operador hamiltoniano  $H$  pela equação

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H(t)U(t). \quad (2.6)$$

Para o caso em que o hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, a solução da equação 2.6 é simplesmente um operador exponencial, dado por

$$U(t) = \exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right). \quad (2.7)$$

Um fato relevante é que as transformações unitárias  $U$  são reversíveis e o estado original sempre pode ser retomado pela aplicação da transformação inversa  $U^\dagger$ , o que implica na não-destruição da informação quântica durante o processo.

Outra alteração radical do formalismo quântico diz respeito aos observáveis. Cada grandeza mensurável de um sistema físico é associada a um operador linear hermitiano  $Q$  que atua no respectivo espaço de estados do sistema. Os possíveis resultados individuais de uma medida se limitam aos autovalores  $q_i$  desse operador (que são números reais), sendo que é impossível prever qual será o resultado de uma medida particular, mas somente a probabilidade de que cada um dos possíveis resultados ocorra. Para um estado inicial  $|\psi\rangle$ , a probabilidade de encontrar o valor  $q_i$  é dada por  $|\langle\psi_i|\psi\rangle|^2$ , em que  $|\psi_i\rangle$  é o autovetor normalizado associado ao autovalor  $q_i$ . Essa abordagem probabilística é inerente ao processo de medição, não podendo ser eliminada por nenhum tipo de aperfeiçoamento experimental. O valor esperado de um operador  $Q$  para um estado  $|\psi\rangle$  é a média estatística dos autovalores resultantes, e é dado por:

$$\langle Q \rangle = \langle \psi | Q | \psi \rangle = \sum_i |\langle \psi_i | \psi \rangle|^2 q_i. \quad (2.8)$$

Um outro fato importante é que, com o ato da medida, o estado quântico do sistema é alterado imediatamente, não retendo a informação do estado inicial. O estado do

sistema após uma medida com resultado  $q_i$  corresponde ao respectivo autovetor  $|\psi_i\rangle$ . Essa transformação instantânea do estado quântico devido à interação com o aparelho de medida é normalmente chamada de colapso do estado quântico e é, talvez, a questão mais controversa da Mecânica Quântica. Como consequência desse colapso, o processo de medida introduz uma irreversibilidade na evolução dos estados, já que é impossível recuperar o estado original (como ocorria com as transformações reversíveis dadas pelas transformações unitárias). Desse modo, o próprio processo de medida destrói a informação inicial, e exige, mais uma vez, um novo modo de pensar sobre a informação, que é completamente incompatível com os métodos clássicos.

Como comentário final desta seção, deve-se ressaltar que a Mecânica Quântica não é uma teoria sobre as interações da Natureza, mas apenas um formalismo algébrico com o qual se constroem essas teorias. O formalismo quântico nada diz sobre quais são os estados de um sistema, nem sobre quais são os operadores hamiltonianos que determinam sua evolução, ou mesmo quais são os operadores que representam um determinado aparelho de medida. A determinação de todos esses objetos abstratos é realizada *a posteriori*, em compatibilidade com a observação e os experimentos. Assim, a Mecânica Quântica funciona como uma espécie de linguagem, determinando o tipo de informação apropriado para a descrição dos fenômenos físicos, mas não o conteúdo da informação. Em suma, trata-se de uma teoria sobre a natureza da informação.

## 2.2 O modelo de portas lógicas quânticas

Os resultados descritos na seção anterior deixam claro que a Mecânica Quântica exige um novo modo de pensar sobre a representação, manipulação e acesso da informação. Do ponto de vista prático, a utilização de sistemas quânticos como recurso computacional possibilita um novo modelo de computação, que pode, em vários aspectos, suplantar o modelo de computação clássico. Esta seção mostra os principais passos teóricos para se implantar um modelo de computação que se utiliza desses recursos quânticos.

O modelo computacional utilizado nos computadores clássicos tradicionais baseia-se na representação binária da informação e em seu respectivo processamento através de ope-



rações chamadas portas lógicas. A unidade básica de informação é denominada bit (acrônimo de *binary digit*); um bit deve assumir um, e somente um, dentre dois valores lógicos possíveis, normalmente denotados por 0 e 1. Qualquer tipo de informação clássica, como texto, objetos matemáticos, imagens, sons, etc., pode ser representado por um conjunto ordenado de bits. Uma porta lógica corresponde a uma determinada operação que é realizada sobre um ou mais bits, seguindo uma regra pré-estabelecida. Um resultado fundamental da ciência da computação clássica é o fato de que qualquer tipo de processamento de informação, por mais complexo que seja, pode ser realizado, em princípio, por uma adequada sequência de portas lógicas. Esse mesmo esquema de processamento, baseado em operações lógicas sobre os dados de entrada, também pode ser utilizado em computação quântica.

Um modelo binário de informação quântica pode ser obtido através de sistemas físicos de dois níveis, ou seja, sistemas cujo espaço de Hilbert tem dimensão igual a dois. A base computacional desse espaço é definida pelos estados lógicos:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

A diferença fundamental entre o modelo binário clássico e o quântico reside na possibilidade de superposição linear dos estados lógicos neste último, de modo que a informação não fica limitada a apenas dois valores. A unidade básica de informação quântica binária é denominada bit quântico, ou q-bit, e sua forma geral é dada pela expressão

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle, \quad (2.10)$$

em que a condição de normalização ( $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ ) deve ser satisfeita. A ampliação do número de q-bits pode ser implementada por sistemas compostos, seja por vários sistemas de dois níveis acoplados, seja por sistemas de mais níveis, que podem emular um conjunto de sistemas de dois níveis. De fato, um sistema de  $N$  níveis pode representar  $n$  q-bits, desde que a equação  $N = 2^n$  seja satisfeita. Quando essa equação não for satisfeita, não será possível reduzir o sistema a elementos binários, e uma extensão do conceito de q-bit para espaços  $N$ -dimensionais torna-se necessária [68, 69].

Um sistema de dois q-bits, por exemplo, possui um espaço de estados com dimensão igual a quatro, de modo que a base computacional do sistema composto pode ser definida, através do produto tensorial, por:

$$|00\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |01\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |11\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Conforme o princípio da superposição linear, a forma geral do estado quântico do sistema composto é dada por:

$$|\psi\rangle = \alpha |00\rangle + \beta |01\rangle + \chi |10\rangle + \delta |11\rangle, \quad (2.12)$$

em que as amplitudes de probabilidade satisfazem a equação de normalização  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\chi|^2 + |\delta|^2 = 1$ . O mesmo raciocínio pode ser estendido para espaços maiores, com um número qualquer de q-bits. Uma consequência importante dessa representação dos estados é que, para um sistema de  $n$  q-bits, cada estado da base computacional representa uma informação descrita por  $n$  bits clássicos; um estado quântico genérico é uma superposição de todos os  $2^n$  estados lógicos possíveis. O processamento quântico dessas informações é realizado por operadores unitários  $U$  — as portas lógicas quânticas. Devido à linearidade desses operadores, todas os estados lógicos podem ser manipulados simultaneamente, fato impossível na computação clássica. Esse processamento simultâneo da informação é conhecido como paralelismo quântico, sendo um dos mais importantes recursos da Computação Quântica. De fato, já foram elaborados diversos algoritmos quânticos que usam de forma inteligente esse processamento paralelo [6,9,11], alguns deles superando exponencialmente o desempenho computacional dos algoritmos clássicos conhecidos .

Assim como na computação clássica, pode-se demonstrar que qualquer tarefa computacional pode ser realizada por meio de uma adequada sequência de operações lógicas [70]. Na verdade, um resultado extremamente importante é que todas as portas lógicas quânticas podem, em princípio, ser reduzidas a um produto de portas lógicas de um q-bit e pelo menos uma de dois q-bits (por exemplo, a porta C-Not, que será definida adiante).

Dentre as portas de 1 q-bit, algumas das mais importantes são as transformações de Pauli, dadas por

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad Y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Os operadores de Pauli são os geradores das rotações em torno, respectivamente, dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  [61], conforme mostrado nas equações abaixo:

$$R_x(\theta) = e^{-i\theta X/2} = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & -i \operatorname{sen} \theta/2 \\ -i \operatorname{sen} \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix}; \quad (2.14)$$

$$R_y(\theta) = e^{-i\theta Y/2} = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & -\operatorname{sen} \theta/2 \\ \operatorname{sen} \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix}; \quad (2.15)$$

$$R_z(\theta) = e^{-i\theta Z/2} = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Qualquer operador linear unitário de 1 q-bit pode ser escrito, a menos de um fator de fase global, como o produto de operadores de rotação.

Uma porta lógica de 1 q-bit particularmente importante é a porta *Hadamard*, definida por

$$H \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Esta porta lógica, quando aplicada aos estados da base computacional, resulta em estados em que todas as amplitudes de probabilidade têm módulos iguais, conforme mostrado nas equações abaixo:

$$H |0\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}; \quad (2.18)$$

$$H |1\rangle = \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2.19)$$

Essa uniformidade da superposição torna essa porta lógica útil e conveniente na preparação de estados em que se deseja aplicar o paralelismo quântico.

As portas lógicas de 2 q-bits também são fundamentais para computação quântica. Pode-

Tabela 2.1: Portas lógicas  $CNot_A$  e  $CNot_B$ 

|                                  |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|
| $CNot_A  00\rangle =  00\rangle$ | $CNot_B  00\rangle =  00\rangle$ |
| $CNot_A  01\rangle =  01\rangle$ | $CNot_B  01\rangle =  11\rangle$ |
| $CNot_A  10\rangle =  11\rangle$ | $CNot_B  10\rangle =  10\rangle$ |
| $CNot_A  11\rangle =  10\rangle$ | $CNot_B  11\rangle =  01\rangle$ |

se demonstrar que uma única porta de 2 q-bits, a porta C-Not (Não-Controlado), juntamente com as portas de 1 q-bit formam um conjunto de portas lógicas universais. A porta C-Not é um exemplo de operação controlada, ou seja, uma operação que age sobre um q-bit somente se o outro q-bit satisfizer alguma condição. Essa lógica condicional, do tipo “ se  $A$  for verdadeiro, execute  $B$ ” é fundamental em qualquer teoria de processamento de dados. A operação  $CNot_A$  inverte o estado lógico do q-bit  $B$  se, e somente se, o q-bit  $A$  for igual a 1. Neste caso,  $A$  é chamado de q-bit de controle e  $B$ , de q-bit alvo. A operação  $CNot_B$  inverte os papéis do q-bit de controle e do q-bit alvo. A tabela 2.1 representa a ação dessas duas operações lógicas. As respectivas matrizes das transformações unitárias correspondentes a essas duas portas lógicas são mostradas nas equações abaixo:

$$CNot_A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad CNot_B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Existem outras portas de 2 q-bits que são de grande utilidade prática. A porta *Hadamard* de 2 q-bits é definida pela equação

$$H^{\otimes 2} = H \otimes H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

em que  $H$  é porta *Hadamard* de 1 q-bit, definida pela equação 2.17. A aplicação dessa

porta nos estados da base computacional resulta em:

$$H^{\otimes 2} |00\rangle = \frac{|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle}{2}; \quad (2.22)$$

$$H^{\otimes 2} |01\rangle = \frac{|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle}{2}; \quad (2.23)$$

$$H^{\otimes 2} |10\rangle = \frac{|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle}{2}; \quad (2.24)$$

$$H^{\otimes 2} |11\rangle = \frac{|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle}{2}. \quad (2.25)$$

Observa-se que, novamente, essa porta gera estados com amplitudes de probabilidade de módulos iguais, representando uma superposição uniforme dos quatro estados da base computacional. Generalizações da porta de Hadamard podem ser definidas para um número qualquer de q-bits.

## 2.3 Formalismo do operador densidade

Dentre as várias possibilidades formais de descrição dos estados quânticos, o formalismo do operador densidade é conveniente para representar um sistema quântico cujo estado  $|\psi\rangle$  não é completamente conhecido, sendo apropriado para o tratamento estatístico de *ensemble* [71, 72]. Por definição, um operador densidade  $\rho$  é um operador linear positivo cujo traço é igual a 1. Qualquer operador que satisfaça essas condições pode, em princípio, representar a informação de um sistema físico e, reciprocamente, todo sistema físico deve ser representado por um correspondente operador densidade. Toda a Mecânica Quântica pode ser formulada em termos desses operadores, de forma equivalente ao que é realizado (mais tradicionalmente) por meio da representação de vetores de estado. A associação entre essas duas representações é dada pela equação:

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (2.26)$$

em que  $p_i$  é a probabilidade de que o sistema esteja no estado  $|\psi_i\rangle$ .

Quando apenas um dos fatores de probabilidade  $p_i$  for não nulo, o respectivo operador

densidade representa um estado puro, assim designado porque o estado  $|\psi_i\rangle$  é conhecido com exatidão, havendo uma relação unívoca entre o operador  $\rho$  e o estado  $|\psi_i\rangle$ . Uma definição equivalente para um estado puro, e que não faz menção aos vetores de estado, é dada pela seguinte condição sobre o operador densidade:

$$\rho^2 = \rho, \quad (2.27)$$

ou, conseqüentemente,

$$\text{Tr}\rho^2 = 1. \quad (2.28)$$

Operadores que não satisfazem essa condição são chamados de misturas estatísticas, denotando o fato de que a informação sobre em qual dos possíveis estados  $|\psi_i\rangle$  o sistema realmente se encontra é apenas probabilística.

Como todo operador linear, o operador densidade possui uma representação matricial (denominada matriz densidade) em termos de uma base ortonormal:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Da definição de operador densidade, conclui-se que os elementos da diagonal principal  $\rho_{mm}$ , denominados de populações, são sempre positivos e sua soma é igual a 1. Esses elementos têm uma interpretação física relacionada à probabilidade de se encontrar um membro do *ensemble* no estado especificado pelo número quântico  $m$  [77]. Os elementos fora da diagonal principal  $\rho_{mn}$ , por sua vez, estão relacionados à probabilidade de transição entre os estados especificados pelos números quânticos  $m$  e  $n$ . Esses elementos são denominados coerências.

Na descrição de Schrödinger, a evolução temporal do operador densidade de um sistema fechado obedece à equação

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t), \quad (2.30)$$

em que a transformação unitária  $U$  foi definida pela equação 2.6. Convém destacar que as transformações unitárias nunca levam um estado puro a uma mistura estatística e

vice-versa.

A média de *ensemble* para um observável  $Q$  qualquer pode ser obtido através da equação

$$\overline{\langle Q \rangle} = Tr(\rho Q). \quad (2.31)$$

Todos os resultados de computação quântica descritos na seção anterior podem ser formalizados na linguagem do operador densidade. Para um sistema de um q-bit, os operadores densidade associados aos estados da base computacional são  $\rho_0 = |0\rangle\langle 0|$  e  $\rho_1 = |1\rangle\langle 1|$ . As representações matriciais desses operadores, expressos em termos dessa mesma base, são dadas por

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Para um q-bit qualquer  $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ , o operador densidade  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  possui representação matricial

$$\rho = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Esse operador representa um estado puro, uma vez que o estado  $|\psi\rangle$  é bem determinado.

Os estados da base computacional para estados com mais q-bits podem ser obtidos diretamente do produto tensorial dos estados de base de 1 q-bit. Para um sistema de 2 q-bits, por exemplo, os operadores associados aos quatro estados da base computacional são

$$\rho_{00} = \rho_0 \otimes \rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \rho_{01} = \rho_0 \otimes \rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\rho_{10} = \rho_1 \otimes \rho_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \rho_{11} = \rho_1 \otimes \rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Uma outra característica importante do operador densidade é a facilidade com que ele permite descrever subsistemas de sistemas quânticos compostos. Suponha que se tenha dois sistemas  $A$  e  $B$ , cujo estado seja descrito pelo operador densidade  $\rho^{AB}$ . A descrição do subsistema  $A$  é realizada através do operador densidade reduzido, definido por

$$\rho^A = tr_B (\rho^{AB}) \quad (2.34)$$

em que  $tr_B$  é uma operação conhecida como traço parcial sobre  $B$ . O traço parcial é definido por

$$tr_B (|a_1\rangle \langle a_2|) \otimes |b_1\rangle \langle b_2| \equiv |a_1\rangle \langle a_2| tr_B (|b_1\rangle \langle b_2|), \quad (2.35)$$

em que  $|a_1\rangle$  e  $|a_2\rangle$  são dois vetores quaisquer do espaço  $A$  e  $|b_1\rangle$  e  $|b_2\rangle$  são dois vetores quaisquer do espaço  $B$ .

Se um sistema pode estar em um estado  $\rho_i$  com probabilidade  $P_i$ , então o operador densidade do sistema é dado por

$$\sum_i P_i \rho_i. \quad (2.36)$$

Esse resultado torna o formalismo do operador densidade extremamente conveniente para o tratamento de *ensembles*, onde o estado do sistema corresponde a uma mistura estatística dos estados de uma base. Através desse tratamento estatístico, pode-se mostrar que, para uma coleção de sistemas idênticos e independentes um do outro, em contato com um reservatório térmico (hipótese canônica), o operador densidade do estado de equilíbrio é dado por

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-H/kT}}{Z}, \quad (2.37)$$

em que  $H$  é o hamiltoniano de equilíbrio,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $Z$  é a função de partição, responsável pela normalização do estado, e



que é dada por

$$Z = \text{tr} (e^{-H/kT}). \quad (2.38)$$

## 2.4 Computação quântica via RMN

Esta seção apresenta uma descrição qualitativa de como a RMN pode ser utilizada para implementação de CQ. A RMN pulsada é uma técnica espectroscópica bem conhecida [74–77], amplamente estudada há várias décadas, com aplicação na Física, na Química, na Engenharia de Materiais, na Medicina, etc. Esta técnica baseia-se na interação de campos magnéticos de radiofrequência (RF) com os momentos de dipolo magnético nucleares. A aplicação de um pulso de RF retira o sistema do estado de equilíbrio térmico, levando-o a um estado que apresenta coerência na precessão dos momentos de dipolo. Nesse processo, gera-se um sinal eletromagnético induzido, que pode ser detectado em uma bobina. A análise desse sinal permite obter informações sobre a estrutura interna da matéria, proporcionando assim uma poderosa ferramenta de investigação física ou química. Um passo evolutivo natural para a técnica de RMN é deixar de ser apenas uma ferramenta passiva de sondagem, e ser utilizada para uma manipulação ativa de sistemas físicos que já são bem conhecidos, buscando com isso um controle operacional sobre a dinâmica do sistema. A utilização dessa dinâmica para processamento de informação é o objetivo da CQ via RMN.

A informação quântica em RMN pode ser representada por um conjunto de spins nucleares acoplados, de forma que se pode associar a esse conjunto um número fixo de q-bits. Na verdade, a RMN não lida com sistemas quânticos individuais, mas sim com um agregado de núcleos magnéticos, inicialmente em equilíbrio com uma rede térmica. Embora cada núcleo individual corresponda a um legítimo q-bit, a dificuldade em se manipular e acessar essa informação diretamente — devido ao pequeno valor do momento magnético nuclear — torna inviável o tratamento desses sistemas isolados, e, portanto, a representação dos q-bits em RMN é feita através de uma média estatística de *ensemble*. No estado de equilíbrio térmico, essa média corresponde a uma mistura estatística dos estados da base computacional, cujas probabilidades de encontrar cada estado são dadas

pela distribuição de Boltzmann. Uma mistura estatística é um estado de alta entropia, não sendo próprio para simular um q-bit em um modelo tradicional de CQ, cujos estados são caracterizados por serem estados quânticos puros. Esse problema é solucionado pela obtenção dos chamados estados pseudopuros, que se comportam, do ponto de vista operacional, como efetivamente puros [57, 58]. A preparação desses estados requer um procedimento que equalize as populações dos estados da base computacional, à exceção de um deles. O sistema então pode ser tratado como a combinação de duas partes: uma delas se constitui em uma distribuição estatística uniforme, sendo ela invariante pelas transformações unitárias que determinam a evolução do sistema; a outra, que será a única parte realmente alterada no processo, apresenta uma média de *ensemble* proporcional a um estado puro. Matematicamente, esses estados pseudopuros são descritos por operadores densidade com o seguinte formato:

$$\rho = \alpha \hat{1} + \beta |i\rangle\langle i|, \quad (2.39)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes,  $\hat{1}$  é o operador identidade, e  $|i\rangle\langle i|$  é o operador densidade que representa um estado puro. A figura 2.1 mostra um esquema representando as populações de um desses estados para um sistema de 2 q-bits.

Deve-se observar que os operadores densidade associados aos estados pseudopuros não possuem o mesmo conjunto de autovalores que o estado de equilíbrio e, portanto, não podem ser obtidos diretamente deste estado por uma simples evolução temporal, uma vez que as transformações unitárias não alteram o conjunto característico de autovalores de um operador. Na prática, os estados pseudopuros já foram concretizados através de diversos mecanismos, como a rotulagem lógica por um q-bit extra, ou através de uma média espacial, ou temporal, de vários experimentos [12, 15]. É importante destacar que, como decorrência dos procedimentos para obtenção dos estados pseudopuros, o sinal de RMN decai drasticamente com o aumento do número de q-bits representados por esses estados. Assim, pelos métodos desenvolvidos até o momento, a computação quântica por RMN fica limitada, em termos práticos, a sistemas com um número pequeno de q-bits.

As portas lógicas em RMN podem ser realizadas através da aplicação de pulsos seletivos de RF sobre o *ensemble* de spins nucleares. Um hamiltoniano de RF pode ser tratado

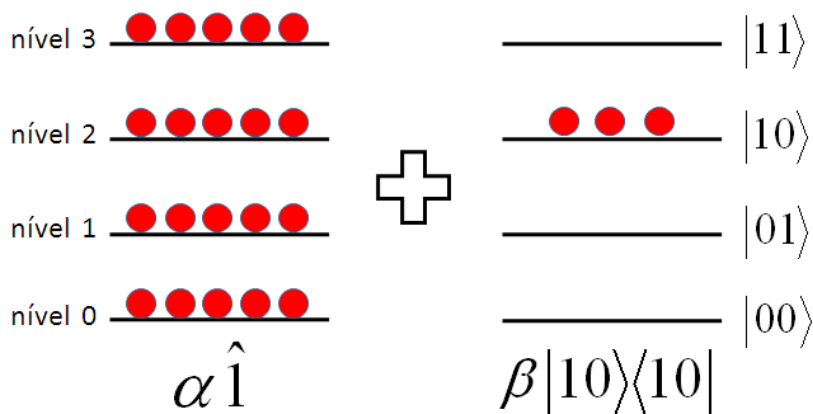


Figura 2.1: Diagrama de populações representando um estado pseudopuro de 2 q-bits.

como uma perturbação dependente do tempo; essa perturbação determina o operador evolução temporal do sistema, responsável por sua dinâmica. A liberdade de escolha dos parâmetros que caracterizam cada pulso — frequência, intensidade, duração, etc. — proporciona o controle sobre essa dinâmica, de modo que as portas lógicas podem ser implementadas por sequências específicas desses pulsos. A relativa facilidade em se manipular os estados quânticos é uma das principais características que faz da técnica de RMN uma candidata viável para a implementação de CQ.

A leitura dos dados de saída é realizada através da detecção de um sinal eletromagnético induzido em uma bobina de RF, possibilitando uma medida macroscópica das propriedades quânticas do sistema. Através da análise de Fourier do sinal induzido na bobina, obtém-se o respectivo espectro de frequências; cada espectro contém informação que permite determinar os termos de coerência de primeira ordem do respectivo operador densidade do *ensemble*. Embora as medidas de RMN só permitam obter diretamente as coerências de primeira ordem, todos os demais elementos da matriz densidade podem ser obtidos por experimentos adicionais, que se utilizam de pulsos que provocam uma rotação no espaço dos estados. Essas rotações transferem os termos de coerência para posições em que podem ser medidos, de forma que, com uma série de experimentos bem determinados, é possível obter todos os elementos do operador densidade, caracterizando completamente o estado quântico do sistema. Esse mecanismo de leitura da informação quântica é denominado tomografia de estado quântico.

Uma dificuldade fundamental em qualquer processo de computação quântica é a deco-

erência dos estados quânticos [3, 78–81]. A decoerência é uma evolução irreversível do sistema e que elimina as propriedades quânticas da informação. Um mecanismo de decoerência sempre presente resulta do acoplamento do sistema com o ambiente, havendo perda de informação nesse processo, o que transforma o estado do sistema original em um estado de alta entropia. Em RMN, os spins nucleares se acoplam aos demais graus de liberdade da rede térmica, perdendo energia nesse processo, e levando o sistema de volta ao equilíbrio térmico. Um segundo mecanismo de perda de coerência em RMN é originado por interações estocásticas internas ao sistema, não dependendo de sua interação com o ambiente. Por se tratar de um *ensemble*, as propriedades quânticas do sistema dependem da coerência de fase dos estados dos núcleos individuais; essa coerência é obtida inicialmente pela ação coerente do campo de RF, que se supõe uniforme sobre todo o *ensemble*. Após o término do pulso, cada núcleo tem sua evolução determinada pelos campos eletromagnéticos locais, derivados das flutuações térmicas do sistema. Devido à completa aleatoriedade dessas flutuações, os núcleos passam a evoluir de forma não-correlacionada, o que provoca uma perda da coerência da fase dos estados, um processo conhecido como atenuação de fase. Assim, com o decorrer do tempo, os termos de coerência do operador densidade que representa a média de *ensemble* tendem a zero, e as propriedades quânticas não podem mais ser observadas macroscopicamente. Em outros termos, o processo de decoerência provoca a degradação da informação quântica, sendo o principal responsável pelas características “clássicas” presentes nos fenômenos macroscópicos.

## Capítulo 3

# Ressonância magnética de núcleos quadrupolares

Núcleos com número quântico de spin maior do que  $1/2$  apresentam uma distribuição de carga elétrica não-esférica, possuindo um momento de quadrupolo elétrico não-nulo, e, por essa razão, são chamados de núcleos quadrupolares. Se o campo elétrico gerado pela vizinhança desse núcleo não for uniforme, haverá uma interação de origem eletrostática entre o momento de quadrupolo e o gradiente de campo elétrico (GCE), denominada interação de quadrupolo nuclear. Por outro lado, esses núcleos também apresentam um momento de dipolo magnético, e sua interação com um campo magnético determina a chamada interação Zeeman. Em ambos os casos, a energia potencial do sistema terá diferentes valores para diferentes orientações do núcleo, de forma que os níveis de energia dependem diretamente de suas componentes de momento angular. Como em qualquer sistema espectroscópico, o *ensemble* de núcleos quadrupolares pode interagir com o meio externo através do intercâmbio de fótons, que transferem tanto energia como momento angular entre eles. Essa interação pode ser estudada a partir de um modelo semiclássico, descrevendo a distribuição de fótons por meio de um campo eletromagnético clássico de radiofrequência (RF). Verifica-se que a absorção/emissão de RF pelos núcleos ocorre com intensidade significativa apenas nas chamadas condições de ressonância, em que as frequências de oscilação do campo de RF correspondem às frequências “naturais” do sistema, sendo estas determinadas pelas interações de equilíbrio, ou seja, pelas interações

quadrupolar e Zeeman. A técnica de RMN analisa essas condições macroscópicas de absorção/emissão [74–77], buscando uma interpretação microscópica do sistema. No caso típico, os sistemas são submetidos a um campo magnético estático intenso, de forma que a interação Zeeman é dominante. No entanto, a técnica de ressonância pode ser utilizada mesmo na ausência do campo magnético, com a interação quadrupolar sendo a única atuante. Esse caso particular é conhecido na literatura como Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) [38]. Apesar de algumas particularidades que proporcionam diferenças entre esses dois casos, eles podem ser tratados dentro de um mesmo arcabouço teórico, através, em cada caso, de uma adequada descrição de interação.

Este capítulo apresenta os fundamentos da técnica de Ressonância Magnética aplicada a núcleos quadrupolares. A seção 3.1 apresenta os princípios básicos para se entender o fenômeno da RMN/RQN. A seção 3.2 analisa, através da teoria de perturbação, alguns exemplos simples de sistemas quadrupolares. Com esses exemplos, pretende-se demonstrar as principais diferenças e semelhanças entre os casos em que ou a interação quadrupolar ou a Zeeman é dominante. Por fim, a seção 3.3 apresenta a descrição completa da dinâmica de um ensemble de núcleos quadrupolares através do formalismo do operador densidade. Mostra-se que, através da descrição de interação, o problema da evolução temporal do sistema pode ser resolvido utilizando-se uma teoria de hamiltoniano médio [54], calculado a partir da expansão de Magnus [55]. A descrição aqui proposta é de fácil implementação computacional, e, de fato, será utilizada para construção do programa de simulação numérica apresentado no próximo capítulo.

### 3.1 Fundamentos de RMN/RQN

Nesta seção serão apresentados os fundamentos da RMN/RQN. Inicialmente, considere um *ensemble* de núcleos quadrupolares submetidos a um campo magnético externo, em equilíbrio térmico com a rede, considerada um reservatório térmico de calor. Neste caso, os núcleos possuem uma energia potencial que é constituída de duas partes: a energia eletrostática devido à interação quadrupolar e a energia magnética devido à interação Zeeman (desconsiderando qualquer outro tipo de interação entre os núcleos). Em um

tratamento estatístico, verifica-se que os níveis de menor energia possuem um excesso de população em relação aos níveis de maior energia. Matematicamente, as probabilidades de ocupação dos níveis são dadas pela distribuição de Boltzmann:

$$P_B(E) = \frac{e^{-E/kT}}{Z}, \quad (3.1)$$

em que  $E$  é a energia do referente nível,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta do sistema e  $Z$  é a função de partição, responsável pela normalização da distribuição. Os valores de  $E$  são dados pelos autovalores do hamiltoniano de equilíbrio:

$$H_0 = H_Q + H_Z. \quad (3.2)$$

O hamiltoniano quadrupolar  $H_Q$  pode ser obtido através da expansão multipolar e da aplicação do teorema de Wigner-Eckart [73, 76, 82], resultando em

$$\begin{aligned} H_Q &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \vec{I}^\dagger \cdot V \cdot \vec{I} \\ &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (I_x \ I_y \ I_z) \cdot \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

em que  $Q$  é o momento de quadrupolo do núcleo,  $e$  é a carga do elétron,  $I$  é o número quântico de spin,  $\vec{I}$  é o operador adimensional de momento angular e  $V$  é o tensor GCE no sítio nuclear. Esse tensor é definido pelo potencial eletrostático clássico  $\Phi$  na posição do núcleo através da equação

$$V_{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \beta} \right)_0 \quad (3.4)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  são coordenadas em um sistema de eixos cartesianos. O tensor  $V$  é, por construção, real, simétrico e de traço nulo (considerando que a equação de Laplace seja satisfeita), podendo ser, portanto, determinado por cinco componentes independentes. A descrição se torna mais simples no sistema de eixos em que  $V$  é diagonal (SEP - sistema de eixos principais), em que somente duas componentes são necessárias, convencionalmente dadas pela intensidade  $eq = V_{ZZ}$  e pelo parâmetro de assimetria  $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ , sendo  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ . A partir das matrizes de Wigner, o tensor  $V$  pode ser reescrito em termos de um referencial qualquer fixo no Laboratório (LAB) através da

equação

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left( \frac{1}{2} (3I_z^2 - I(I+1)\hat{1}) V_{2,0} + \frac{\sqrt{6}}{4} ((I_z I_+ + I_+ I_z) V_{2,-1} - (I_z I_- + I_- I_z) V_{2,+1} + I_+^2 V_{2,-2} + I_-^2 V_{2,+2}) \right), \quad (3.5)$$

em que

$$V_{2,0} = \frac{eq}{2} \left( \frac{3 \cos^2 \beta_Q - 1}{2} + \frac{\eta \sin^2 \beta_Q (e^{2i\gamma_Q} + e^{-2i\gamma_Q})}{4} \right), \quad (3.6)$$

$$V_{2,\pm 1} = \frac{eq}{2} \left( \mp \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta_Q e^{\pm i\alpha_Q} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} \left( -\frac{1 \mp \cos \beta_Q}{2} \sin \beta_Q e^{\pm i(\alpha_Q \mp 2\gamma_Q)} + \frac{1 \pm \cos \beta_Q}{2} \sin \beta_Q e^{i(\pm \alpha_Q + 2\gamma_Q)} \right) \right) \quad (3.7)$$

e

$$V_{2,\pm 2} = \frac{eq}{2} \left( \sqrt{\frac{3}{8}} (\sin^2 \beta_Q) e^{\pm 2i\alpha_Q} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} \left( \frac{(1 \mp \cos \beta_Q)^2}{4} e^{\pm 2i(\alpha_Q \mp \gamma_Q)} + \frac{(1 \pm \cos \beta_Q)^2}{4} e^{2i(\pm \alpha_Q + \gamma_Q)} \right) \right), \quad (3.8)$$

sendo  $(\alpha_Q, \beta_Q$  and  $\gamma_Q)$  os correspondentes ângulos de Euler que relacionam o SEP ao LAB. A constante de acoplamento quadrupolar, que caracteriza a intensidade da interação, é definida por  $C_Q = e^2 q Q / \hbar$  (em unidade de frequência angular).

A interação Zeeman entre o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  de cada núcleo e o campo magnético estático  $\vec{B}_0$  é descrita pelo hamiltoniano

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0, \quad (3.9)$$

em que  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo. Em termos de um sistema de coordenadas cartesianas qualquer (LAB), esse operador pode ser escrito como

$$H_Z = -\hbar \omega_L (\sin \theta_Z \cos \phi_Z I_x + \sin \theta_Z \sin \phi_Z I_y + \cos \theta_Z I_z), \quad (3.10)$$

em que  $\omega_L = \gamma |\vec{B}_0|$  é a chamada frequência angular de Larmor, enquanto  $\theta_Z$  e  $\phi_Z$



são, respectivamente, os ângulos polar e azimutal na representação do campo  $\vec{B}_0$  em coordenadas esféricas.

Os dois hamiltonianos apresentados acima foram definidos buscando a maior generalidade possível, possuindo assim um grande número de parâmetros livres. A razão dessa abordagem é que, em cada caso, pode-se definir o referencial do Laboratório de acordo com a conveniência, permitindo que através dos mesmos procedimentos se resolvam todos os tipos de problemas envolvendo núcleos quadrupolares, não importando qual interação seja dominante (Zeeman ou quadrupolar).

O hamiltoniano da interação entre o campo magnético oscilante  $\vec{B}_{RF}$  e o momento de dipolo magnético do núcleo  $\vec{\mu}$  é dado por

$$H_{RF}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{RF}(t). \quad (3.11)$$

Um campo  $\vec{B}_{RF}$  linearmente polarizado em uma direção arbitrária pode ser descrito como

$$\vec{B}_{RF}(t) = \vec{B}_1 \cos(\omega_{RF}t - \varphi), \quad (3.12)$$

em que  $\vec{B}_1$ ,  $\omega_{RF}$  e  $\varphi$  são, respectivamente, a amplitude vetorial, a frequência angular e a fase de oscilação do campo. Esse campo pode ser escrito em termos do sistema de coordenadas do Laboratório como

$$\vec{B}_{RF}(t) = (\sin \theta_{RF} \cos \phi_{RF} \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_{RF} \sin \phi_{RF} \hat{\mathbf{y}} + \cos \theta_{RF} \hat{\mathbf{z}}) \left| \vec{B}_1 \right| \cos(\omega_{RF}t - \varphi), \quad (3.13)$$

em que  $\theta_{RF}$  and  $\phi_{RF}$  são, respectivamente, os ângulos polar e azimutal do campo  $\vec{B}_{RF}$  em relação aos eixos cartesianos.

Qualquer campo de RF, por mais geral que seja, pode ser descrito pela superposição dos campos linearmente polarizados descritos acima. Assim, o hamiltoniano dependente do tempo  $H_1$  é escrito como

$$H_1 = \sum_i H_{RF_i}, \quad (3.14)$$

em que

$$H_{RF_i}(t) = -\hbar\omega_{1_i} (\sin \theta_{RF_i} \cos \phi_{RF_i} I_x + \sin \theta_{RF_i} \sin \phi_{RF_i} I_y + \cos \theta_{RF_i} I_z) \cos(\omega_{RF_i} t - \varphi_i), \quad (3.15)$$

em que a constante  $\omega_1 = \gamma |\vec{B}_1|$  representa a amplitude em unidades de frequência angular.

O campo de RF é normalmente aplicado com um período de tempo bem determinado, ou seja, ele é aplicado na forma de pulsos. Um pulso de RF pode ter diversas formas, dependendo de como variam a amplitude, a fase e a frequência durante o tempo de aplicação. Um tipo de pulso muito útil por sua simplicidade é o retangular, cuja amplitude é constante durante todo o tempo do pulso. O efeito principal de um pulso de RF é excitar as transições de energia. Essa excitação é maximizada nas chamadas condições de ressonância, em que a frequência de oscilação do campo de RF é igual a uma frequência de transição. Um pulso real nunca é perfeitamente monocromático, ou seja, ele constitui-se de uma distribuição de frequências, centrada em  $\omega_{RF}$ . A largura dessa distribuição é inversamente proporcional à duração temporal do pulso. Portanto, um pulso com curta duração apresenta uma largura da distribuição de frequências relativamente grande, apresentando componentes que podem estar em ressonância com diversas transições simultaneamente. Pulsos com curta duração e alta intensidade são chamados de pulsos não-seletivos, pois excitam diversas transições coletivamente, não sendo capazes de distinguir entre elas [74, 77]. Um pulso de duração longa, por sua vez, possui uma banda de frequências estreita, sendo possível atuar em uma única transição selecionada, sendo, portanto, denominado de pulso seletivo. Esse tipo de seletividade é baseado em regras de seleção derivadas do princípio da conservação da energia e são aplicáveis tanto em RMN de alto campo como em RQN. Um outro mecanismo de seletividade (menos conhecido) se baseia em regras de seleção derivadas da conservação do momento angular. Como será visto adiante, devido às características próprias das interações quadrupolar e Zeeman, esse novo mecanismo de seletividade só é possível no contexto da RQN, não sendo aplicável nos casos em que a interação Zeeman é preponderante. Essa é uma das principais diferenças entre essas duas técnicas, e será amplamente explorada neste trabalho, especialmente para desenvolver os resultados do capítulo 5.

Ao se aplicar o campo de RF sobre o estado de equilíbrio, ele passa a dominar a dinâmica das transições, uma vez que sua intensidade é muito maior que a dos campos flutuantes responsáveis pelas transições térmicas. Na interação com o campo de RF, as probabilidades de absorção e de emissão são iguais. Por conseqüência, haverá um aumento da energia do sistema, já que, devido ao excesso de população dos estados de baixa energia, irão prevalecer as transições de absorção. Após um certo tempo, haverá inversão das populações, e então prevalecerá o processo de emissão de energia. Portanto, mantendo-se o campo aplicado, haverá um contínuo processo de transferência cíclica de energia entre o *ensemble* e o campo  $B_{RF}$ . Se o pulso for interrompido após um período de absorção (como ocorre na RMN/RQN pulsada), o sistema terá adquirido energia do campo, e estará em um estado final fora do equilíbrio térmico. Nesse estado, o sistema induz um sinal eletromagnético em uma bobina de detecção (normalmente é a mesma bobina de RF utilizada para excitação do sistema). Esse sinal, denominado decaimento da indução livre (FID), constitui-se de uma superposição de ondas de RF, cada uma delas associada a uma determinada transição. Usando o método da transformada de Fourier, o sinal pode ser representado no domínio das frequências, obtendo-se uma função com “picos” centrados nas diversas frequências de ressonância, representando, assim, o espectro de frequências característico do sistema. Informações como o número de “picos”, a separação entre eles e a intensidade relativa (área sob o pico) fornecem os requisitos para análise estrutural do material estudado.

### 3.2 Exemplos simples de ressonância magnética de núcleos quadrupolares

Esta seção analisa, através da teoria de perturbação, alguns exemplos de RMN/RQN. Com esses exemplos, será possível destacar as principais diferenças e semelhanças entre essas duas técnicas. Em particular, os exemplos tratarão de núcleos quadrupolares submetidos a um GCE com simetria axial. Inicialmente, será estudado o caso da RQN pura, ou seja, sem a interação magnética Zeeman. A seguir, analisa-se a influência de um pequeno campo magnético perturbativo nesse sistema. Por fim, é tratado o caso em que a interação Zeeman é muito maior do que a quadrupolar.

### 3.2.1 Interação quadrupolar pura

Para o caso em que a intensidade da interação quadrupolar é muito maior do que as demais, convém definir o sistema de eixos do laboratório coincidindo com o sistema de eixos principais dessa interação, de modo que o hamiltoniano da equação 3.5 assume uma forma mais simples:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( 3I_z^2 - I(I+1)\hat{1} + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right). \quad (3.16)$$

Considerando o caso em que o GCE apresenta simetria axial ( $\eta = 0$ ), os correspondentes elementos de matriz — na base que diagonaliza o operador  $I_z$  — são dados por

$$\langle m' | H_Q | m \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \delta_{mm'}, \quad (3.17)$$

em que  $m$  e  $m'$  são os números quânticos magnéticos que indexam os auto-estados, e o delta de Kronecker  $\delta$  é definido por

$$\delta_{mm'} = \begin{cases} 0 & m \neq m'; \\ 1 & m = m'. \end{cases} \quad (3.18)$$

Os autovalores desse hamiltoniano, associados aos respectivos auto-estados  $|m\rangle$ , podem ser escritos como

$$E_m = \hbar \frac{\omega_Q}{6} (3m^2 - I(I+1)), \quad (3.19)$$

em que a constante  $\omega_Q$  possui unidade de frequência angular e é dada por

$$\omega_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}. \quad (3.20)$$

Todos os valores de energia dados pela equação 3.19 — exceto para  $m = 0$  — apresentam uma dupla degenerescência, com os estados  $|\pm m\rangle$  tendo a mesma energia. A frequência angular de transição entre o estado inicial  $|i\rangle$  e o estado final  $|f\rangle$  é definida como

$$\omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (3.21)$$

Esta definição faz distinção entre o sentido da transição: o sinal algébrico determina se ocorre aumento ou diminuição da energia. Além disso, como os níveis são duplamente degenerados, para cada valor de  $\omega_{if}$ , há duas possíveis transições: uma com aumento, outra com diminuição, do número quântico magnético  $m$ . Portanto, entre os pares de níveis degenerados adjacentes, pode-se determinar quatro tipos de transição de quantum simples, mostradas na figura 3.1, e cujas frequências angulares são dadas pelas equações:

$$\pm\omega_m^+ = \pm\omega_m^- = \pm\frac{\omega_Q}{2} (2|m| + 1). \quad (3.22)$$

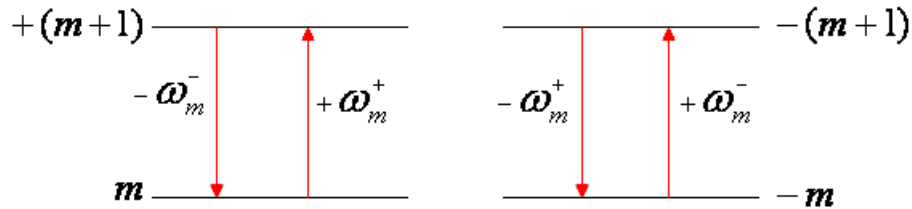


Figura 3.1: Transições de quantum simples entre dois pares de níveis degenerados. Na indexação desses níveis,  $m$  é considerado positivo.

Essas transições podem ser estimuladas externamente pela aplicação de um campo magnético perturbativo dependente do tempo:

$$\vec{B}(t) = B_x(t)\hat{x} + B_y(t)\hat{y} + B_z(t)\hat{z}. \quad (3.23)$$

A interação entre esse campo e o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  do núcleo determina uma dinâmica cujo efeito é excitar as transições entre os estados estacionários desse sistema. O hamiltoniano dessa interação é dado por

$$H(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) \quad (3.24)$$

$$= -\hbar\gamma (B_x(t)I_x + B_y(t)I_y + B_z(t)I_z) \quad (3.25)$$

$$= -\frac{\hbar\gamma}{2} ((B_x(t) - iB_y(t)) I_+ + (B_x(t) + iB_y(t)) I_- + 2B_z(t)I_z), \quad (3.26)$$

em que  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo, definido por  $\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$ . A última expressão na igualdade acima foi expressa em termos proporcionais aos operadores  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ , que são os operadores de transição de momento angular. Em uma teoria perturbativa de

primeira ordem, as transições excitadas são de quantum simples ( $\Delta m = \pm 1$ ). Usando-se aproximações de ordem superior, as transições de mais de um quantum também podem ser descritas [61], porém estas não serão tratadas na discussão abaixo.

As frequências das transições quadrupolares estão tipicamente na faixa de RF, de forma que o campo magnético oscilante de uma onda de RF é normalmente utilizado como perturbação. Para o caso em que  $\vec{B}_{RF}$  é linearmente polarizado na direção  $\mathbf{x}$ , suas componentes valem

$$B_x(t) = B_1 \cos \omega_{RF} t; \quad B_y(t) = B_z(t) = 0; \quad (3.27)$$

a amplitude de oscilação  $B_1$  é considerada constante, e a frequência angular  $\omega_{RF}$  é positivo definida. Substituindo essas componentes em (3.26), obtém-se

$$H_{RF}(t) = -\frac{\hbar\gamma B_1}{4} (e^{i\omega_{RF}t} I_+ + e^{-i\omega_{RF}t} I_+ + e^{i\omega_{RF}t} I_- + e^{-i\omega_{RF}t} I_-), \quad (3.28)$$

em que a função **cos** foi escrita em termos de exponenciais. De acordo com a teoria de perturbação dependente do tempo [61], as probabilidades de transição provocadas pelos dois termos proporcionais a  $e^{-i\omega_{RF}t}$  só são apreciáveis na chamada condição de ressonância, ou seja, quando

$$\omega_{RF} - \omega_{if} \approx 0 \quad \text{ou} \quad E_{\pm(m+1)} \approx E_{\pm m} + \hbar\omega_{RF}. \quad (3.29)$$

Nestas transições, a energia é transferida do campo de RF para o núcleo. Para os outros dois termos — proporcionais a  $e^{i\omega_{RF}t}$  —, a condição de ressonância ocorre para

$$\omega_{RF} + \omega_{if} \approx 0 \quad \text{ou} \quad E_{\pm(m+1)} \approx E_{\pm m} - \hbar\omega_{RF}. \quad (3.30)$$

Neste caso, a energia é transferida do núcleo para o campo de RF. Desse modo, verifica-se que o campo magnético linearmente polarizado pode provocar os quatro tipos de transição representados na figura 3.1.

Para o caso em que  $\vec{B}_{RF}$  é circularmente polarizado no plano xy, suas componentes

cartesianas podem ser escritas como

$$B_x(t) = B_1 \cos \omega_{RF} t; \quad B_y(t) = \pm B_1 \sin \omega_{RF} t; \quad B_z(t) = 0; \quad (3.31)$$

os dois sinais da componente  $B_y$  se referem aos dois possíveis sentidos da polarização circular nesse plano. De acordo com a equação 3.26, os respectivos hamiltonianos de RF são

$$H_{RF}^+(t) = -\frac{\hbar\gamma B_1}{2} (e^{-i\omega_{RF}t} I_+ + e^{i\omega_{RF}t} I_-) \quad (3.32)$$

e

$$H_{RF}^-(t) = -\frac{\hbar\gamma B_1}{2} (e^{i\omega_{RF}t} I_+ + e^{-i\omega_{RF}t} I_-). \quad (3.33)$$

Pelas condições de ressonância discutidas acima, conclui-se que o operador  $H_{RF}^+$  somente estimula transições em que ambos, a energia  $E$  e o número magnético  $m$ , aumentam, ou ambos diminuem. Em outros termos, ele só atua sobre as transições mostradas no lado esquerdo da figura 3.1. Já o operador  $H_{RF}^-$  provoca transições em que, quando  $E$  aumenta,  $m$  diminui, ou vice-versa. Isto é: ele atua somente nas transições mostradas no lado direito da figura 3.1. No caso em que  $\vec{B}_{RF}$  é elipticamente polarizado, ocorre os quatro tipos de transição, porém com probabilidades diferentes para as transições com diferentes sinais algébricos de  $\Delta m$ .

Em todos os casos discutidos a probabilidade de transição com emissão de energia é igual à de absorção; em virtude disso, de agora em diante, para simplificar a notação, não será mais feita a distinção entre os seus sinais, referindo-se sempre ao valor positivo para representar os dois tipos de transição. Para excitar duas transições simultaneamente, é necessário um pulso não-seletivo com intensidade  $\omega_1$  muito maior do que a separação entre as frequências de transição  $\Delta\omega = |\omega_m - \omega_{m'}|$ . Os valores normalmente encontrados para  $\Delta\omega$  são da ordem de  $10^3 - 10^6$  rad/s, o que está muito acima dos valores de intensidade  $\omega_1$  obtidos em laboratório. Dessa forma, cada experimento só poderá determinar as frequências do par de níveis degenerados adjacentes; como  $\omega_m^+ = \omega_m^-$ , as linhas espectrais dessas transições se superpõem, e o espectro do sistema terá uma única linha, cuja intensidade depende da duração do pulso e do estado de polarização do campo  $\vec{B}_{RF}$  aplicado. A intensidade máxima da linha espectral tem seu valor máximo para um campo linearmente polarizado — que excita igualmente as duas transições —

e seu valor mínimo para um campo circularmente polarizado — que excita apenas uma delas. Para o caso de campo elipticamente polarizado, esta intensidade máxima tem um valor intermediário entre os dois anteriores. A separação dessas linhas superpostas pode ser realizada pela aplicação de um campo magnético estático sobre o sistema, como será analisado na próxima seção.

### 3.2.2 Perturbação Zeeman

A presença de um pequeno campo magnético externo sobre o sistema quadrupolar descrito na seção anterior altera os respectivos autovalores e autovetores de energia, levantando a degenerescência dos níveis. A interação Zeeman entre o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  de cada núcleo e o campo externo  $\vec{B}_0$  é descrita pelo hamiltoniano

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{B}_0. \quad (3.34)$$

Em um sistema de coordenadas cartesianas, esse operador pode ser escrito como

$$H_Z = -\hbar\omega_L(\sin\theta\cos\phi I_x + \sin\theta\sin\phi I_y + \cos\theta I_z), \quad (3.35)$$

em que  $\omega_L = \gamma|\vec{B}_0|$  é a chamada frequência angular de Larmor do núcleo, enquanto  $\theta$  e  $\phi$  são, respectivamente, os ângulos polar e azimutal na representação do campo  $\vec{B}_0$  em coordenadas esféricas.

O problema que será tratado agora é a obtenção de uma expressão analítica para os autovalores e autovetores de um sistema quadrupolar com simetria axial, perturbado por uma pequena interação Zeeman ( $\hbar|\omega_L| \ll |e^2qQ|$ ). O eixo-z será definido pelo eixo de simetria do GCE, de modo que o ângulo  $\theta$  na equação 3.35 corresponda ao ângulo entre o campo magnético externo e o eixo de simetria. O hamiltoniano total,

$$H_0 = H_Q + H_Z, \quad (3.36)$$

apresenta elementos de matriz — na base de auto-estados da componente-z de momento



angular — dados por

$$\langle m' | H_0 | m \rangle = \hbar \left( \frac{\omega_Q}{6} (3m^2 - I(I+1)) - m\omega_L \cos\theta \right) \delta_{m'm} + \frac{\hbar\omega_L \sin\theta}{2} \left( e^{-i\phi} \sqrt{(I-m)(I+m+1)} \delta_{m'm+1} + e^{i\phi} \sqrt{(I+m)(I-m+1)} \delta_{m'm-1} \right) \quad (3.37)$$

Para simplificar a obtenção dos resultados analíticos, usa-se um hamiltoniano aproximado, onde são ignorados os elementos fora da diagonal que são significativamente pequenos comparados às respectivas diferenças entre os termos diagonais, ou seja, são descartados os elementos que satisfazem a seguinte inequação:

$$|\langle m \pm 1 | H_0 | m \rangle| \ll |\langle m \pm 1 | H_0 | m \pm 1 \rangle - \langle m | H_0 | m \rangle|. \quad (3.38)$$

Usando a equação 3.37, a desigualdade acima pode ser escrita como

$$\left| \frac{\sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)}}{2} \hbar\omega_L \sin\theta \right| \ll \left| \hbar\frac{\omega_Q}{2} (1 \pm 2m) \mp \hbar\omega_L \cos\theta \right|. \quad (3.39)$$

Observa-se que, para  $m \neq \pm 1/2$ , o segundo membro em (3.39) é da ordem da constante de acoplamento quadrupolar ( $\hbar\omega_Q$ ), enquanto o primeiro membro é da ordem da constante de acoplamento Zeeman ( $\hbar\omega_L$ ), e portanto a desigualdade é obedecida. Já para  $m = \pm 1/2$ , os dois membros possuem mesma ordem, o que não possibilita o descarte dos respectivos elementos de matriz. Desse modo, os únicos elementos fora da diagonal principal que serão considerados são  $\langle -1/2 | H_0 | 1/2 \rangle$  e  $\langle 1/2 | H_0 | -1/2 \rangle$ , ao passo que todos os termos diagonais são mantidos. Em uma aproximação de primeira ordem, os autovalores e autovetores de  $H_0$  podem ser obtidos da solução exata desse problema modificado. Verifica-se que, para núcleos de spin inteiro, só restam os elementos diagonais, e, por conseguinte, os autovetores perturbados são os mesmos que os originais, obtidos para o sistema sem a perturbação Zeeman (estes, devido à simetria axial, são os próprios auto-estados de momento angular  $|m\rangle$ ). Para o caso de spin semi-inteiro, o mesmo fato ocorre para os estados originais com  $|m| > 1/2$ . Os respectivos autovalores desses estados são modificados apenas pela influência da componente do campo

magnético paralela ao eixo de simetria, sendo dados pela expressão

$$E_{\pm m} = \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3m^2 - I(I+1)) \mp m\hbar\omega_L \cos \theta \quad (|m| > 1/2). \quad (3.40)$$

Como consequência do desdobramento dos níveis de energia devido à presença do campo magnético, as transições com diferentes valores de  $\Delta m$  são distinguíveis. Para  $m \neq \pm 1/2$ , as correspondentes frequências angulares são dadas por

$$\omega_m^\pm = \frac{\omega_Q}{2} (2|m| + 1) \mp \omega_L \cos \theta. \quad (3.41)$$

Essas transições são simétricas em relação à frequência de transição quadrupolar pura — dada pela equação 3.22 — e estão separadas uma da outra por  $\Delta\omega_m = 2\omega_L \cos \theta$ . Essa separação será máxima quando o campo for paralelo ao eixo de simetria, e nula quando for perpendicular a ele.

Os auto-estados originais  $|\pm 1/2\rangle$ , por sua vez, são alterados pela interação magnética, devido à presença dos termos não diagonais entre eles. Os novos auto-estados de energia são representados pela superposição dos estados originais, ao passo que os correspondentes autovalores dependem, agora, também da componente ortogonal do campo magnético em relação ao eixo de simetria [38]. Esses autovalores e auto-estados podem ser calculados através da diagonalização do seguinte operador reduzido

$$H_0^{(r)} = \frac{\hbar\omega_Q (3/4 - I(I+1))}{6} \hat{1} + \frac{\hbar\omega_L}{2} \begin{pmatrix} -\cos \theta & e^{-i\phi}(I+1/2)\text{sen } \theta \\ e^{i\phi}(I+1/2)\text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (3.42)$$

obtendo-se:

$$E_\pm = \frac{\hbar\omega_Q (3/4 - I(I+1))}{6} \mp \frac{f}{2} \hbar\omega_L |\cos \theta| \quad (|m| = 1/2), \quad (3.43)$$

em que

$$f = \sqrt{1 + (I+1/2)^2 \text{tg}^2 \theta}, \quad (3.44)$$

e

$$|+\rangle = \sqrt{\frac{f+1}{2f}} |1/2\rangle + e^{i\phi} \sqrt{\frac{f-1}{2f}} |-1/2\rangle; \quad (3.45)$$

$$|-\rangle = -\sqrt{\frac{f-1}{2f}} |1/2\rangle + e^{-i\phi} \sqrt{\frac{f+1}{2f}} |-1/2\rangle. \quad (3.46)$$

Em conformidade com a regra de seleção  $|\Delta m| = 1$ , há quatro possíveis transições entre esses dois auto-estados e os auto-estados  $|\pm 3/2\rangle$ ; as frequências angulares dessas transições são dadas por

$$\omega_{\alpha}^{\pm} = \omega_Q \mp \left( \frac{3\cos\theta - f|\cos\theta|}{2} \right) \omega_L; \quad (3.47)$$

$$\omega_{\beta}^{\pm} = \omega_Q \mp \left( \frac{3\cos\theta + f|\cos\theta|}{2} \right) \omega_L. \quad (3.48)$$

Outra transição de quantum simples possível ocorre entre os dois estados de mais baixa energia ( $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ ); a respectiva frequência dessa transição vale

$$\omega_{\gamma} = f\hbar\omega_L |\cos\theta|. \quad (3.49)$$

Essa frequência é da ordem de  $\omega_L$ , sendo muito menor do que as demais frequências tratadas neste capítulo, e não será discutida em detalhe. O diagrama dos níveis de energia e as correspondentes transições para um sistema de spin semi-inteiro está mostrado na figura 3.2.

A probabilidade por unidade de tempo de que um campo magnético  $\vec{B}_{RF}$  induza uma transição é diferente para os casos  $\alpha$  e  $\beta$ . De acordo com a regra de ouro de Fermi [61], essas probabilidades são dadas por:

$$P_{\alpha}^{\pm} \propto K^{\pm} |\langle \pm 3/2 | I_{\pm} | \pm \rangle|^2 \sin^2 \theta_{RF} = K^{\pm} \left( I - \frac{1}{2} \right) \left( I + \frac{3}{2} \right) \frac{f+1}{2f} \sin^2 \theta_{RF}; \quad (3.50)$$

$$P_{\beta}^{\pm} \propto K^{\pm} |\langle \pm 3/2 | I_{\pm} | \mp \rangle|^2 \sin^2 \theta_{RF} = K^{\pm} \left( I - \frac{1}{2} \right) \left( I + \frac{3}{2} \right) \frac{f-1}{2f} \sin^2 \theta_{RF}; \quad (3.51)$$

em que  $I$  é o número quântico de spin,  $\theta_{RF}$  é o ângulo entre  $\vec{B}_{RF}$  e o eixo de simetria do GCE,  $f$  é dado pela equação 3.44 e marca a dependência em  $\theta$  dessas probabilidades, e  $K^{\pm}$  são coeficientes constantes que dependem do estado de polarização de  $\vec{B}_{RF}$ . Para polarização linear, pode-se fazer  $K^+ = K^- = 1$ . Para polarização circular, têm-se  $K^+ = 1$  e  $K^- = 0$ , ou  $K^+ = 0$  e  $K^- = 1$ , conforme o sentido desta polarização. Para

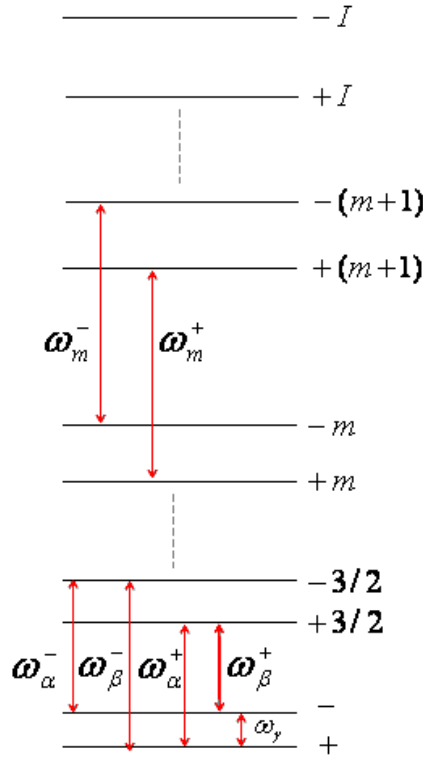


Figura 3.2: Diagrama de níveis e transições de quantum simples para núcleo de spin semi-inteiro [38].

polarização elíptica, esses dois parâmetros são não-nulos, porém diferentes um do outro. As razões entre essas probalidades são dadas por

$$\frac{P_{\beta}^{\pm}}{P_{\alpha}^{\pm}} = K^{\pm} \frac{f-1}{f+1}, \quad (3.52)$$

para qualquer valor de  $I$ . Para  $\theta = 0$ ,  $f = 1$ , e, portanto, as transições  $\beta^{\pm}$  são nulas, independentemente dos estados de polarização do campo magnético. Isto ocorre porque, neste caso, os auto-estados dados por (3.45-3.46) são os próprios auto-estados originais ( $|1/2\rangle$  e  $|-1/2\rangle$ ), e a regra de seleção de quantum simples  $|\Delta m| = 1$  proíbe estas transições. Para  $\theta = \pi/2$ ,  $f \rightarrow \infty$ , e as razões acima resultam em  $K^{\pm}$ .

As frequências das transições  $\alpha^{+}$  e  $\alpha^{-}$ , bem como das transições  $\beta^{+}$  e  $\beta^{-}$ , são simétricas em relação à frequência de transição quadrupolar  $\omega_{1/2}$  ( obtida fazendo-se  $m = 1/2$  na equação 3.22). As separações entre as linhas espectrais destes dois pares são dadas por

$$\Delta\omega_{\alpha} = |\omega_{\alpha^{-}} - \omega_{\alpha^{+}}| = |3\cos\theta - f|\cos\theta| | \omega_L; \quad (3.53)$$

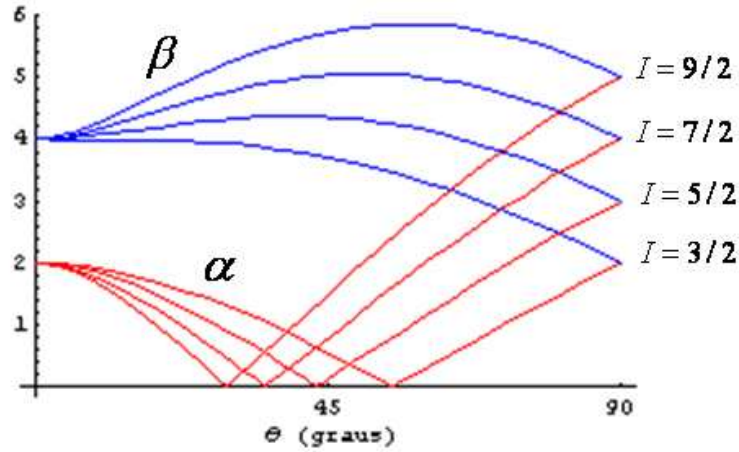


Figura 3.3: Separação  $\Delta\omega_\alpha$  e  $\Delta\omega_\beta$  em função do ângulo  $\theta$  para diversos valores de  $I$  semi-inteiro. Observa-se que, para qualquer valor de  $I$ , tem-se  $\Delta\omega_\alpha = \Delta\omega_\beta$  para  $\theta = 90^\circ$ . A escala das frequências está em unidades de  $\omega_L$ .

$$\Delta\omega_\beta = |\omega_{\beta^-} - \omega_{\beta^+}| = |3\cos\theta + f| \cos\theta | \omega_L. \quad (3.54)$$

O gráfico apresentando  $\Delta\omega_\alpha$  e  $\Delta\omega_\beta$  em função de  $\theta$ , para diversos valores de spin semi-inteiro, é mostrado na figura 3.3.

Todas essas quatro transições podem ser excitadas simultaneamente por um pulso não-seletivo (em que a intensidade  $\omega_1$  é muito maior do que as separações  $\Delta\omega_\alpha$  e  $\Delta\omega_\beta$ ). Assim, o espectro típico desse sistema é caracterizado por quatro linhas, formando dois pares, ambos com linhas simétricas em relação à frequência quadrupolar pura  $\omega_{1/2}$ . Um desses pares é formado pelas linhas internas  $\alpha^\pm$ ; o outro pelas linhas externas  $\beta^\pm$ . No caso em que o campo de RF apresenta polarização linear, todas as linhas são excitadas, com as intensidades das linhas de um mesmo par sendo iguais. No caso em que a polarização da RF é circular, somente uma transição de cada par é excitada. Quando a polarização da RF for elíptica, todas as transições são excitadas, porém com intensidades diferentes. Exemplos desses espectros para spin  $3/2$  são mostrados na figura 3.4.

Para  $\theta = 0$ ,  $\Delta\omega_\alpha = 2\omega_L$ , independentemente do valor de  $I$ . Por sua vez,  $\Delta\omega_\beta = 4\omega_L$ ; porém, neste último caso, as probabilidades destas transições são nulas, conforme discutido acima. Assim, o espectro característico desse sistema físico possui duas linhas:  $\alpha^+$  e  $\alpha^-$ , como mostrado na figura 3.5, para spin  $3/2$ .

Para  $\theta = 90^\circ$ , a separação  $\Delta\omega_\alpha$  é igual à separação  $\Delta\omega_\beta$ , para qualquer valor de  $I$  semi-inteiro. Isto ocorre pois os níveis  $\pm 3/2$  — dados pela equação 3.40 — coincidem. Logo,

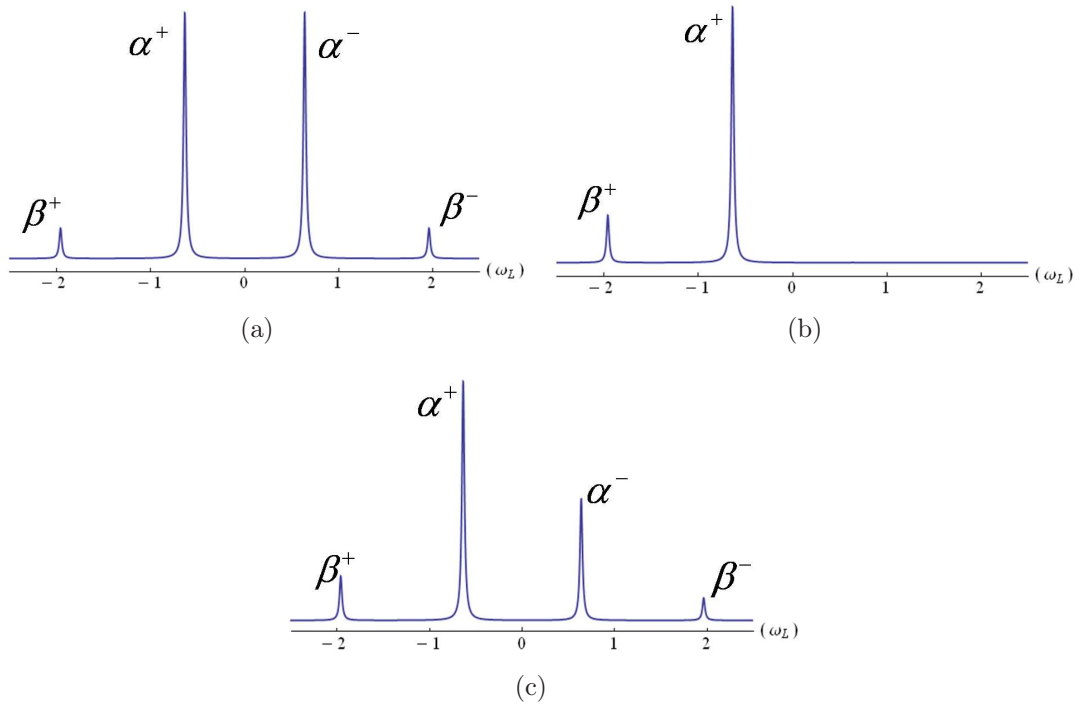


Figura 3.4: Espectros de RQN com perturbação Zeeman ( $\text{spin} = 3/2$ ) obtidos por simulação numérica. O ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético é  $\theta = 30^\circ$ . Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear, (b) circular e (c) elíptica.

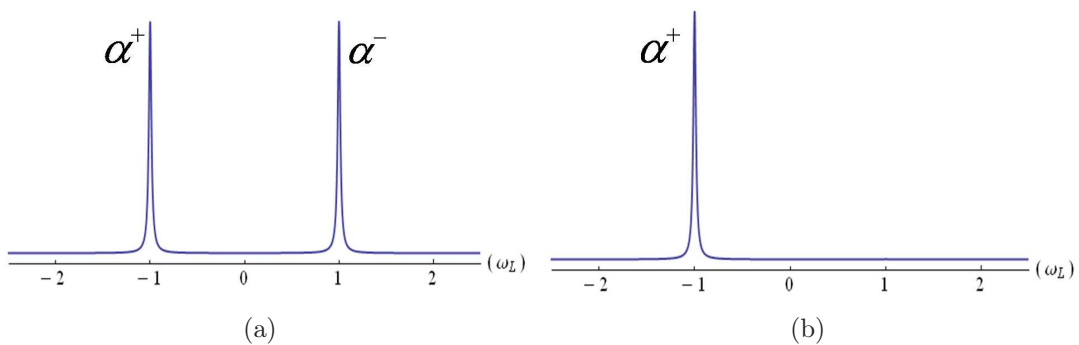


Figura 3.5: Espectros de RQN com perturbação Zeeman ( $\text{spin} = 3/2$ ) obtidos por simulação numérica. O eixo de simetria do GCE é paralelo ao campo magnético ( $\theta = 0$ ). Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular.

as linhas espectrais  $\alpha^+$  e  $\beta^-$ , como também as linhas  $\alpha^-$  e  $\beta^+$ , são superpostas, de modo que o espectro desse sistema apresenta apenas duas linhas. A separação entre elas é dada por:

$$\Delta\alpha = \Delta\beta = (I + 1/2)\omega_L. \quad (3.55)$$

Neste caso, todas as transições têm probabilidades iguais, a menos dos coeficientes  $K_{\alpha, \beta}^{\pm}$ . Portanto o espectro sempre terá duas linhas com mesma intensidade, apenas variando o valor desta conforme o estado de polarização de  $\vec{B}_{RF}$ . Para polarização linear, o valor da intensidade é o dobro daquela obtida com polarização circular. Para o caso elíptico, a intensidade possui um valor intermediário entre eles. Os espectros para spin  $3/2$  estão mostrados na figura 3.6.

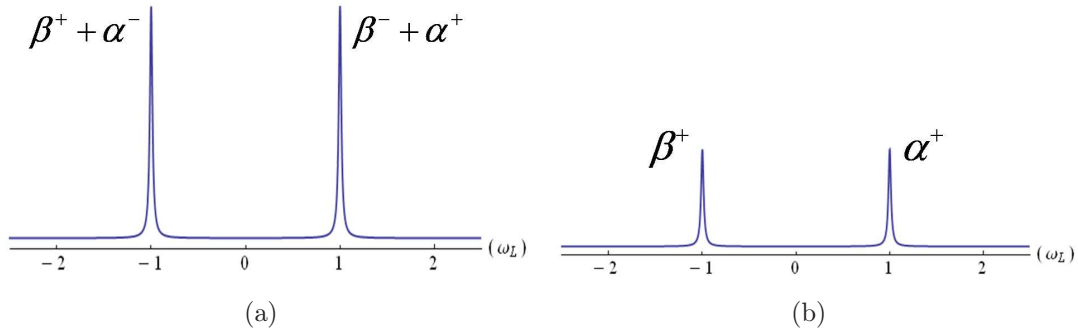


Figura 3.6: Espectros de RQN com perturbação Zeeman (spin =  $3/2$ ) obtidos por simulação numérica. O eixo de simetria do GCE é perpendicular ao campo magnético ( $\theta = 90^\circ$ ). Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular.

Para  $\theta = \text{tg}^{-1}(2\sqrt{2}/(I + 1/2))$ ,  $f$  vale 3, e logo  $\Delta\omega_\alpha$  se anula. Isso decorre do fato de as separações entre os níveis  $\pm 3/2$  e entre os níveis  $\pm$  serem idênticas, e, portanto,  $\omega_\alpha^+ = \omega_\alpha^-$ . A superposição dessas linhas acarreta um espectro com uma intensa linha central. Para  $I = 3/2$ ,  $\theta = \text{tg}^{-1}\sqrt{2} \approx 54,7^\circ$ ; o correspondente espectro é mostrado na figura 3.7.

Todos os resultados obtidos no contexto da RQN mostram a importância do estado de polarização do pulso de RF. Pulsos circularmente polarizados com sentidos opostos atuam diferentemente no sistema e podem ser utilizados para diferenciar transições com mesmo valor de energia, funcionando, portanto, de forma seletiva. Esse modo de selecionar as transições não ocorre na RMN de alto campo, como será discutido a seguir.

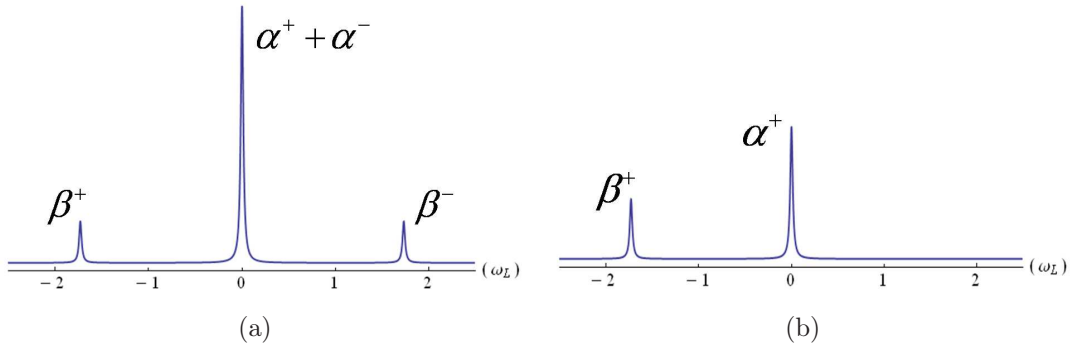


Figura 3.7: Espectros de RQN com perturbação Zeeman obtidos por simulação numérica. O ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético é  $\theta = 54,7^\circ$ . Os pulsos de RF apresentam polarizações (a) linear e (b) circular.

### 3.2.3 RMN de alto campo

Na última seção, a interação Zeeman foi tratada como uma perturbação à interação quadrupolar elétrica; agora, os papéis serão invertidos, isto é, será analisado o caso em que há um intenso campo magnético aplicado sobre o sistema, de forma que a interação quadrupolar pode ser tratada como uma pequena perturbação. Esse é o caso mais tradicional de RMN de núcleos quadrupolares, amplamente analisado na literatura, de modo que esta seção será apenas uma descrição breve do fenômeno. Para efeito de simplicidade — e para melhor comparação com as seções anteriores — considere a interação quadrupolar com simetria axial. Por conveniência, o sistema de eixos do laboratório deve coincidir agora com o sistema de eixos principais da interação Zeeman; o respectivo hamiltoniano Zeeman pode ser obtido fazendo-se  $\theta = 0$  na equação 3.35. O hamiltoniano quadrupolar pode ser descrito nesse sistema de eixos fazendo-se  $\alpha_Q = \phi_Q = 0$  e  $\beta_Q = \theta$ , em que  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético. Em uma aproximação de primeira ordem, todos os termos não-diagonais do hamiltoniano total podem ser descartados, uma vez que sua ordem de grandeza ( $\hbar\omega_Q$ ) é muito menor do que a da diferença entre os termos diagonais ( $\hbar\omega_L$ ). Nessa aproximação, o hamiltoniano total é dado por

$$H_0 = -\hbar\omega_L I_z + \hbar\frac{\omega_Q}{6} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) (3I_z^2 - I(I+1)\hat{1}). \quad (3.56)$$



Os correspondentes autovalores de energia são dados por

$$E_m = -m\hbar\omega_L + \hbar\frac{\omega'_Q}{6} (3m^2 - I(I+1)), \quad (3.57)$$

em que

$$\omega'_Q = \omega_Q \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (3.58)$$

Existem  $2I$  transições de quantum simples possíveis:

$$m \longleftrightarrow m - 1, \quad m = I, I - 1, \dots, -I + 1, \quad (3.59)$$

com frequências angulares  $\omega_m$  dadas por

$$\omega_m = \omega_L - \left( \frac{2m - 1}{2} \right) \omega'_Q. \quad (3.60)$$

A figura 3.8 mostra o diagrama de energia para um sistema de spin  $3/2$  e o correspondente espectro.

Um fato importante, que caracteriza uma diferença fundamental da RMN de alto campo em relação à RQN, é que as posições dos níveis de energia em RMN estão sempre ordenadas pelo número quântico magnético  $m$  (para  $\omega_L > 0$ ,  $E$  diminui com o aumento de  $m$ ). Disso decorre que não há transições em que ambos, a energia  $E$  e o número quântico magnético  $m$ , aumentem, ou ambos diminuam. Como consequência, as condições de ressonância são satisfeitas apenas para um dos dois possíveis sentidos da polarização em torno do eixo-z. Portanto, a polarização do pulso não pode ser usada como critério de seletividade nas transições da RMN de alto campo, como ocorre na RQN. Uma outra diferença entre essas técnicas diz respeito às características do sinal eletromagnético que é medido experimentalmente. Na RMN de alto campo, a configuração dos níveis determina que o sinal gerado é sempre circularmente polarizado em um mesmo sentido, ao passo que na RQN, ele pode apresentar qualquer estado de polarização, dependendo das condições de excitação.

Os resultados analíticos obtidos até agora são consequentes de métodos perturbativos, em que, dentre as interações quadrupolar e Zeeman, uma era a principal e a outra, uma perturbação. Esses resultados não se aplicam aos casos em que essas duas interações

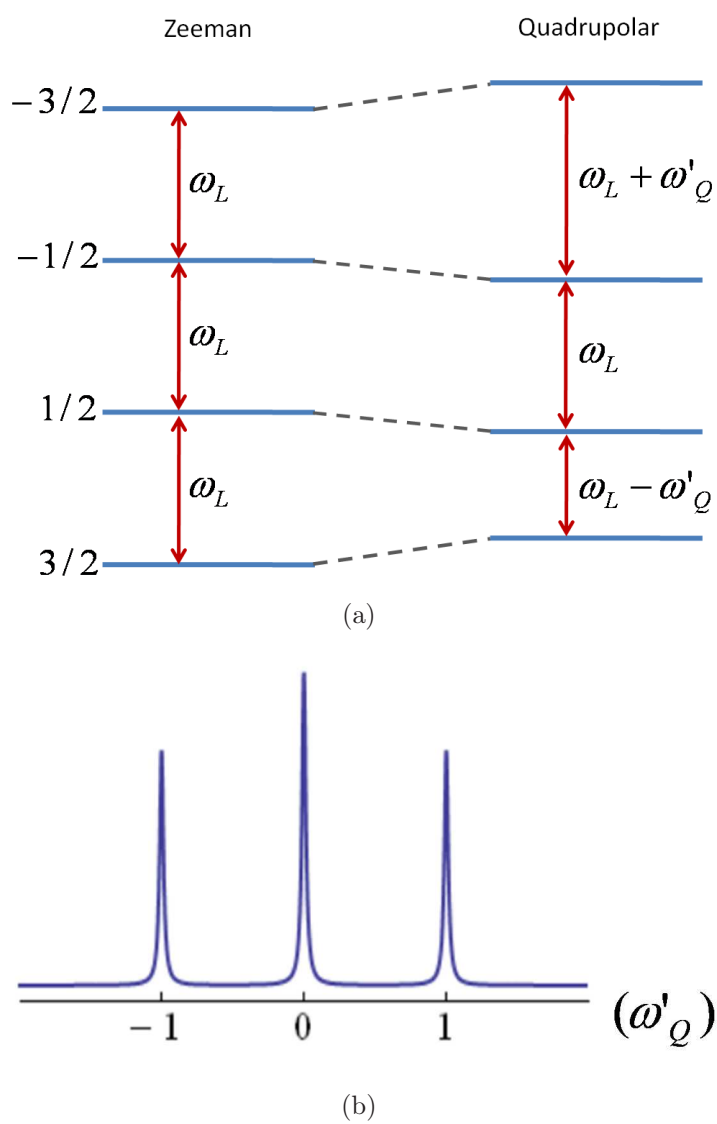


Figura 3.8: (a) Diagrama com os níveis de energia para um sistema de spin  $3/2$ . À esquerda, o efeito da interação Zeeman pura; à direita, o desdobramento devido à interação quadrupolar (em uma aproximação de primeira ordem). (b) Espectro típico de RMN para os níveis de energia dados em (a).

sejam comparáveis em magnitude; no entanto, para o caso geral, pode-se efetuar um cálculo numérico direto, que pode ser facilmente realizado a partir do programa computacional desenvolvido para este trabalho, e que será apresentado em detalhe no próximo capítulo.

### 3.3 Formalismo do operador densidade aplicado à RMN

Esta seção apresenta um roteiro básico para se estudar o fenômeno da RQN através do formalismo do operador densidade. O estado de equilíbrio do *ensemble* dos núcleos quadrupolares é dado pela equação

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-H_0/kT}}{Z}, \quad (3.61)$$

em que  $H_0$  é o hamiltoniano de equilíbrio,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $Z$  é a função de partição do sistema. Na aproximação de altas temperaturas, em que os autovalores de  $H_0$  são muito menores do que o produto  $kT$ , expande-se o operador exponencial em série de potências e retêm-se os termos até primeira ordem, ou seja:

$$\rho_{eq} \approx \frac{1}{4} \left( \hat{1} - \frac{H_0}{kT} \right) = \frac{1}{4} \hat{1} + \Delta\rho_{eq}, \quad (3.62)$$

em que define-se o chamado operador desvio  $\Delta\rho_{eq}$ , no equilíbrio. O operador identidade  $\hat{1}$  é invariante sob transformações unitárias e, portanto, toda a dinâmica do sistema pode ser representada pela evolução do operador desvio.

A dinâmica do sistema pode ser descrita pela atuação do operador evolução temporal  $U$  sobre o operador desvio, conforme a equação

$$\Delta\rho(t) = U(t)\Delta\rho(0)U^\dagger(t), \quad (3.63)$$

sendo  $U$  determinado através da equação

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H(t)U(t). \quad (3.64)$$

O hamiltoniano total  $H$  é obtido da soma do hamiltoniano do sistema de equilíbrio (quadrupolar + Zeeman) com o hamiltoniano de RF (ignorando os efeitos de relaxação e outras interações de spin nuclear), isto é:

$$H(t) = H_0 + H_1(t). \quad (3.65)$$

A dependência temporal explícita do operador  $H$  torna relativamente complicada a solução da equação 3.64. Uma estratégia para solucionar esse problema é “observar” o sistema a partir de um novo referencial, de forma que o hamiltoniano se torne efetivamente estacionário. Neste caso, a solução da equação 3.64 será um simples operador exponencial. Essa estratégia pode ser realizada através da chamada descrição de interação [61, 63], que é uma alternativa intermediária entre as descrições de Schrödinger - em que o hamiltoniano total determina a evolução somente dos estados quânticos - e de Heisenberg - onde são apenas os observáveis que evoluem. Na descrição de interação, o hamiltoniano total é separado em duas partes: a primeira é o hamiltoniano do sistema isolado, que determina a evolução dos observáveis; a segunda é o hamiltoniano de interação, que determina sozinho - e daí o nome - a evolução dos estados quânticos.

Nesta descrição, qualquer operador  $A$  é definido como

$$\tilde{A}(t) = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) A_s(t) \exp\left(\frac{-iH_0t}{\hbar}\right), \quad (3.66)$$

em que os operadores  $\tilde{A}$  e  $A_s$  correspondem ao mesmo operador na descrição de interação e de Schrödinger, respectivamente. Particularmente, para o hamiltoniano de RF, tem-se

$$\tilde{H}_1(t) = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) H_1(t) \exp\left(\frac{-iH_0t}{\hbar}\right), \quad (3.67)$$

de modo que é possível, para determinadas escolhas dos hamiltonianos  $H_0$  e  $H_1$ , que  $\tilde{H}_1$  tenha um comportamento aproximadamente estacionário durante o período de um pulso. Esse caráter “estacionário” do hamiltoniano justifica a utilização de um hamiltoniano médio para o sistema, que pode ser calculado através da expansão de Magnus para  $\tilde{H}_1$  [55]. Nessa aproximação, os termos de ordem zero e de primeira ordem para o

hamiltoniano médio,  $\overline{\tilde{H}}_1$ , são dados por:

$$\overline{\tilde{H}}_1^{(0)} = \frac{1}{T} \int_0^T dt' \tilde{H}_1(t'); \quad (3.68)$$

$$\overline{\tilde{H}}_1^{(1)} = \frac{-i}{2T} \int_0^T dt' \int_0^{t'} dt'' [H_1(t'), H_1(t'')]; \quad (3.69)$$

em que o limite de integração  $T$  pode ser tomado como o tempo de duração do pulso.

Usando  $\overline{\tilde{H}}_1 = \overline{\tilde{H}}_1^{(0)} + \overline{\tilde{H}}_1^{(1)}$  na equação 3.64, obtém-se como solução o operador unitário

$$\tilde{U}(t) = \exp\left(\frac{-i \overline{\tilde{H}}_1 t}{\hbar}\right), \quad (3.70)$$

e, portanto, o operador desvio na descrição de interação após um pulso de duração  $t_p$  é dado pela equação

$$\Delta\tilde{\rho}(t_p) = \exp\left(\frac{-i \overline{\tilde{H}}_1 t_p}{\hbar}\right) \Delta\tilde{\rho}(0) \exp\left(\frac{i \overline{\tilde{H}}_1 t_p}{\hbar}\right). \quad (3.71)$$

Os observáveis típicos de RMN estão relacionados ao operador momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$ . Como esse operador tem traço nulo, o correspondente valor médio esperado para um estado  $\rho$  pode ser calculado a partir do operador desvio  $\Delta\rho$  (já que o valor médio do operador identidade será nulo). O operador magnetização resultante em um instante  $t$  após o término do pulso é dado pela equação

$$\vec{M}_p(t) = N \langle \vec{\mu} \rangle = N \hbar \gamma \text{Tr} \left[ \vec{I}(t) \cdot \Delta\tilde{\rho} \right], \quad (3.72)$$

sendo  $N$  o número de núcleos do *ensemble*.

O efeito da relaxação transversal sobre o sistema é atenuar os termos de coerência do operador densidade, de forma que a magnetização transversal resultante seja nula após um determinado tempo. Em uma primeira aproximação, o efeito da relaxação transversal pode ser descrito em termos matemáticos por uma função exponencial decrescente que atua sobre os termos de coerência do operador densidade. Assumindo, de forma simplificada, que a taxa de relaxação transversal  $R$  seja a mesma para todas as transições,

o vetor magnetização em um instante  $t$  após o término do pulso será dado por

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_p(t)e^{-Rt}. \quad (3.73)$$

A variação temporal do vetor magnetização calculado acima provoca um sinal eletromagnético que é observado em uma bobina de detecção (FID). A análise desse sinal pode ser realizada no domínio das frequências, através do cálculo da transformada de Fourier das componentes da função  $\vec{M}(t)$ , obtendo-se o respectivo espectro de frequências do sistema.

## Capítulo 4

# Simulações numéricas em RMN/RQN

Programas de simulação numérica constituem uma importante ferramenta para análise e projeção de experimentos de RMN e são amplamente utilizados pela comunidade científica [45–51]. A maioria desses programas é baseada no cálculo da evolução temporal do correspondente operador densidade para um sistema de spin durante a aplicação de uma sequência de pulsos de RF. A principal dificuldade matemática desse problema reside na dependência temporal explícita do hamiltoniano de RF; em geral, essa dificuldade é removida descrevendo a dinâmica desse sistema através do chamado referencial girante de coordenadas [75,77]. No entanto, essa aproximação é limitada a sistemas que apresentam uma simetria compatível com esse referencial girante, isto é, para spins nucleares submetidos a um campo magnético intenso e estático, onde a interação Zeeman é dominante e as outras interações são tratadas como uma pequena perturbação. Em outros casos, onde essa simetria não está presente, requer-se uma descrição mais geral das interações, envolvendo o uso da descrição de interação (sendo o método do referencial girante apenas um caso particular). Em um apropriado referencial de interação, os estados quânticos evoluem no tempo somente devido ao hamiltoniano de RF, qualquer que seja a forma do hamiltoniano estático não-perturbado. Sob certas condições, o hamiltoniano de RF é aproximadamente estacionário e o problema da evolução temporal dos estados pode ser resolvido usando uma teoria de hamiltoniano médio [54], obtido a partir da expansão de Magnus [55]. Essa flexibilidade na descrição da dinâmica do sistema permite o desenvolvimento de um programa de simulação de ampla aplicabilidade, que pode ser

usado tanto para a tradicional RMN de alto campo, bem como para outras técnicas de ressonância magnética, em que a interação Zeeman não é dominante, como é o caso da RQN.

Este capítulo apresenta um programa de simulação numérica de experimentos de RQN e RMN [44], desenvolvido a partir do *software* Mathematica. O programa possui alta flexibilidade, possibilitando a simulação de experimentos com núcleos de spin arbitrário, para qualquer combinação das interações quadrupolar e Zeeman, sem nenhuma restrição em relação à intensidade relativa dos acoplamentos e para qualquer orientação dos correspondentes eixos principais dessas interações. Outra característica importante do programa é a capacidade de simular pulsos de RF linearmente polarizados em qualquer direção, bem como combinações dos mesmos, permitindo assim a simulação de experimentos mais sofisticados, envolvendo pulsos com multifrequência e/ou elipticamente polarizados. Como a dinâmica dos spins é calculada através da teoria de hamiltoniano médio, os efeitos de ordem superior podem ser facilmente tratados, o que torna possível a simulação de experimentos que envolvem transições de quantum duplo. A orientação das bobinas de detecção também pode ser arbitrariamente determinada, permitindo assim o uso de diferentes direções para excitação e detecção. O código-fonte completo do programa está descrito no apêndice A; ele, assim como os diversos exemplos tratados neste capítulo, encontra-se disponível para *download* livre no sítio [http://www.profanderson.net/files/nmr\\_nqr.php](http://www.profanderson.net/files/nmr_nqr.php).

## 4.1 Interface do programa

Nesta seção, serão apresentadas as principais funções do programa e seu modo de operação. Todas essas funções foram desenvolvidas através do *software* Mathematica 7.0 [56]. Esse *software* permite tanto a realização de computação algébrica, quanto numérica. Além disso, ele apresenta diversas bibliotecas de programação já prontas. A utilização desse *software* de programação de alto nível, em vez de uma linguagem de programação mais básica, oferece um ambiente adequado para criação rápida de programas, oferecendo ainda uma série de recursos para visualização gráfica dos resultados. Devido às facilidades proporcionadas por esse ambiente, o objetivo do programa aqui descrito vai



além da simples obtenção de espectros, mas também oferecer um conjunto de ferramentas que podem ser utilizadas para a confecção de “pequenos programas”, possibilitando, por exemplo, construir uma curva de nutação, acompanhar a dinâmica das populações e coerências através de gráficos, e outros. O primeiro passo na construção do programa é definir algumas funções auxiliares, como as que calculam as matrizes dos operadores de momento angular, denominadas **JPlus**, **JMinus**, **Jx**, **Jy**, **Jz** e **J2**. O *input* dessas funções é o argumento **spin** (número inteiro ou semi-inteiro) e o *output* é a matriz correspondente. Apesar de simples, essas funções já apresentam o tipo de generalidade e flexibilidade que se pretende no programa. O argumento **spin** pode assumir qualquer valor e ser alterado a qualquer momento, e as novas matrizes podem ser calculadas prontamente, bastando executar novamente as funções. O programa é estruturado de forma que as funções mais complexas sejam definidas a partir das funções básicas.

O próximo passo é a definição das funções que calculam as matrizes dos hamiltonianos de interação. A função **HQ[spin]** retorna a matriz do hamiltoniano quadrupolar, calculado conforme a equação 3.5. Para execução dessa função, cinco parâmetros devem ser pré-definidos: **alphaQ**, **betaQ**, **phiQ**, **eta** e **cQ**<sup>1</sup>. A função **HZ[spin]** retorna a matriz do hamiltoniano Zeeman, conforme a equação 3.10; sua execução depende de três parâmetros pré-definidos: **wL**, **thetaZ** e **phiZ**. Novamente, a definição de funções para determinar esses hamiltonianos, em vez de matrizes fixas, torna o programa ágil, já que assim os parâmetros podem ser mudados a qualquer momento, e os novos hamiltonianos podem ser recalculados rapidamente. A função **HRF[spin]** retorna a matriz (dependente do tempo) de um hamiltoniano de RF linearmente polarizada, conforme a equação 3.15. Os parâmetros dessa função são: **wRF**, **w1**, **phase**, **thetaRF** e **phiRF**. Todas as funções definidas até agora apresentam diversos parâmetros livres, de modo a ter o maior número de graus de liberdade possível, permitindo a descrição dos mais variados tipos de interação.

A principal função do programa é a função **Pulse[rho0]**, que calcula a evolução do operador densidade. O argumento **rho0** é a matriz densidade referente ao estado inicial; a função retorna a matriz densidade do sistema após a aplicação do pulso. Os cálculos

---

<sup>1</sup>Todos os nomes das variáveis descritas no código-fonte foram escolhidos de forma a serem próximos aos símbolos definidos no capítulo precedente.

computacionais são realizados através da descrição de interação, segundo o roteiro desenvolvido na seção 3.3. Os parâmetros que devem ser definidos antes da execução da função **Pulse** são: **H0**, que determina o hamiltoniano não perturbado; **H1**, que determina o hamiltoniano dependente do tempo; e **TP**, o tempo de duração do pulso. Nesse trabalho, as interações independentes do tempo serão a quadrupolar e a Zeeman, de forma que as funções **HQ[spin]** e **HZ[spin]** podem ser utilizadas para definir o parâmetro **H0**. O hamiltoniano dependente do tempo **H1**, por sua vez, pode sempre ser definido pela soma de hamiltonianos de RF linearmente polarizada **HRF[spin]**, conforme a equação 3.15. Dessa forma, é possível descrever qualquer hamiltoniano de RF, incluindo os casos com multifrequência e/ou elipticamente polarizados. Todos esse pontos serão exemplificados na próxima seção. Um diagrama representando o funcionamento básico da função **Pulse** é mostrado na figura 4.1.

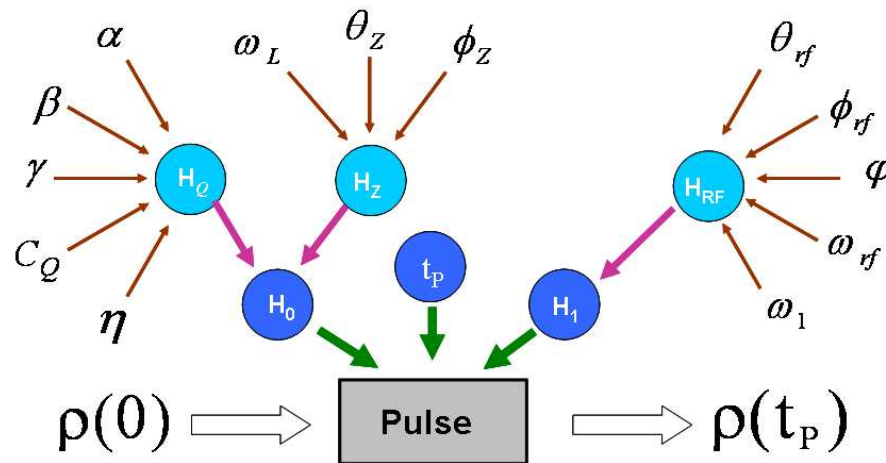


Figura 4.1: Diagrama ilustrando o modo de operação da função **Pulse**.

O cálculo da função **Pulse** é realizado através da teoria de hamiltoniano médio, utilizando-se da expansão de Magnus até primeira ordem, o que possibilita a descrição de experimentos que envolvem transições de quantum simples ou de quantum duplo. No entanto, quando somente as transições de quantum simples forem relevantes, é conveniente, para economia de tempo computacional, que a aproximação seja reduzida apenas ao termo de ordem zero da expansão, uma vez que as integrais múltiplas necessárias ao cálculo do termo de primeira ordem demandam uma parcela significativa do tempo de processamento. O parâmetro **MagnusOrder** permite ao usuário escolher qual aproximação ele quer utilizar; esse parâmetro deve assumir, conforme a aproximação desejada, os valores **0** ou **1**.

Outras funções úteis para análise e simulação de experimentos de RMN/RQN também foram criadas. A função **Grad[rho0]** retorna o estado final após a aplicação de um gradiente de campo magnético na direção  $z$ . Os parâmetros dessa função são a duração do pulso **TG** e a taxa de variação espacial do campo magnético **G**. Essa função será particularmente importante nos experimentos de CQ, para eliminar as coerências indesejáveis no processo de obtenção dos estados pseudopuros.

Algumas funções básicas para se calcular os observáveis de RMN/RQN também foram definidas. A função **FID[rho]** retorna uma função oscilatória, representando o decaimento da indução livre (FID) medido por uma bobina de detecção. Mais uma vez, em busca de generalidade, a direção da bobina de detecção é arbitrária, sendo definida pelos parâmetros **thetaDet**, **phiDet** (respectivamente, os ângulos polar e azimutal que determinam o eixo da bobina de detecção em relação ao sistema do Laboratório). Para incluir os efeitos da relaxação transversal, o parâmetro **relaxation**, que caracteriza a taxa de relaxação do sistema, deve ser definido antes da execução da função **FID[rho]**. Por simplicidade, as taxas de relaxação para todas as transições de quantum simples foram consideradas iguais. Para se obter os espectros de RMN/RQN, utiliza-se a transformada de Fourier. As funções **FourierPhase[rho]**, **FourierQuad[rho]** and **FourierAbs[rho]** retornam, respectivamente, a parte real, a parte imaginária e o valor absoluto da transformada de Fourier da função **FID[rho]**. Com essas funções, é possível se estudar experimentos com detecção sensível à fase. A visualização dos espectros, bem com de outros gráficos pertinentes, pode ser facilmente realizada através das diversas funções pré-definidas do Mathematica. A utilização de todas essas funções será demonstrada na próxima seção.

## 4.2 Exemplos

Esta seção apresenta alguns exemplos de simulação numérica de experimentos típicos de RMN/RQN. São exemplos clássicos, que demonstram o funcionamento básico do programa, destacando a sua versatilidade, abrangência e facilidade de uso.

### *Exemplo 1*

O primeiro exemplo trata da obtenção de espectros de RQN com perturbação Zeeman; o sistema abordado é um *ensemble* de núcleos de spin  $3/2$  sob a presença de um GCE com simetria axial. Os resultados desse primeiro exemplo são bem conhecidos, podendo ser analisados a partir da teoria de perturbação, conforme mostrado na subseção 3.2.2. Trata-se, portanto, de um bom exemplo para ilustrar o modo de funcionamento do programa de simulação. Especificamente, o que será realizado é o ajuste de um espectro simulado ao experimental, obtido para um monocristal de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ). A preparação da amostra e a obtenção dos espectros experimentais foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos; os detalhes experimentais encontram-se no apêndice B. O ajuste foi realizado pelo método de tentativa e erro, alterando-se os diversos parâmetros desconhecidos do experimento, tais como a orientação e magnitude do campo magnético presente no sistema.

Em um cristal de  $\text{KClO}_3$ , os núcleos de  $^{35}\text{Cl}$  estão submetidos a um GCE com simetria axial, determinando uma interação de quadrupolo nuclear [38, 83]. Para o hamiltoniano quadrupolar puro, os autoestados  $|\pm 3/2\rangle$  tem um mesmo valor de energia, bem como os autoestados  $|\pm 1/2\rangle$ , de forma que o espectro de RQN contém uma única linha, cuja frequência é de 28,1 MHz. A presença de um pequeno campo magnético ( $\sim 10$  G) altera os autovalores e autoestados de energia, de modo que há uma separação das linhas espectrais (da ordem de kHz). O número, a posição e a intensidade dessas linhas dependem do ângulo  $\theta_Z$  entre o campo magnético externo e o eixo de simetria do GCE. O  $\text{KClO}_3$  apresenta uma estrutura monoclinica, com duas fórmulas por célula unitária. Os eixos de simetria nas posições dos núcleos de  $^{35}\text{Cl}$  são sempre paralelos entre si nesse cristal, de modo que todos os núcleos apresentam comportamento idêntico para qualquer direção do campo magnético externo aplicado [83], e o sistema pode ser descrito por um único *ensemble*. A seguir, apresenta-se o código-fonte completo para calcular um determinado espectro. O resultado da simulação, juntamente com o resultado experimental, encontra-se na figura 4.2.

1 spin = 3/2;

(\* Parâmetros da interação quadrupolar \*)

```

2  alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * (2 * Pi) * 28.1 * 106;
(* Parâmetros da interação Zeeman *)
3  wL = (2 * Pi) * 23.7 * 103; thetaZ = 61.0 * (Pi/180); phiZ = 0;
(* Parâmetros da interação de RF *)
4  w1 = (2*Pi) * 16.9 * 103; wRF = (2*Pi) * 28.1 * 106; phase = 0; thetaRF = Pi/2; phiRF = 0;
(* Cálculo da evolução temporal do operador densidade *)
5  H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
6  H1 = HRF[spin];
7  TP = 5.0 * 10-6
8  MagnusOrder = 0;
9  rho = Pulse[-H0];
(* Cálculo da transformada de Fourier *)
10 thetaDet = Pi/2; phiDet = 0;
11 relaxation = 2400;
12 fourier = FourierAbs[rho];

```

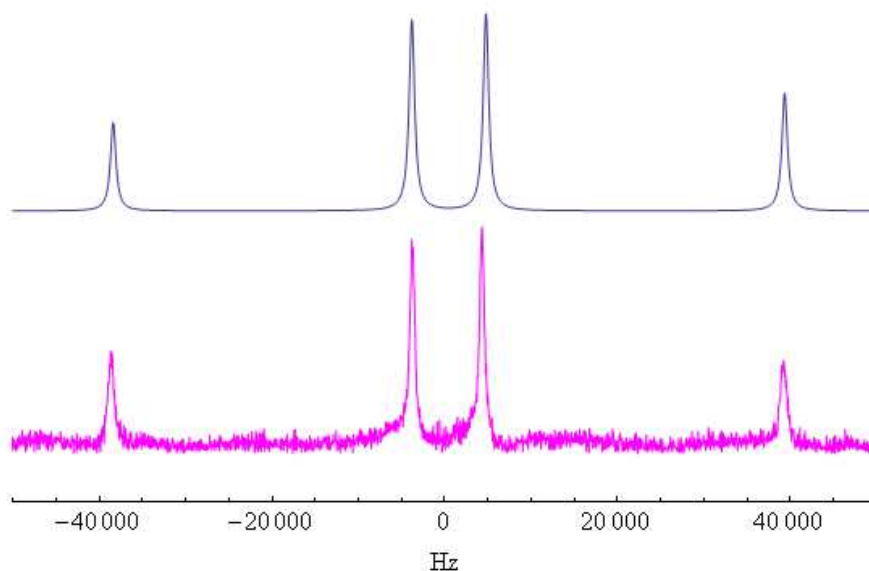


Figura 4.2: Comparação entre os espectros simulado (acima) e experimental (abaixo), para RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ . Os parâmetros ajustados correspondem a um campo magnético estático de 57 G, formando um ângulo de 61,0 graus com o eixo de simetria quadrupolar.

Como este é o primeiro exemplo tratado, ele será analisado detalhadamente, linha a linha. A primeira linha do código cria a variável **spin** e atribui o correspondente valor 3/2 a

ela. A criação dessa variável é útil, já que as demais funções podem agora ser definidas em função dela, e não dos valores numéricos específicos, tornando o programa facilmente adaptável à mudança para outro valor de spin. A linha 2 especifica os parâmetros que determinam o hamiltoniano quadrupolar. O parâmetro  $\eta$  é nulo, determinando a simetria axial do sistema. Os três ângulos de Euler,  $\alpha_Q$ ,  $\beta_Q$  e  $\gamma_Q$ , também são nulos, significando que o sistema de eixos arbitrário do Laboratório foi escolhido de forma a coincidir com o sistema de eixos principais do GCE. A constante de acoplamento  $C_Q$  é o dobro da frequência angular de transição (correspondendo a uma frequência de 28,1 MHz), conforme determinado pela teoria para spin 3/2 (veja equação 3.20). A linha 3 determina o hamiltoniano Zeeman. A frequência de Larmor  $\omega_L$  corresponde a um campo magnético estático de aproximadamente 57 G. O ângulo entre o eixo de simetria e o campo magnético é  $\theta_Z = 61,0^\circ$ , enquanto o ângulo azimutal  $\phi_Z$  pode ser tomado igual a zero. Os valores de  $\omega_L$  e  $\theta_Z$  foram determinados por tentativa e erro, de forma que o espectro simulado correspondesse ao experimental. A linha 4 determina as características do hamiltoniano de RF. A amplitude  $\omega_1$  é muito maior do que  $\omega_L$ , o que caracteriza a não-seletividade do pulso. A frequência angular de oscilação satisfaz a condição de ressonância ( $\omega_{RF} = \omega_Q$ ). A bobina de excitação está no eixo-x ( $\theta_{RF} = \pi/2$  e  $\phi_{RF} = 0$ ). As linhas 5 e 6 definem os hamiltonianos de equilíbrio e dependente do tempo, respectivamente. A linha 7 determina o tempo de duração do pulso (em segundos). A linha 8 especifica que o cálculo do hamiltoniano médio utiliza o termo de ordem zero da expansão de Magnus. A linha 8 calcula o efeito do pulso sobre o operador de equilíbrio. Utiliza-se a aproximação de altas temperaturas, em que o estado inicial é proporcional a  $-H_0$ . A linha 10 determina a direção da bobina de detecção. Nesse caso, a excitação e a detecção são realizadas na mesma bobina ( $\theta_{Det} = \theta_{RF}$  e  $\phi_{Det} = \phi_{RF}$ ). A taxa de relaxação transversal  $R$  foi determinada na linha 11; o seu valor foi obtido por tentativa e erro, de forma que os picos simulados tivessem a mesma largura dos experimentais. O tempo de relaxação transversal desse sistema pode ser estimado através do inverso de  $R$ , obtendo-se, nesse caso,  $T_2 = 4,2 \times 10^{-4}$  s. A linha 12 calcula a transformada de Fourier em valor absoluto. O correspondente espectro de frequências pode ser obtido plotando o gráfico da função **fourier**.

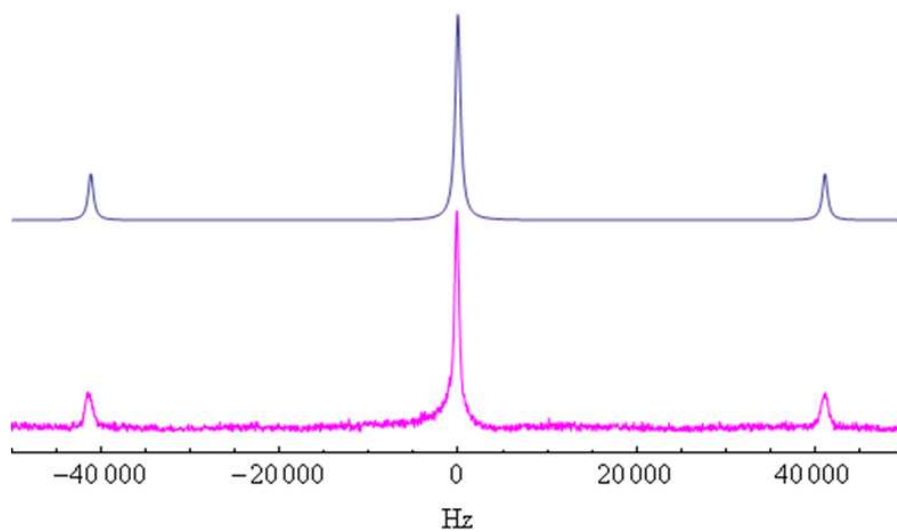
Na simulação acima, vários parâmetros foram ajustados para que o espectro simulado correspondesse ao experimental; como em qualquer ajuste com múltiplas variáveis, é

possível que mais de um conjunto de parâmetros dê o resultado correto. Para testar a consistência de um determinado conjunto de parâmetros, é importante que se faça a simulação de diversos experimentos, variando apenas um único parâmetro escolhido, mantendo-se fixos os outros. Por exemplo, rotacionando-se conjuntamente a bobina com a amostra monocristalina em relação ao campo magnético fixo, o único parâmetro relevante que será alterado é o ângulo  $\theta_Z$  (considerando que o valor do campo local na posição da amostra se mantenha o mesmo). A figura 4.3 mostra os ajustes obtidos para outros dois valores de  $\theta_Z$ , mantendo os demais parâmetros inalterados.

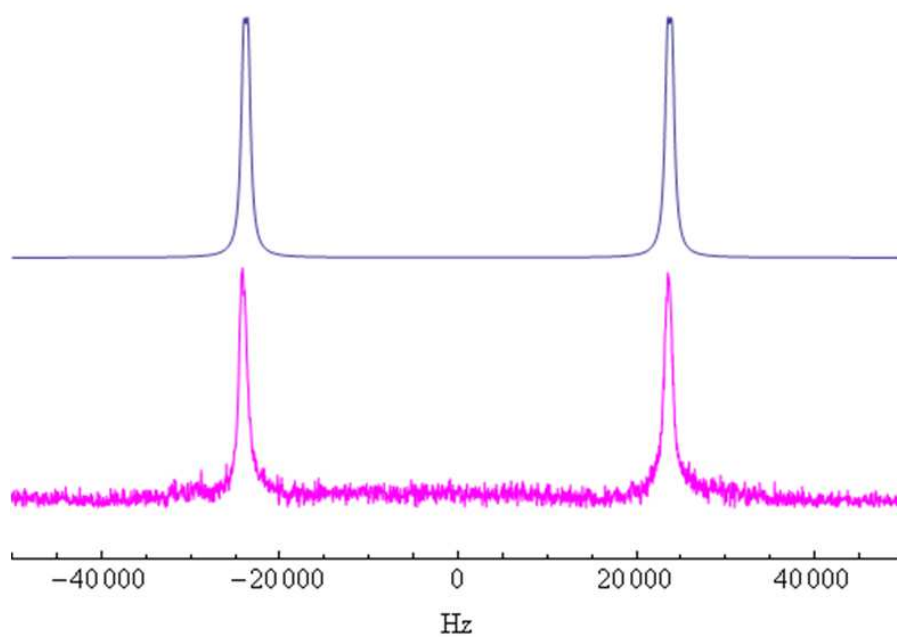
### ***Exemplo 2***

Como mencionado acima, uma das maiores vantagens do programa aqui apresentado é a sua versatilidade, possibilitando que um mesmo procedimento possa ser utilizado para simular experimentos tanto de RQN (onde a interação quadrupolar é dominante) como de RMN de alto campo (onde a interação Zeeman é dominante), ou mesmo os casos onde essas interações tenham magnitudes comparáveis. Este exemplo trata novamente do  $\text{KClO}_3$ , porém no caso em que a interação Zeeman apresenta uma magnitude com mesma ordem de grandeza que a interação quadrupolar, de forma que o sistema não pode ser tratado por métodos perturbativos. Os autovalores e autoestados do hamiltoniano de equilíbrio devem ser calculados numericamente, o que pode ser realizado de forma imediata através do programa aqui apresentado. A figura 4.4 apresenta os autovalores de energia em função da frequência de Larmor, para uma orientação fixa do campo magnético (o valor de  $\theta_z$  é escolhido arbitrariamente como  $60^\circ$ ). Essa figura mostra o comportamento do sistema desde o regime da RQN pura até a RMN de alto campo. Para o caso geral, há seis transições possíveis entre os quatro níveis de energia. Os valores das respectivas frequências de transição (independentemente das probabilidades de ocorrência) em função da frequência de Larmor estão mostradas na figura 4.5. Essa figura é semelhante à apresentada na Ref. [86], porém adaptada aos valores próprios do  $\text{KClO}_3$ .

Apesar de haver seis transições potencialmente possíveis, elas não são excitadas simultaneamente nas condições de intensidade de RF normalmente obtidas em laboratório, devido ao grande valor das separações entre as frequências de transição (que podem ser



(a)



(b)

Figura 4.3: Comparação entre os espectros simulado (acima) e experimental (abaixo), para RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ . Os valores dos parâmetros são idênticos ao utilizado para gerar o espectro da figura 4.2, exceto para o ângulo  $\theta_Z$  entre o campo magnético e o eixo de simetria quadrupolar. Em (a),  $\theta_Z = 54,7^\circ$ , em (b),  $\theta_Z = 89,6^\circ$ .



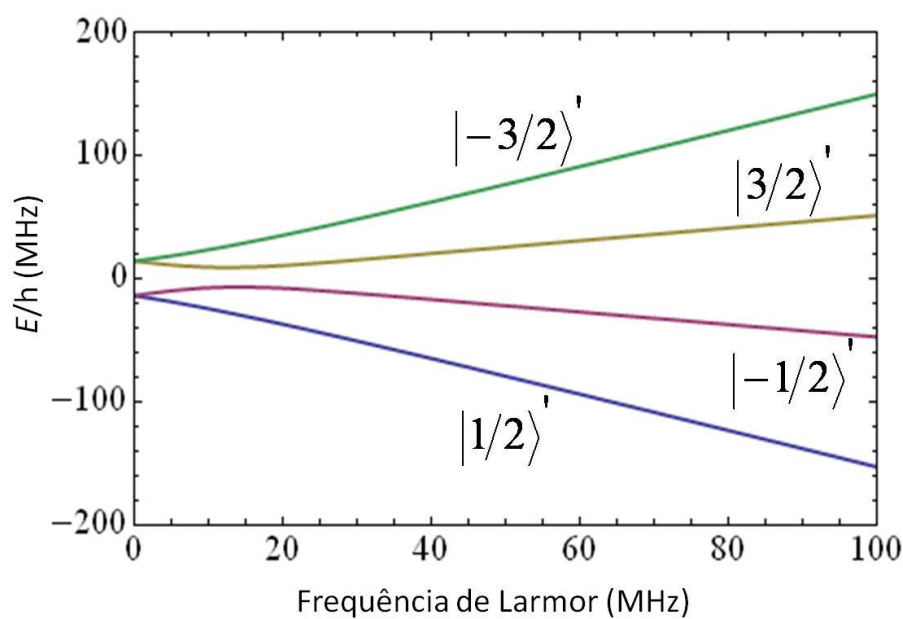


Figura 4.4: Autovalores de energia (divididos pela constante de Planck) do hamiltoniano de equilíbrio para o  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$  em função da frequência de Larmor, para  $\theta_z = 60^\circ$ .

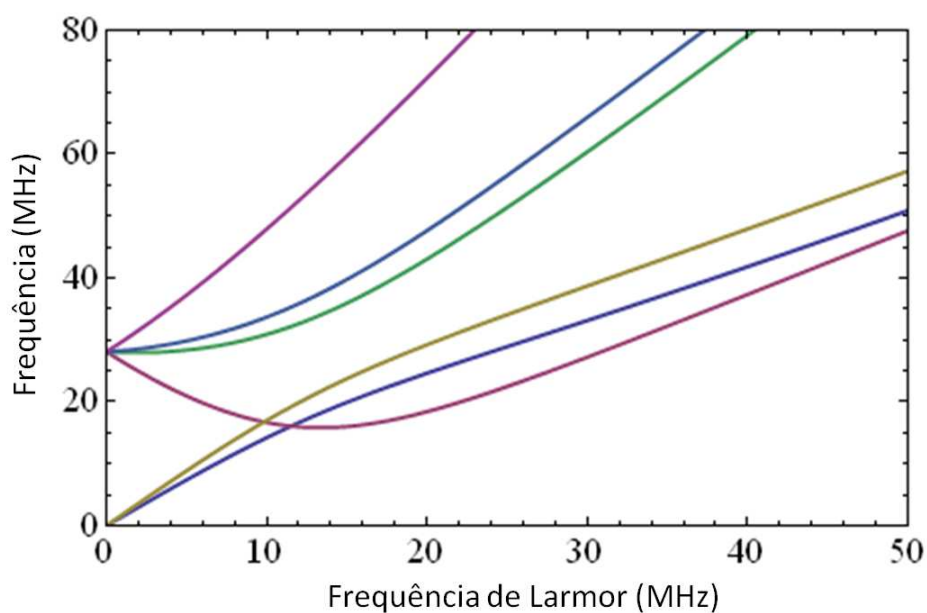


Figura 4.5: Diagrama mostrando as frequências das seis possíveis transições em RMN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$  (independente das probabilidades de ocorrência da transição) em função da frequência de Larmor, para o caso em que o ângulo entre o eixo de simetria e o campo magnético é  $\theta_z = 60^\circ$ .

da ordem de MHz). Neste exemplo, será demonstrado como determinar as condições sobre o campo magnético externo, de forma que seja possível obter excitação não-seletiva sobre algumas dessas transições, utilizando-se as mesmas condições de intensidade dadas no exemplo anterior. O primeiro passo é determinar os valores do campo magnético externo (para um dado valor de  $\theta_Z$ ) para os quais as frequências de transição estão suficientemente próximas para satisfazer essa condição. A figura 4.6 mostra uma ampliação de um setor do gráfico da figura 4.5, em que ocorre um dos casos de aproximação das frequências de transição (para  $\theta_z = 60^\circ$ ). Da análise dessa figura, pode-se concluir que para  $\omega_L/2\pi = 9,83$  MHz (correspondendo a um campo magnético de aproximadamente 2,3 T), por exemplo, as duas transições apresentam uma separação  $\Delta f$  da ordem de kHz, e podem, portanto, ser excitadas simultaneamente. A figura 4.7 mostra o diagrama dos níveis de energia para esse caso. Os autoestados foram calculados numericamente, resultando em:

$$|3/2\rangle' = 0,94 |3/2\rangle - 0,31 |1/2\rangle + 0,10 |-1/2\rangle + 0,06 |-3/2\rangle; \quad (4.1)$$

$$|1/2\rangle' = 0,19 |3/2\rangle + 0,79 |1/2\rangle - 0,58 |-1/2\rangle + 0,09 |-3/2\rangle; \quad (4.2)$$

$$|-1/2\rangle' = 0,27 |3/2\rangle - 0,53 |1/2\rangle + 0,78 |-1/2\rangle + 0,20 |-3/2\rangle; \quad (4.3)$$

$$|-3/2\rangle' = -0,02 |3/2\rangle + 0,05 |1/2\rangle - 0,22 |-1/2\rangle + 0,97 |-3/2\rangle; \quad (4.4)$$

os estados  $|3/2\rangle$ ,  $|1/2\rangle$ ,  $|-1/2\rangle$  e  $|-3/2\rangle$  correspondem aos autoestados da interação quadrupolar pura, ou seja, para  $\omega_L = 0$ . As frequências correspondentes às transições  $|-3/2\rangle' \longleftrightarrow |3/2\rangle'$ ,  $|3/2\rangle' \longleftrightarrow |-1/2\rangle'$  e  $|-1/2\rangle' \longleftrightarrow |1/2\rangle'$  são dadas respectivamente por  $f_1 = 14,013$  MHz,  $f_2 = 16,774$  MHz e  $f_3 = 16,757$  MHz. A separação  $\Delta f = f_3 - f_2 = 17$  kHz. A figura 4.8 mostra o espectro simulado para esse caso; a frequência de excitação foi determinada pelo valor médio de  $f_2$  e  $f_3$ , de modo que as diferenças entre as intensidades dos dois picos se deve apenas às diferenças entre as probabilidades de transição. Essas probabilidades são dadas por  $P_2 = |\langle 3/2 | J_x | -1/2 \rangle'|^2$  e  $P_3 = |\langle -1/2 | J_x | 1/2 \rangle'|^2$ . A razão  $P_2/P_3 = 8,56$ , o que justifica a diferença entre as intensidades dos dois picos.

A discussão acima apresentou um procedimento para se estudar a RMN de núcleos quadrupolares fora do regime perturbativo. Esse procedimento pode ser adaptado para analisar diversas situações similares. Por exemplo, a figura 4.9 mostra a dependência

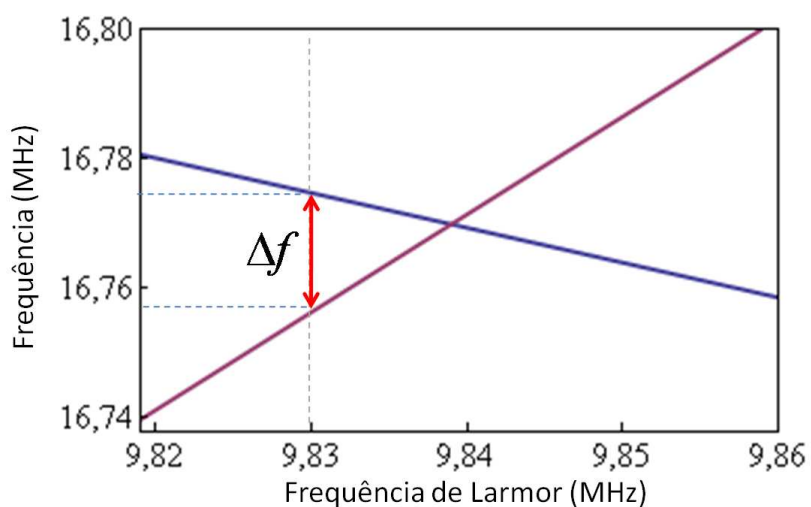


Figura 4.6: Ampliação de um setor da figura 4.5, mostrando a aproximação dos valores de duas das possíveis frequências de transição.

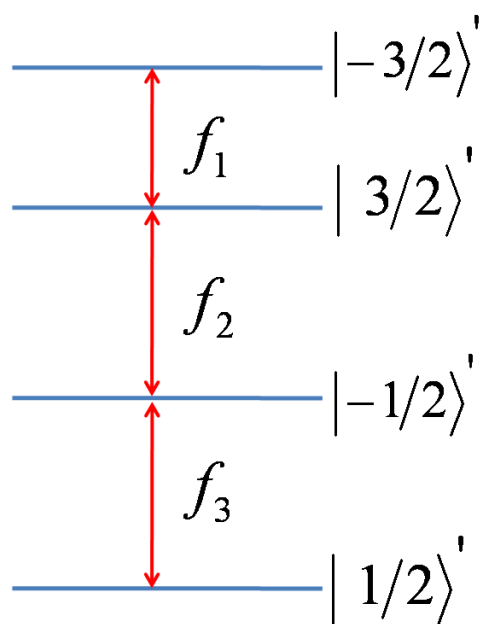


Figura 4.7: Diagrama com os níveis de energia do hamiltoniano de equilíbrio do  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ , para  $\omega_L = 9,83$  MHz e  $\theta_Z = 60^\circ$ .

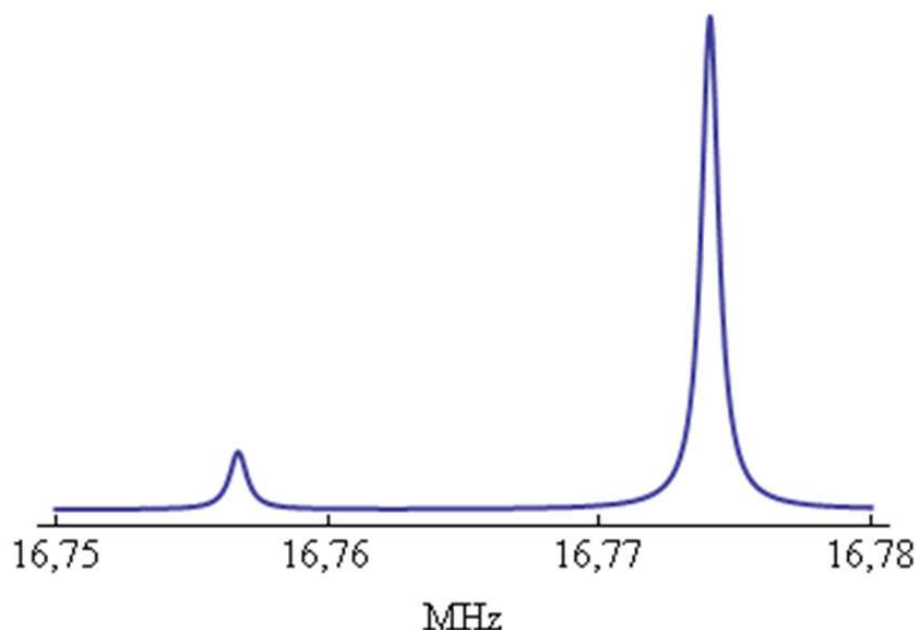


Figura 4.8: Espectro simulado para RMN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ , nas condições em que a interação Zeeman tem mesma ordem de grandeza que a interação quadrupolar. O campo magnético estático tem módulo igual a 2,3 T e faz um ângulo de  $60^\circ$  com eixo de simetria quadrupolar.

das frequências de transição em função de  $\theta_Z$ , para um valor fixo do campo magnético ( $\omega_L/2\pi = 9,83$  MHz). Observe a aproximação das linhas em  $\theta_Z = 60^\circ$ , concordando com os resultados anteriores.

### ***Exemplo 3***

Neste exemplo, serão obtidos alguns espectros de RQN com perturbação Zeeman do  $^{35}\text{Cl}$  para um cristal de clorato de sódio ( $\text{NaClO}_3$ ). Embora esse sistema seja similar ao  $\text{KClO}_3$ , ele exige um cálculo separado dos sinais de vários *ensembles*, já que os diversos núcleos  $^{35}\text{Cl}$  no  $\text{NaClO}_3$  não estão em condições idênticas. A descrição dos hamiltonianos quadrupolares pode ser realizada em termos de um mesmo referencial fixo, deixando claro a importância dos vários parâmetros livres utilizados na descrição do hamiltoniano quadrupolar.

O clorato de sódio apresenta estrutura cúbica, com quatro fórmulas por célula unitária; cada um dos quatro núcleos  $^{35}\text{Cl}$  está submetido a um GCE com simetria axial, de mesmo valor, porém com direções diferentes, paralelas às quatro diagonais da célula cúbica [38,83]. No caso geral, um campo magnético estático formará ângulos  $\theta_Z$  distintos

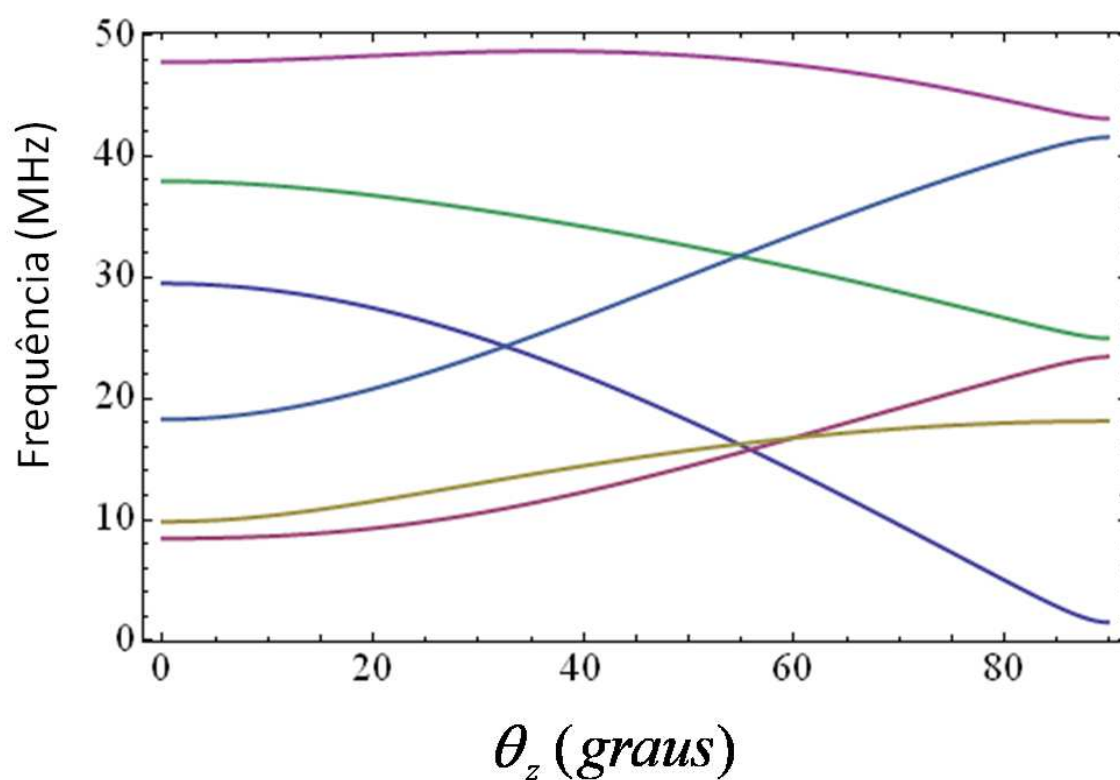


Figura 4.9: Diagrama mostrando as frequências das seis possíveis transições em RMN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$  (independente das probabilidades de ocorrência da transição) em função do ângulo  $\theta_z$  entre o campo magnético e o eixo de simetria do GCE. O campo magnético tem valor fixo de 2,3 T ( $\omega_L = 9,83$  MHz).

com os quatro eixos de simetria, formando quatro conjuntos de núcleos  $^{35}\text{Cl}$ , em que todos os núcleos de cada conjunto são equivalentes. Assim, o sistema total é constituído por quatro *ensembles* distintos, e o sinal de RQN resultante pode ser calculado a partir da soma dos sinais de cada *ensemble*. Em geral, o espectro resultante apresentará 16 linhas, quatro para cada *ensemble* distinto. No entanto, para algumas direções específicas do campo magnético, os ângulos entre ele e os eixos de simetria podem coincidir, de modo que as linhas espectrais ficam superpostas, e o espectro resultante apresenta um número menor de linhas. A seguir, apresenta-se o código para calcular o espectro desse sistema.

```

1  spin = 3/2;
(* Parâmetros da interação Zeeman *)
2  wL = (2 * Pi) * 3.0 * 103; thetaZ = Pi/4; phiZ = Pi/3;
(* Parâmetros da interação de RF *)
3  w1 = (2*Pi) * 30.0 * 103; wRF = (2*Pi)* 29.93 * 106; thetaRF = Pi/2; phiRF = 0; phase = 0;
4  H1 = HRF[spin];

(* Cálculo das transformadas de Fourier *)
5  wq = (2 * Pi) * 29.93 * 106;
6  MagnusOrder = 0;
7  TP = 8.0 * 10-6;
8  thetaDet = Pi/2; phiDet = 0;
9  relaxation = 300;

(* primeiro ensemble *)
10 alphaQ = Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
11 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
12 rho = Pulse[-H0];
13 fourier1 = FourierAbs[rho];

(* segundo ensemble *)
14 alphaQ = 3 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
15 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
16 rho = Pulse[-H0];

```

```

17 fourier2 = FourierAbs[rho];

(* terceiro ensemble *)
18 alphaQ = 5 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
19 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
20 rho = Pulse[-H0];
21 fourier3 = FourierAbs[rho];

(* quarto ensemble *)
22 alphaQ = 7 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
23 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
24 rho = Pulse[-H0];
25 fourier4 = FourierAbs[rho];

(* Transformada de Fourier do sinal resultante *)
26 fourier = fourier1 + fourier2 + fourier3 + fourier4;

```

No código acima, a orientação do campo magnético (determinada na linha 2) foi escolhida arbitrariamente dentre os casos em que o espectro apresenta 16 picos. Os quatro hamiltonianos quadrupolares foram determinados separadamente nas linhas 10, 14, 18 e 22. As orientações dos eixos de simetria foram especificadas de forma a eles serem paralelos às quatro diagonais da célula cúbica unitária. Observe que as funções **HQ** e **Pulse** devem ser recalculadas nos quatro casos, já que os parâmetros foram redefinidos. Por se tratar de uma operação linear, a transformada de Fourier do sinal resultante pode ser obtida a partir da soma das transformadas de Fourier individuais, obtidas para cada *ensemble*, conforme descrito na linha 26. O correspondente espectro está mostrado na figura 4.10(a). Outros casos particulares, em que as linhas espectrais se superpõem, estão representados nas figuras 4.10(b-d). A única diferença entre os códigos que calculam esses espectros está na definição dos parâmetros  $\theta_Z$  e  $\phi_Z$ , com todo o resto se mantendo inalterado, o que mostra a versatilidade do programa. A figura 4.10(b) mostra o espectro para o caso em que o campo magnético é paralelo a uma das arestas da célula cúbica unitária ( $\theta_Z = 0$  and  $\phi_Z = 0$ ); neste caso, o campo magnético forma um mesmo ângulo,

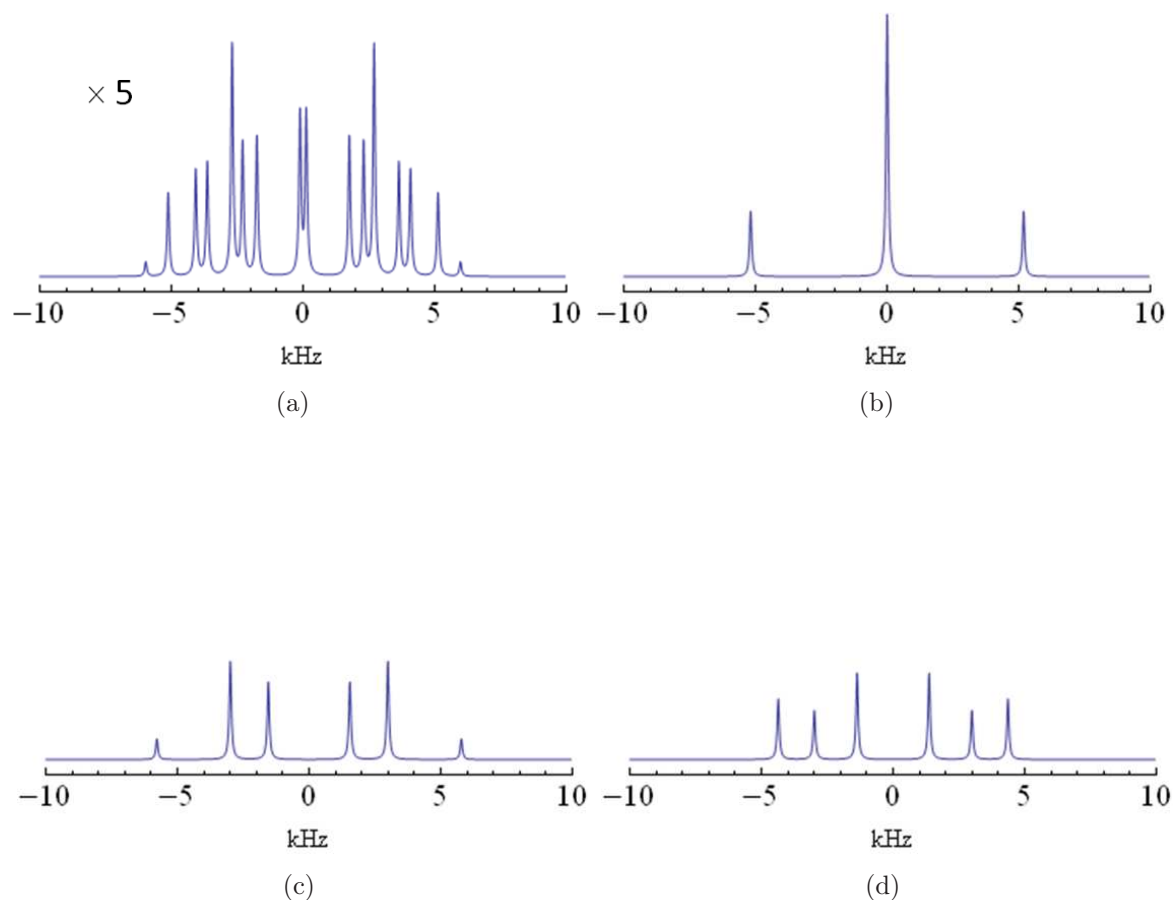


Figura 4.10: Simulação do espectro de RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{NaClO}_3$ : (a)  $\theta_Z = \pi/4$  e  $\phi_Z = \pi/3$ ; (b)  $\theta_Z = 0$  and  $\phi_Z = 0$ ; (c)  $\theta_Z = \pi/4$  e  $\phi_Z = 0$ ; (d)  $\theta_Z = \arctan \sqrt{2}$  e  $\phi_Z = \pi/4$ .

54, 73°, com cada um dos quatro eixos de simetria. O espectro resultante é formado por apenas três linhas, já que as transições provenientes de cada *ensemble* são coincidentes. A figura 4.10(c) mostra o espectro para o caso em que o campo magnético é paralelo a uma das faces da célula cúbica; neste caso, o campo magnético é perpendicular a dois dos eixos de simetria (espectro com duas linhas) e forma um ângulo de 35,27° com os outros dois (espectro com quatro linhas), resultando em um espectro com seis linhas. A figura 4.10(d) corresponde ao caso em que o campo magnético é paralelo a uma das diagonais da célula cúbica, de forma que o campo magnético é paralelo a um dos eixos de simetria (espectro de duas linhas) e forma um ângulo de 70,53° com os outros três (espectro com quatro linhas), resultando em um espectro com seis linhas.



### Exemplo 4

Este exemplo apresenta uma simulação de espectro de RMN de alto campo de  $^{23}\text{Na}$  em um monocristal de  $\text{NaClO}_3$ . Nesse caso, cada um dos quatro *ensembles* dá origem a um tripleto, com uma transição central ( $| -1/2 \rangle \longleftrightarrow | 1/2 \rangle$ ) e duas transições satélites ( $| -1/2 \rangle \longleftrightarrow | -3/2 \rangle$  e  $| 1/2 \rangle \longleftrightarrow | 3/2 \rangle$ ). O espectro resultante apresentará uma intensa linha central e quatro conjuntos de linhas satélites, em que as separações das linhas em cada conjunto dependem do ângulo entre o campo magnético e o eixo de simetria do GCE. O código, mostrado a seguir, segue a mesma estrutura do apresentado no exemplo anterior, alterando adequadamente os valores que caracterizam as interações. O espectro simulado encontra-se na figura 4.11. Ele pode ser comparado ao espectro experimental apresentado na figura 3 da Ref. [86] e aqui reproduzida na figura 4.12.

```

1  spin = 3/2;
(* Parâmetros da interação Zeeman *)
2  wL = (2 * Pi) * 132. * 106; thetaZ = Pi/25; phiZ = Pi/8;
(* Parâmetros da interação de RF *)
3  w1 = (2*Pi) * 30.0 * 106; wRF = (2*Pi)* 29.93 * 106; thetaRF = Pi/2; phiRF = 0; phase = 0;
4  H1 = HRF[spin];

(* Cálculo das transformadas de Fourier *)
5  wq = (2 * Pi) * 0.4 * 106;
6  MagnusOrder = 0;
7  TP = 1.0 * 10-6;
8  thetaDet = Pi/2; phiDet = 0;
9  relaxation = 4000;

(* primeiro ensemble *)
10 alphaQ = Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
11 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
12 rho = Pulse[-H0];
13 fourier1 = FourierAbs[rho];

(* segundo ensemble *)

```

```

14 alphaQ = 3 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
15 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
16 rho = Pulse[-H0];
17 fourier2 = FourierAbs[rho];

```

(\* terceiro ensemble \*)

```

18 alphaQ = 5 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
19 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
20 rho = Pulse[-H0];
21 fourier3 = FourierAbs[rho];

```

(\* quarto ensemble \*)

```

22 alphaQ = 7 * Pi/4; betaQ = ArcTan[Sqrt[2]]; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
23 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
24 rho = Pulse[-H0];
25 fourier4 = FourierAbs[rho];

```

(\* Transformada de Fourier do sinal resultante \*)

```

26 fourier = fourier1 + fourier2 + fourier3 + fourier4;

```

A intensa linha central é decorrente da superposição das quatro linhas centrais, cujas posições, em uma aproximação de primeira ordem, não se alteram devido à interação quadrupolar, e, portanto, são todas coincidentes. No entanto, cálculos de ordem superior mostram que há um deslocamento dessas linhas, dependente do ângulo entre o eixo de simetria do GCE e o campo magnético, fato que pode ser verificado plotando-se separadamente as transformadas de Fourier de cada um dos quatro *ensembles*, como mostrado na figura 4.13.

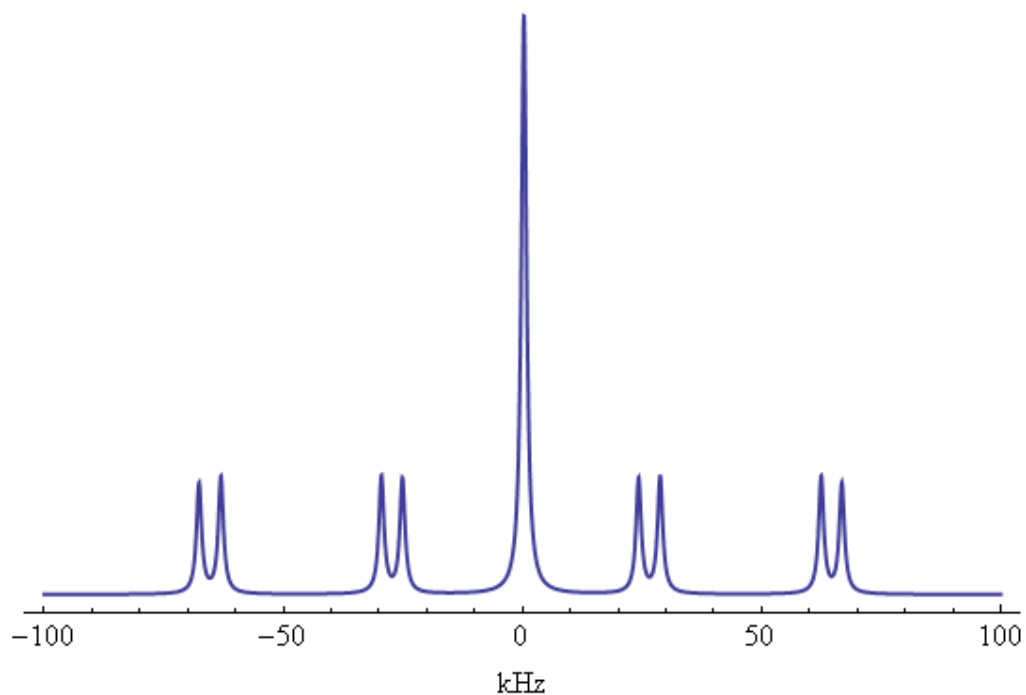


Figura 4.11: Simulação do espectro de RMN de alto campo para o  $^{23}\text{Na}$  em um monocristal de  $\text{NaClO}_3$ . A constante de acoplamento quadrupolar é de aproximadamente 0.80 MHz e a frequência de Larmor é 132 MHz.

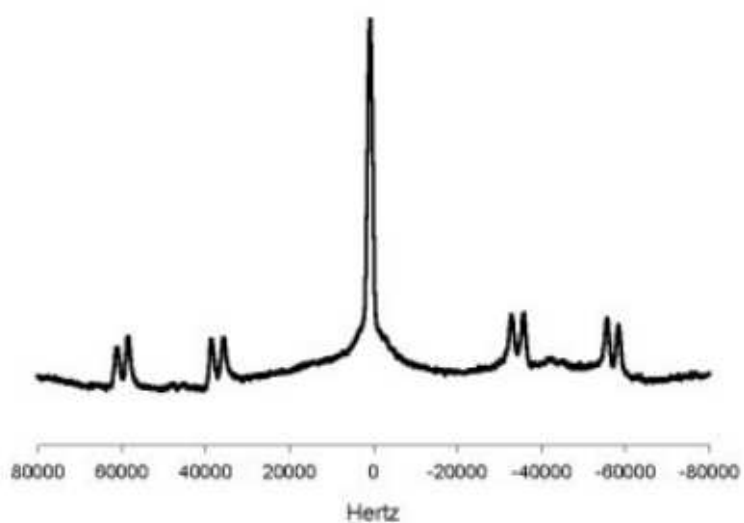


Figura 4.12: Espectro experimental de RMN de  $^{23}\text{Na}$  em um monocristal de  $\text{NaClO}_3$  sob um campo magnético de 11,7 T. Retirado da Ref. [86].

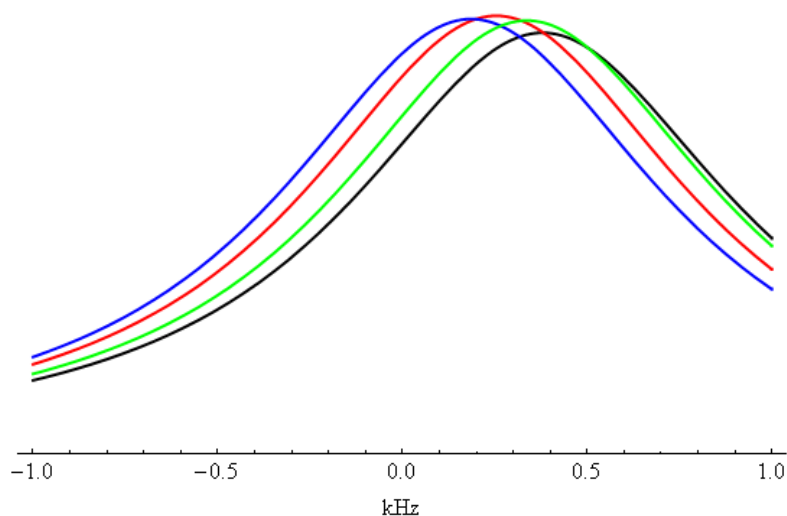


Figura 4.13: Deslocamento da transição central correspondente a cada sítio cristalográfico devido à interação quadrupolar.

### *Exemplo 5*

Os exemplos tratados até o momento demonstram a possibilidade de se descrever de forma diversificada o hamiltoniano de equilíbrio. A partir de agora, os exemplos demonstrarão a versatilidade do programa para descrever variados tipos de pulsos de RF. Este exemplo demonstra como pulsos circularmente polarizados podem ser implementados no programa. Considere o  $\text{KClO}_3$  nas mesmas condições do exemplo 1, exceto pelo estado de polarização do campo de RF; se esse campo for circularmente polarizado em torno do eixo-z, por exemplo, ele pode ser descrito pela soma de dois campos linearmente polarizados nas direções  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$ , respectivamente, com uma defasagem de  $\pm\pi/2$  entre eles. A figura 4.14 mostra os espectros simulados para os pulsos circularmente polarizados nos dois sentidos. Os espectros, obtidos por detecção linear em uma bobina simples orientada ao longo do eixo-x, podem ser obtidos através de um código idêntico ao apresentado no exemplo 1, substituindo apenas a definição do hamiltoniano dependente do tempo (linha 4). Para helicidade positiva, tem-se:

```
phiRF = 0; phase = 0; hx = HRF[spin];
phiRF = Pi/2; phase = Pi/2; hy = HRF[spin];
H1 = hx + hy.
```

Para helicidade negativa, basta trocar o sinal do parâmetro **phase** na definição de **hy**

dada acima.

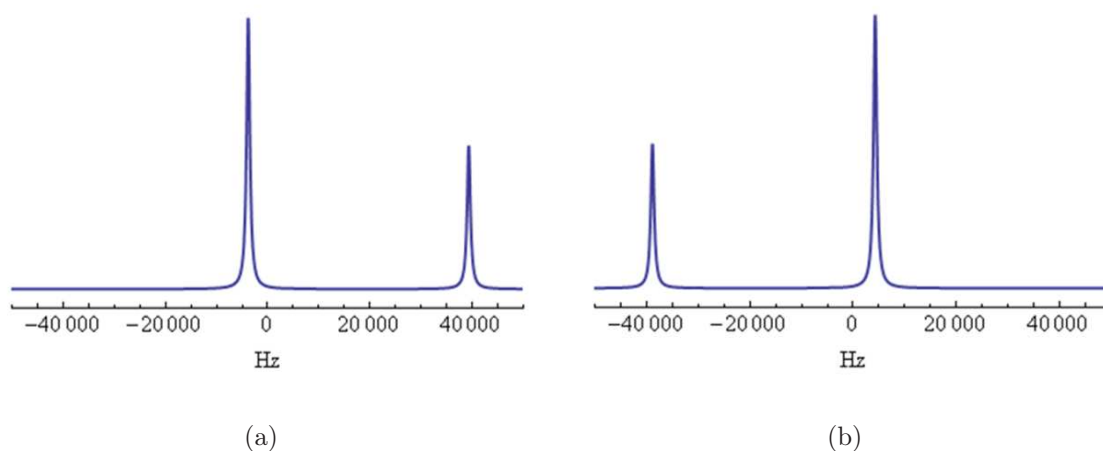


Figura 4.14: Espectros de RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ , obtidos por pulsos circularmente polarizados em torno do eixo de simetria. Os parâmetros da interação quadrupolar e Zeeman são os mesmos do exemplo 1.

### *Exemplo 6*

Este exemplo descreve um experimento de RQN mais sofisticado, envolvendo transições a dois fótons. Como discutido na seção 3.3, a ocorrência dessas transições pode ser compreendida através da teoria de hamiltoniano médio, utilizando-se a expansão de Magnus na aproximação de primeira ordem. Esse tipo de excitação ocorre, em geral, quando a soma, ou a diferença, das frequências de dois campos de RF é igual à frequência de uma transição [84]. Eles & Michal demonstraram que pulsos de RF aplicados com frequência igual à metade da frequência quadrupolar podem excitar transições a quantum duplo em RQN de  $^{35}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{KClO}_3$  [85]. Se a bobina de excitação estiver em uma direção perpendicular ao eixo de simetria quadrupolar, somente as transições de quantum duplo ( $\Delta m = \pm 2$ ) são excitadas, de forma que o operador densidade irá apresentar apenas termos de coerência de segunda ordem. Como esses termos de coerência não são detectados pelos métodos da RQN, um pequeno campo magnético deve ser aplicado ao sistema para que o efeito das transições possa ser observado. O código para simular esse experimento utiliza o mesmo esquema do exemplo 1 e é apresentado a seguir. A figura 4.15(a) mostra o resultado da simulação. Esse resultado pode ser comparados aos espectros experimentais obtidos na Ref. [85].

<sup>1</sup> spin = 3/2;

```

(* Parâmetros da interação quadrupolar *)
2  alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * (2 * Pi) * 28.1 * 106;
(* Parâmetros da interação Zeeman *)
3  wL = (2 * Pi) * 2.8 * 103; thetaZ = 30 * (Pi/180); phiZ = 0;
(* Parâmetros da interação de RF *)
4  w1 = (2*Pi) * 93.6 * 103; wRF = (2*Pi) * (1/2) * 28.1 * 106; phase = 0; thetaRF = Pi/2;
phiRF = 0;
(* Cálculo da evolução temporal do operador densidade *)
5  H0 = HQ[spin] + HZ[spin];
6  H1 = HRF[spin];
7  TP = 1.6 * 10-3
8  MagnusOrder = 1;
9  rho = Pulse[-H0];
(* Cálculo da transformada de Fourier *)
10 thetaDet = Pi/2; phiDet = Pi/2;
11 relaxation = 300;
12 fourier = FourierQuad[rho];

```

Observe que na linha 4, a frequência de RF foi definida tendo valor igual à metade da quadrupolar ( $\omega_{RF} = \omega_Q/2$ ). Na linha 8, define-se que a expansão de Magnus será utilizada até primeira ordem. Na linha 10, define-se a orientação da bobina de detecção como perpendicular à bobina de excitação ( $\theta_{RF} = \theta_{Det} = \pi/2$ ;  $\phi_{RF} = \phi_{Det} + \pi/2$ ). A figura 4.15(b) mostra o espectro simulado para um experimento idêntico ao aqui descrito, porém com detecção realizada na mesma bobina de excitação. A única diferença está na definição do parâmetro **phiDet** na linha 10 ( $\phi_{Det} = \phi_{RF} = 0$ ).

### ***Exemplo 7***

Os exemplos discutidos até o momento envolvem um único pulso não-seletivo. Os próximos exemplos mostram como simular experimentos que apresentam uma sequência de pulsos seletivos. O uso desses pulsos é especialmente importante no contexto da CQ, onde se requer uma manipulação precisa das populações e coerências do operador densidade.

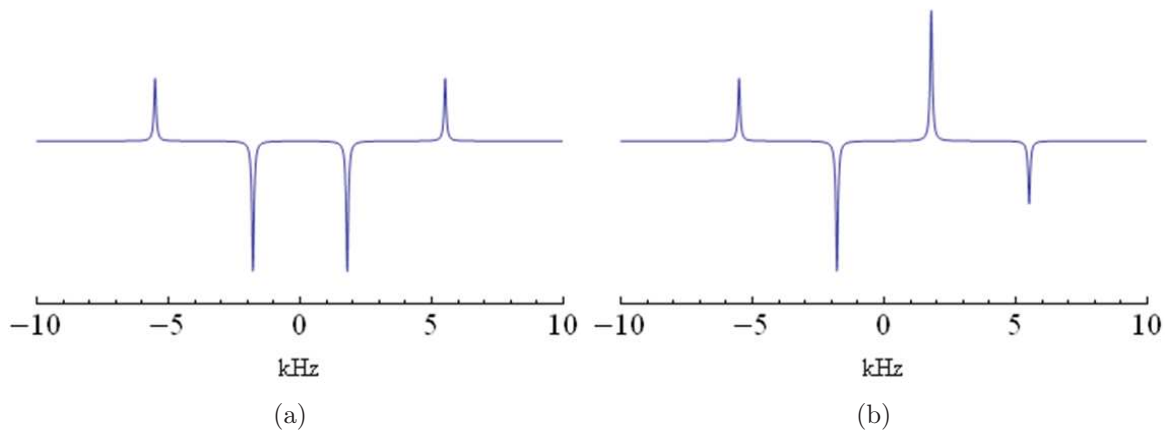


Figura 4.15: Simulação de espectros de RQN com perturbação Zeeman de  $^{35}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{KClO}_3$ . Os pulsos são aplicados com frequência igual à metade da frequência quadrupolar, excitando transições a dois fótons. O eixo de simetria do GCE é paralelo ao eixo-z e um campo magnético externo de 8 G é aplicado com  $\theta_Z = \pi/6$ . (a) Detecção com uma bobina perpendicular à bobina de excitação ( $\theta_{RF} = \theta_{Det} = \pi/2$ ;  $\phi_{RF} = \phi_{Det} + \pi/2 = 0$ ). (b) Detecção e excitação com a mesma bobina ( $\theta_{Det} = \theta_{RF} = \pi/2$ ;  $\phi_{Det} = \phi_{RF} = 0$ ).

Khitrin & Fung mostraram como obter estados pseudopuros de 2 q-bits usando RMN de alto campo de  $^{23}\text{Na}$  ( $\text{spin} = 3/2$ ) em um cristal líquido [18]. A equalização das populações é obtida por uma sequência de pulsos seletivos que excitam transições de quantum simples ou de quantum duplo. As coerências indesejáveis são eliminadas pela ação de um gradiente de campo magnético. O sinal é detectado após a aplicação de um pulso de leitura ( $\pi/20$ ); esse pulso caracteriza-se por apresentar alta intensidade e curta duração, excitando todas as transições uniformemente, de modo que as intensidades das linhas espectrais sejam proporcionais às diferenças de população entre os níveis. Essa sequência de pulsos pode ser implementada pelo cálculo sucessivo da função **Pulse**. O código exemplificando a obtenção dos quatro estados pseudopuros da base computacional encontra-se a seguir. Os quatro espectros simulados estão apresentados na figura 4.16. Os correspondentes espectros experimentais são mostrados na figura 4.17, que foi reproduzida a partir da figura 2 da Ref. [18].

1  $\text{spin} = 3/2$ ;

(\* Parâmetros da interação Zeeman \*)

2  $\text{wL} = (2*\text{Pi}) * (105.8 * 10^6)$ ;  $\text{thetaZ} = 0$ ;  $\text{phiZ} = 0$ ;

(\* Parâmetros da interação quadrupolar \*)

3  $\text{wq} = 63460.$ ; (\* frequência quadrupolar \*)

```

4  alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; eta = 0; cQ = 2*wq;
(* Hamiltoniano de equilíbrio *)
5  H0 = HQ[spin] + HZ[spin]
(* Parâmetros fixos da interação de RF *)
6  thetaRF = Pi/2; phiRF = 0; phase = 0;
7  MagnusOrder = 1;

(* Sequência de pulsos para gerar o estado pseudopuro 11 *)
8  rho0 = - H0;
9  wRF = (2*wL + wq)/2; TP = 0.5 * 10-3; w1 = Sqrt[2*wq * (Pi/(2* Sqrt[3] * TP))];
10 H1 = HRF[spin];
11 rho1 = Pulse[rho0];
12 G = (250 * 10-4); TG = 1.0 * 10-3;
13 rho2 = Grad[rho1];
14 wRF = wL; TP = 1.0 * 10-6; w1 = (Pi/20)/TP;
15 H1 = HRF[spin];
16 rho11 = Pulse[rho2];

(* Sequência de pulsos para gerar o estado pseudopuro 10 *)
17 rho0 = - H0;
18 wRF = (2*wL + wq)/2; TP = 0.5 * 10-3; w1 = Sqrt[2*wq * (Pi/(2 * Sqrt[3] * TP))];
19 H1 = HRF[spin];
20 rho1 = Pulse[rho0];
21 wRF = wL - wq; TP = (1.0 * 10-3)/2; w1 = 2 * (Pi/(Sqrt[3] * TP));
22 H1 = HRF[spin];
23 rho2 = Pulse[rho1];
24 G = (250 * 10-4); TG = 1.0 * 10-3;
25 rho3 = Grad[rho2];
26 wRF = wL; TP = 1.0 * 10-6; w1 = (Pi/20)/TP;
27 H1 = HRF[spin];
28 rho10 = Pulse[rho3];

```



(\* Sequência de pulsos para gerar o estado pseudopuro 01 \*)

```

29 rho0 = - H0;
30 wRF = (2 * wL - wq)/2; TP = 0.5 * 10-3; w1 = Sqrt[2*wq * (Pi/(2 * Sqrt[3] * TP))];
31 H1 = HRF[spin];
32 rho1 = Pulse[rho0];
33 wRF = wL + wq; TP = (1.0 * 10-3)/2; w1 = 2 * (Pi/(Sqrt[3] * TP));
34 H1 = HRF[spin];
35 rho2 = Pulse[rho1];
36 G = (250 * 10-4); TG = 1.0 * 10-3;
37 rho3 = Grad[rho2];
38 wRF = wL; TP = 1.0 * 10-6; w1 = (Pi/20)/TP;
39 H1 = HRF[spin];
40 rho01 = Pulse[rho3];

```

(\* Sequência de pulsos para gerar o estado pseudopuro 00 \*)

```

41 rho0 = - H0;
42 wRF = (2*wL - wq)/2; TP = 0.5 * 10-3; w1 = Sqrt[2*wq * (Pi/(2 * Sqrt[3]*TP))];
43 H1 = HRF[spin];
44 rho1 = Pulse[rho0];
45 G = (250 * 10-4); TG = 1.0 * 10-3;
46 rho2 = Grad[rho1];
47 wRF = wL; TP = 1.0 * 10-6; w1 = (Pi/20)/TP;
48 H1 = HRF[spin];
49 rho00 = Pulse[rho2];

```

(\* Cálculo das transformadas de Fourier \*)

```

50 thetaDet = Pi/2; phiDet = 0; relaxation = 400;
51 fourier11 = FourierPhase[rho11];
51 fourier10 = FourierPhase[rho10];
52 fourier01 = FourierPhase[rho01];
54 fourier00 = FourierPhase[rho00];

```

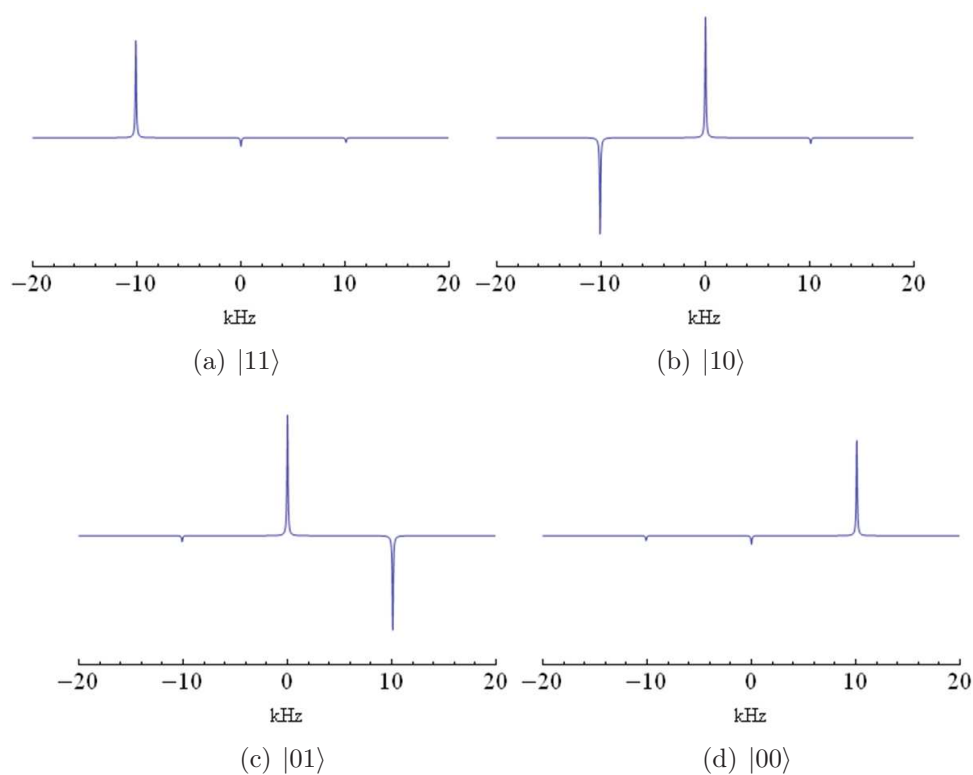


Figura 4.16: Espectros simulados referentes aos quatro estados pseudopuros da base computacional, obtidos por RMN de  $^{23}\text{Na}$  em um cristal líquido. Os valores dos parâmetros experimentais estão de acordo com a Ref. [18].

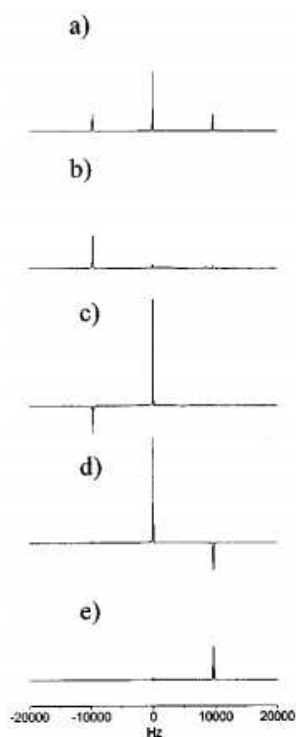


Figura 4.17: Espectros experimentais de RMN de  $^{23}\text{Na}$  em um cristal líquido, correspondendo (a) ao estado de equilíbrio e (b-e) aos quatro estados pseudopuros da base computacional. Retirado da Ref. [18].

### *Exemplo 8*

Em outro estudo [19], Khitrin et al. obtiveram estados pseudopuros para um sistema de 3 q-bits, usando RMN de  $^{133}\text{Cs}$  (spin =  $7/2$ ) em um cristal líquido sob a ação de um intenso campo magnético. Nesse caso, os experimentos envolveram pulsos de RF com multifrequência, que excitam diversas transições simultaneamente, proporcionando uma considerável economia de tempo. Pulsos com multifrequência podem ser implementados no programa aqui descrito definindo separadamente os hamiltonianos para cada frequência de RF e definindo o parâmetro **H1** como a soma de todos eles. Para se obter o estado pseudopuro associado com  $m = 7/2$ , por exemplo, o pulso deve manter inalterada a população desse estado, ao passo que provoca a equalização das populações dos demais estados. Isso pode ser realizado por um pulso consistindo da superposição de seis harmônicos, correspondendo às seis frequências de transição,  $\omega_{12}$ ,  $\omega_{23}$ ,  $\omega_{34}$ ,  $\omega_{45}$ ,  $\omega_{56}$  e  $\omega_{67}$ , com amplitudes proporcionais a 0,81, 0,93, 1, 1,03, 1,04 and 1,06, respectivamente [19]. A seguir, apresenta-se o código para implementação desse estado pseudopuro.

```

1  spin = 7/2;
(* Parâmetros da interação quadrupolar *)
2  wq = (2 * Pi) * (7.2 * 103);
3  alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 14 * wq;
(* Parâmetros da interação Zeeman *)
4  wL = 4.12 * 108; thetaZ = 0; phiZ = 0;
(* Hamiltoniano de equilíbrio *)
5  H0 = HQ[spin] + HZ[spin]
(* Parâmetros fixos da interação de RF *)
6  thetaRF = Pi/2; phiRF = 0; phase = 0;
7  MagnusOrder = 0;

(* Cálculo do hamiltoniano dependente do tempo *)
8  W1 = (2 * Pi) * (2/2.7) * 216; (* amplitude de referência *);
9  w1 = 0.81 * W1; wRF = wL - 2 * wq; h1 = HRF[spin];
10 w1 = 0.93 * W1; wRF = wL - wq; h2 = HRF[spin];
11 w1 = 1.00 * W1; wRF = wL; h3 = HRF[spin];

```

```

12 w1 = 1.03 * W1; wRF = wL + wq; h4 = HRF[spin];
13 w1 = 1.04 * W1; wRF = wL + 2 * wq; h5 = HRF[spin];
14 w1 = 1.06 * W1; wRF = wL + 3 * wq; h6 = HRF[spin];
15 H1 = h1 + h2 + h3 + h4 + h5 + h6;

```

(\* Cálculo da evolução temporal das populações \*)

```

16 num = 50;
17 population = Table[Table[0, 8], num];
18 Do[ TP = i * (10-4);
19 diag = (Diagonal[Pulse[-H0]]);
20 population[[ i ]] = Table[{1000 * TP, diag[[ j ]], {j, 1, 8}},
21 {i, 1, num}]
22 ListPlot[Transpose[population]];

```

(\* Cálculo do estado pseudopuro e pulso de leitura \*)

```

23 rho0 = -H0;
24 TP = 2.7*(10-3);
25 rho1 = Pulse[rho0];
26 G = (500* 10-3); TG = 1.0* 10-3;
27 rho2 = Grad[rho1];
28 w1 = 100*wq; wRF = wL; TP = (Pi/20)/w1;
29 H1 = HRF[spin];
30 rho3 = Pulse[rho2];

```

(\* Cálculo da transformada de Fourier \*)

```

31 thetaDet = Pi/2; phiDet = 0;
32 relaxation = 1000;
33 fourier = FourierQuad[rho3];

```

O hamiltoniano dependente do tempo é determinado nas linhas 8 a 15, através da soma dos seis harmônicos. O valor da duração do pulso capaz de criar o estado pseudopuro pode ser obtido observando a evolução da dinâmicas das populações individuais. O trecho do programa que vai da linha 16 até a 22 calcula, através de uma estrutura de

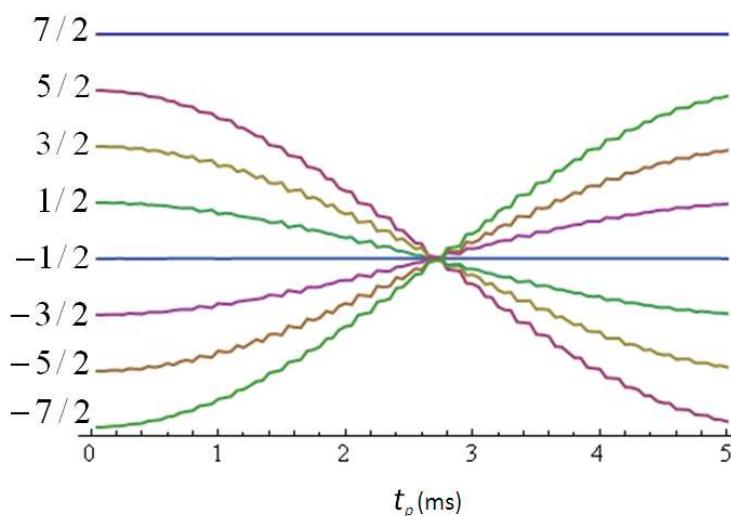


Figura 4.18: Populações em função do tempo do pulso (multifrequência), em um experimento de RMN de alto campo para núcleos com spin  $7/2$ . Para  $t_p \approx 2.7$  ms, todas as populações são equalizadas, exceto a correspondente a  $m = 7/2$ .

repetição (comando **Do**), as populações para vários valores da duração do pulso **TP**; o resultado está mostrado na 4.18. Como se pode observar, a população do estado  $|7/2\rangle$  permanece constante, enquanto as demais convergem para um mesmo valor em **TP** =  $2,7 \times 10^{-3}$  s. Esse resultado pode ser comparado ao mostrado na Fig. 2 da Ref. [19]. O estado pseudopuro é obtido pelo pulso com multifrequência sobre o estado de equilíbrio (linhas 23 a 25), seguido de um gradiente de campo magnético utilizado para eliminar as coerências (linhas 26 e 27). Um pulso  $\pi/20$  é aplicado para leitura dos espectros; em seguida, calcula-se a transformada de Fourier. O espectro simulado está mostrado na figura 4.19. Ele pode ser comparado ao espectro experimental obtido na Ref. [32], reproduzido na figura 4.20.

### **Exemplo 9**

Outro tipo de exemplo interessante lida com a dinâmica de rotação de núcleos quadrupolares de spin semi-inteiro para estados iniciais diferentes do estado de equilíbrio térmico. Este assunto é de grande interesse, considerando a existência de muitos métodos utilizados atualmente para aumento de sensibilidade de experimentos envolvendo núcleos quadrupolares com spin semi-inteiro, os quais são baseados em transferências de população. A maioria desses métodos envolve a saturação ou inversão das transições satélites (realizados por uma sequência de pulsos ou por pulsos de inversão adiabáti-

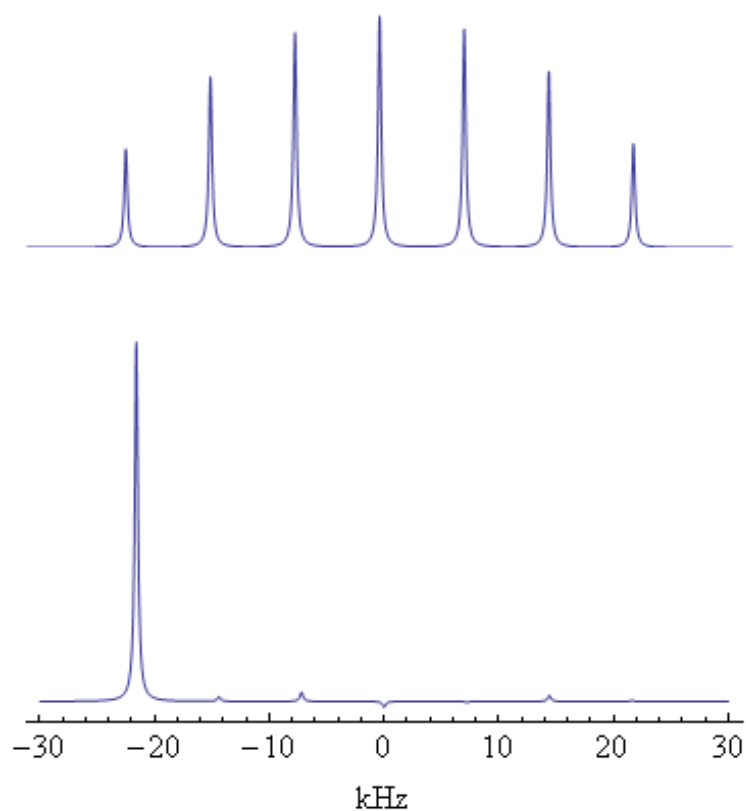


Figura 4.19: Simulação de espectros de RMN de  $^{133}\text{Cs}$  correspondentes ao estado de equilíbrio térmico (acima) e ao estado pseudopuro  $|000\rangle$  (abaixo).

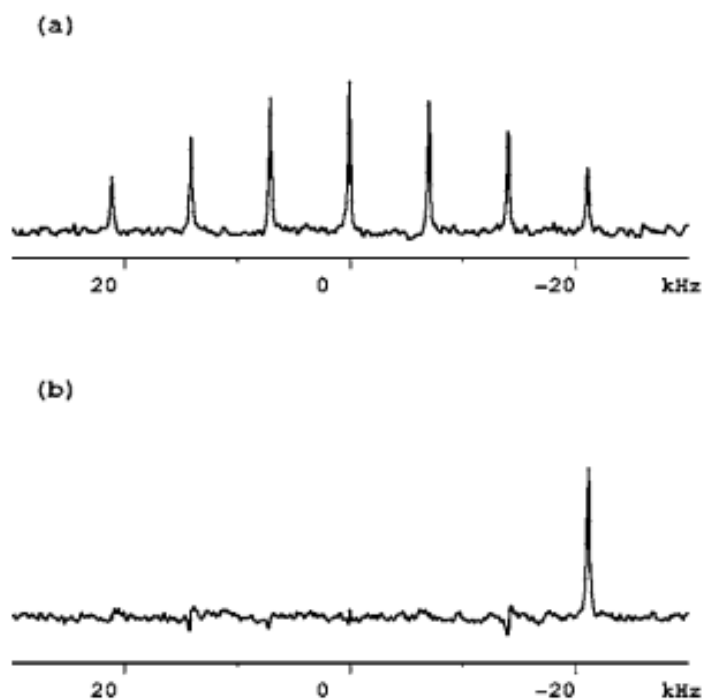


Figura 4.20: Espectros experimentais de RMN de  $^{133}\text{Cs}$  em um cristal líquido referentes (a) ao estado de equilíbrio e (b) a um estado pseudopuro. Retirado da Ref. [32].

cos) [87–90]. Em um trabalho recente [91], Nakashima et al. estudaram o efeito de pulsos não-seletivos em monocristais contendo núcleos quadrupolares, cujo estado inicial apresenta populações correspondendo às transições satélites invertidas. A inversão dessas populações foi realizada experimentalmente utilizando um pulso adiabático HS (secante hiperbólica) [87, 88]. Os resultados obtidos podem ser facilmente simulados a partir de um operador densidade inicial com as populações das transições satélites já invertidas.

Um experimento de RMN de núcleos com spin  $3/2$  analisado por Nakashima et al. consiste na determinação da intensidade relativa dos sinais em função do tempo de aplicação de um pulso não-seletivo (ou, equivalentemente, do ângulo de nutação). Como em qualquer sistema de núcleos com spin  $3/2$ , a magnetização-x pode ser decomposta em três componentes, referentes às duas transições satélites de  $M_x^{1,2}$  e  $M_x^{3,4}$  e à transição central  $M_x^{2,3}$ . Essas componentes podem ser calculadas em termos dos operadores de spin  $1/2$  fictício para spin  $3/2$  [92, 93], dados por:

$$I_x^{1,2} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad I_x^{2,3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$I_x^{3,4} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Em termos desses operadores, o operador de momento angular total na direção x é dado por

$$I_x = \sqrt{3} (I_x^{1,2} + I_x^{3,4}) + 2I_x^{2,3}. \quad (4.6)$$

As correspondentes magnetizações associadas às três transições são dadas por:

$$\langle M_x^{1,2}(t) \rangle \propto Tr \left( \rho(t) \sqrt{3} I_x^{1,2}(t) \right), \quad (4.7)$$

$$\langle M_x^{2,3}(t) \rangle \propto Tr \left( \rho(t) 2 I_x^{2,3}(t) \right), \quad (4.8)$$

e

$$\langle M_x^{3,4}(t) \rangle \propto Tr \left( \rho(t) \sqrt{3} I_x^{3,4}(t) \right). \quad (4.9)$$

O sistema utilizado foi um cristal de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), sob um campo magnético estático de 7,05 T, de forma que a frequência de Larmor para o  $^{23}\text{Na}$  é 79,46 MHz. O estado inicial foi construído invertendo-se as populações dos estados  $|3/2\rangle$  and  $|1/2\rangle$ , bem como a dos estados  $|-3/2\rangle$  and  $|-1/2\rangle$ ; o sistema é então excitado por um pulso não-seletivo com  $\omega_{RF} = \omega_L$ , para vários valores de  $t_p$ . O código-fonte completo para simular este experimento se encontra a seguir. Os valores de todos os parâmetros estão em conformidade com a Ref. [91]. O correspondente *output* desse programa é mostrado na figura 4.21. O resultado pode ser comparado à figura 3 da Ref. [91], reproduzida na figura 4.22.

1 spin = 3/2;

(\* Parâmetros das interações de equilíbrio \*)

2 wL = 2\* Pi \* 79.46 \*10<sup>6</sup>; thetaZ = 0; phiZ = 0;

3 alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 \* (2 \* Pi) \* 51.0 \* 10<sup>3</sup>;

4 H0 = HQ[spin] + HZ[spin];

(\* Parâmetros da interação dependente do tempo \*)

5 wRF = wL; w1 = Pi/(2 \* 10<sup>6</sup>); thetaRF = Pi/2; phiRF = 0; phase = 0;

6 MagnusOrder = 0;

7 H1 = HRF[spin];

(\* Matrizes dos operadores de spin 1/2 fictícios \*)

8 I12 = {{0, 1/2, 0, 0}, {1/2, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0}};

9 I23 = {{0, 0, 0, 0}, {0, 0, 1/2, 0}, {0, 1/2, 0, 0}, {0, 0, 0, 0}};

10 I34 = {{0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 1/2}, {0, 0, 1/2, 0}};

(\* Estado inicial \*)

11 rho0 = {{1, 0, 0, 0}, {0, 3, 0, 0}, {0, 0, -3, 0}, {0, 0, 0, -1}};

(\* Cálculo da intensidade relativa em função do ângulo de nutação \*)



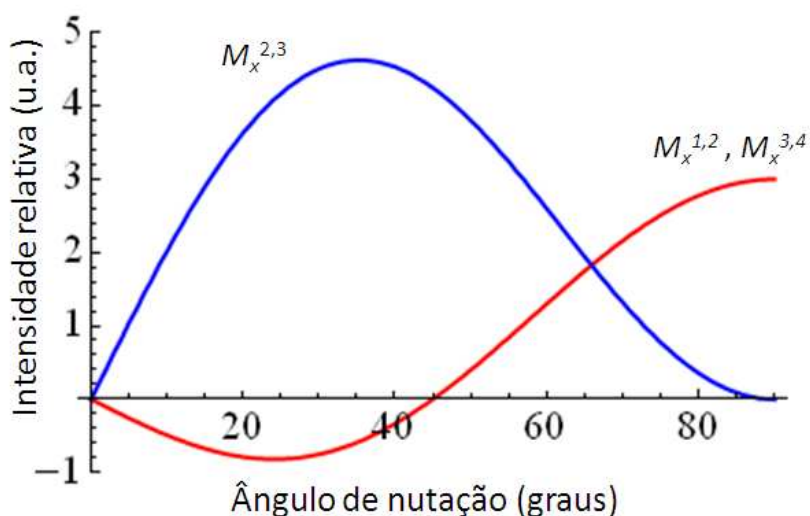


Figura 4.21: Simulação das intensidades relativas (transições satélites e central) em função do ângulo de nutação, para núcleos de  $^{23}\text{Na}$  em um cristal de  $\text{NaNO}_3$  com estado inicial apresentando as populações associadas com as transições satélites invertidas.

```

12 NumPoints = 30; PlotMax = 90;
13 M12 = Table[{0, 0}, {NumPoints + 1}];
14 M23 = Table[{0, 0}, {NumPoints + 1}];
15 M34 = Table[{0, 0}, {NumPoints + 1}];
16 Do[flip = i * (PlotMax/NumPoints);
17 TP = (flip/90) * (2 * 10-6);
18 rho1 = Pulse[rho0];
19 j12 = MatrixExp[-I*H0*TP].I12.MatrixExp[I*H0*TP];
20 j23 = MatrixExp[-I*H0*TP].I23.MatrixExp[I*H0*TP];
21 j34 = MatrixExp[-I*H0*TP].I34.MatrixExp[I*H0*TP];
22 M12[[i + 1]] = {flip, Sqrt[3] * Tr[rho1.j12]};
23 M23[[i + 1]] = {flip, 2 * Tr[rho1.j23]};
24 M34[[i + 1]] = {flip, Sqrt[3] * Tr[rho1.j34]},
25 {i, 1, NumPoints}]
26 ListPlot[{M12, M23, M34}]

```

No mesmo trabalho, Nakashima et al. realizaram uma análise para spin  $5/2$ , usando RMN de  $^{27}\text{Al}$  em um monocristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O estado inicial foi obtido do estado de equilíbrio pela inversão das populações dos estados  $|-5/2\rangle$  e  $|-3/2\rangle$ , seguida da inversão das populações dos estados  $|-3/2\rangle$  e  $|-1/2\rangle$ . Todos os procedimentos para realizar

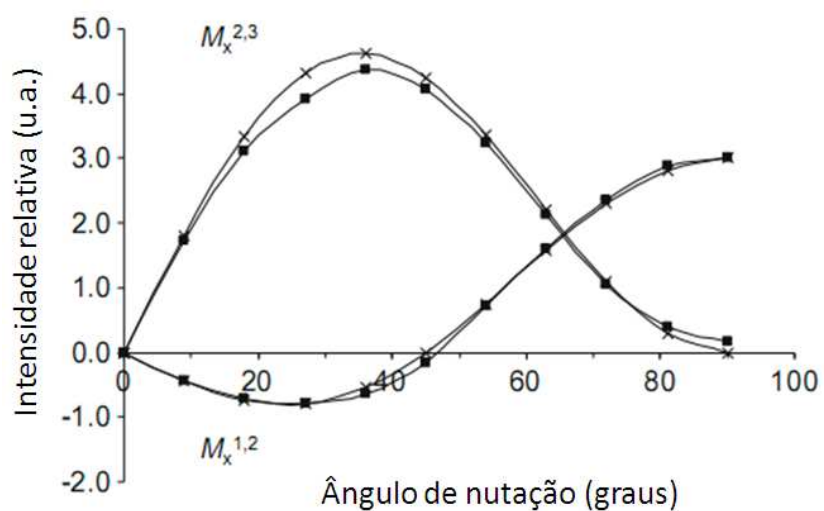


Figura 4.22: Figura retirada da Ref. [91] para comparação com os resultados simulados neste exemplo. O  $\times$  representa os valores simulados naquele trabalho, enquanto o quadrado representa os valores experimentais.

a simulação são similares ao mostrado para spin  $3/2$ ; o resultado da simulação está mostrado na figura 4.23 e pode ser comparado às simulações apresentadas na Ref. [91].

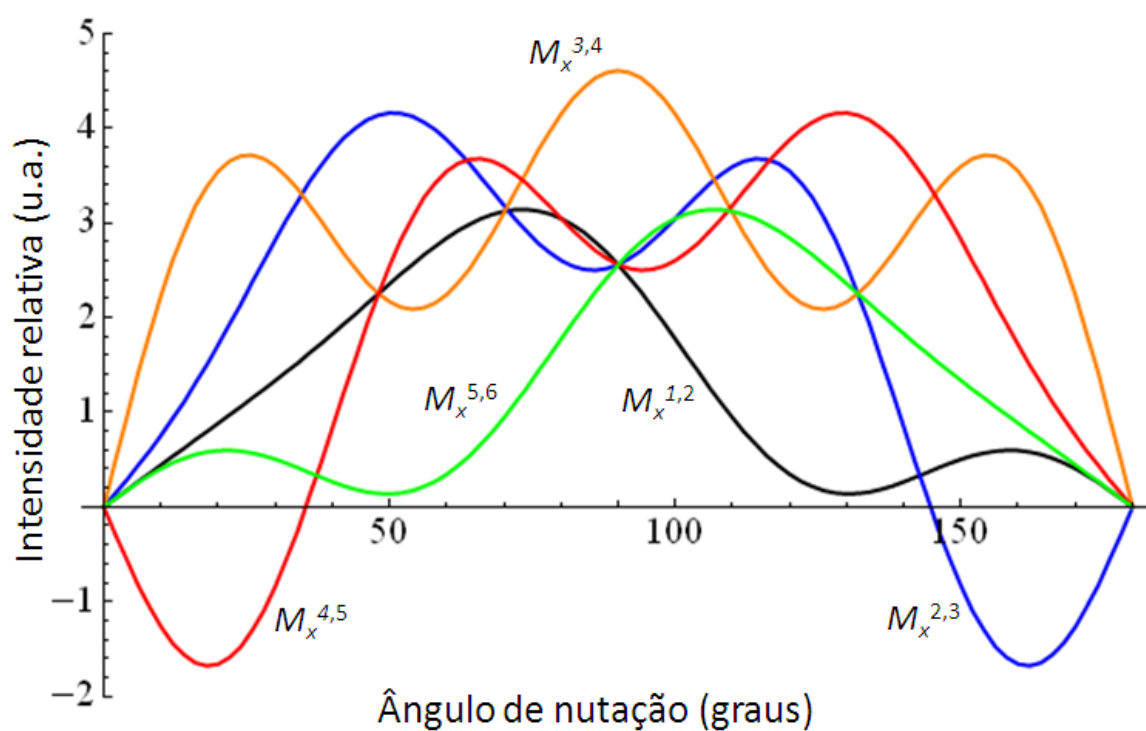


Figura 4.23: Simulação da intensidade relativa das transições em função do ângulo de nutação para um sistema de spin 5/2. O estado inicial é obtido por inversão das populações associadas às duas transições satélites de um mesmo lado da transição central.

## Capítulo 5

# Computação quântica via RQN

A técnica de RMN apresenta-se como um dos mais viáveis mecanismos para implementação de tarefas elementares de processamento da informação quântica. Essa viabilidade decorre, essencialmente, da relativa facilidade em se manipular os estados quânticos de *ensemble*, sem contudo destruir a coerência desses estados. Um passo natural no desenvolvimento da implementação de CQ de *ensemble* é buscar alternativas em sistemas similares, de modo que se possa tanto corroborar como possivelmente ampliar os diversos resultados já obtidos. Com esse intuito, propõe-se o uso da técnica de RQN para implementação de CQ. Devido à similaridade entre as técnicas de RMN e RQN, os procedimentos para obtenção dos estados pseudopuros, aplicação das portas lógicas e acesso dos resultados são similares aos apresentados no capítulo 2. No entanto, as particularidades da RQN proporcionam algumas diferenças fundamentais em relação à RMN, especialmente quanto à realização dos pulsos seletivos responsáveis pela manipulação do sistema. Um pulso seletivo constitui-se de uma distribuição de fótons com energia e momento angular limitados a uma pequena faixa de valores, de forma que esses fótons só sejam capazes de excitar transições selecionadas, excluindo as demais. Conforme discutido na subseção 3.2.3, em RMN de alto campo de núcleos quadrupolares os níveis de energia estão ordenados de modo que todas as transições possíveis apresentam as componentes-z de momento angular com mesmo sinal algébrico. Assim, as transições não podem ser selecionadas pelo momento angular dos fótons de RF, mas somente pela energia. Os pulsos devem então ter uma largura da banda de frequências

significativamente estreita, o que, por sua vez, demanda um tempo relativamente longo para a duração do pulso [96]. Já na RQN, os níveis de energia estão ordenados de forma que o sistema seja excitado diferentemente por fótons com diferentes sinais algébricos da componente-z do momento angular. Em decorrência desse fato, pode-se utilizar pulsos de RF circularmente polarizados para se obter um mecanismo de excitação seletiva não existente na RMN tradicional. Através do controle do estado de polarização do pulso de RF, é possível distinguir transições com valores de energia muito próximos (ou mesmo iguais), sem as fortes restrições sobre a duração temporal do pulso, o que determina uma vantagem da RQN comparada à RMN. Uma outra vantagem imediata da RQN é o custo relativamente baixo dos espectrômetros, uma vez que não são necessárias as bobinas supercondutoras que geram o intenso e estável campo magnético Zeeman. Apesar desses aspectos positivos, a RQN, assim como a RMN, apresenta uma limitação quanto ao número de q-bits que podem ser obtidos na prática, de forma que os resultados ficam restritos a casos de CQ em pequena escala. Além disso, existem poucos materiais com núcleos submetidos a uma interação quadrupolar suficientemente forte.

Este capítulo mostra como a RQN pode ser utilizada para implementação de CQ para sistemas de 2 e 3 qbits. A seção 5.1 descreve a ação de pulsos seletivos em RQN pura de sistemas de núcleos com spin  $3/2$ . A seção 5.2 mostra como esses pulsos podem ser utilizados para criação de estados pseudopuros de 2 q-bits. A seção 5.3 apresenta um processo de tomografia de estado quântico para o sistema de 2 q-bits descrito na seção anterior. Por fim, a seção 5.4 mostra como se pode obter estados pseudopuros de 3 q-bits a partir da RQN pura de spin  $7/2$ .

## 5.1 Pulsos seletivos em RQN pura

Nesta seção, realiza-se uma análise detalhada da ação de determinados pulsos de RF sobre um *ensemble* de núcleos de spin  $3/2$  submetidos a um GCE com simetria axial [38]. A evolução temporal do estado do sistema será calculada conforme descrito na seção 3.3, explicitando, passo a passo, as correspondentes matrizes do operador densidade. Inicialmente, os cálculos serão realizados para o caso em que os pulsos são linearmente

polarizados; em seguida, são utilizados pulsos circularmente polarizados. Comparando esses dois casos, obtém-se uma melhor compreensão da importância da polarização circular para atuar seletivamente nas transições com mesmo valor de energia.

O hamiltoniano quadrupolar para cada núcleo é dado por

$$H_Q = \frac{\hbar\omega_Q}{6} \left( 3I_Z^2 - \frac{15}{4}\hat{1} \right), \quad (5.1)$$

em que  $\omega_Q = e^2qQ/2\hbar$  é a frequência angular de ressonância quadrupolar. Esse hamiltoniano possui dois autovalores distintos, cada um deles duplamente degenerado:  $\hbar\omega_Q/2$ , associado aos auto-estados  $|\pm 3/2\rangle$ ; e  $-\hbar\omega_Q/2$ , associado aos auto-estados  $|\pm 1/2\rangle$ . O operador desvio no estado de equilíbrio, em primeira ordem na expansão de altas temperaturas, é dado por:

$$\Delta\rho_{eq} = -\frac{H_Q}{4kT}. \quad (5.2)$$

A representação matricial para esse operador, na base de auto-estados do sistema, é dada por

$$\Delta\rho_{eq} = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

A seguir, analisa-se, separadamente, a ação de pulsos de RF linear e circularmente polarizada sobre o estado de equilíbrio. Em ambos os casos, serão abordados os pulsos que excitam transições de quantum simples ( $\Delta m = \pm 1$ ) e de quantum duplo ( $\Delta m = \pm 2$ ).

### RF linearmente polarizada

Pulsos de RF linearmente polarizados são caracterizados por campos magnéticos que oscilam sempre em uma direção fixa. Seja essa direção perpendicular ao eixo de simetria do GCE. Logo, pode-se descrever, sem perda de generalidade, esse campo com direção paralela ao eixo  $\mathbf{x}$  e fase de oscilação nula, ou seja,

$$\vec{B}_{RF}(t) = B_1 \cos(\omega_{RF}t) \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.4)$$

em que  $B_1$  é a amplitude e  $\omega_{RF}$ , a frequência angular de oscilação. O hamiltoniano de RF, neste caso, é dado por

$$H_{RF}(t) = -\hbar\omega_1 I_x \cos(\omega_{RF}t), \quad (5.5)$$

em que  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Para núcleos com spin 3/2, obtém-se a seguinte representação matricial para esse operador:

$$H_{RF}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \cos \omega_{RF}t \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Na condição de ressonância quadrupolar,  $\omega_{RF} = \omega_Q$ , a matriz desse operador na descrição de interação é dada por

$$\tilde{H}_{RF}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + e^{2i\omega_Q t}) & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + e^{-2i\omega_Q t}) & 0 & 2 \cos \omega_Q t & 0 \\ 0 & 2 \cos \omega_Q t & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + e^{-2i\omega_Q t}) \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}(1 + e^{2i\omega_Q t}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Os termos de ordem zero e de primeira ordem da expansão de Magnus são, respectivamente,

$$\overline{\tilde{H}}_{RF}^{(0)} = -\frac{\sqrt{3}\hbar\omega_1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \overline{\tilde{H}}_{RF}^{(1)} = -\frac{3\hbar\omega_1^2}{32\omega_Q} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Considerando  $\omega_1 \ll \omega_Q$ , o termo de primeira ordem pode ser desprezado em relação ao de ordem zero. Conforme a equação 3.71, o cálculo da evolução temporal do operador densidade, inicialmente em equilíbrio, sob a ação de um pulso retangular de RF com

duração  $t_p$ , resulta em

$$\Delta\tilde{\rho}(t_p) = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} -\cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & 0 & 0 \\ -i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & \cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & -i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) \\ 0 & 0 & i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) & -\cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) \end{pmatrix}. \quad (5.9)$$

Verifica-se, portanto, que o efeito do pulso de RF em ressonância é provocar transições de quantum simples ( $\Delta m = \pm 1$ ) entre as populações dos estados  $|3/2\rangle$  e  $|1/2\rangle$ , bem como dos estados  $|-3/2\rangle$  e  $|-1/2\rangle$ , gerando termos de coerência entre eles. É importante observar que essas duas transições são excitadas simultaneamente, de forma que os pulsos linearmente polarizados não são capazes de distingui-las.

Na equação 5.9, o argumento da função **cos** é normalmente chamado de ângulo de nutação  $\theta$ ; isso se deve à analogia com os resultados matemáticos obtidos para a RMN de spin 1/2, em que os ângulos em questão possuem uma interpretação geométrica em termos da nutação do eixo de precessão dos spins — que, por sua vez, é paralelo ao vetor magnetização. O tempo do pulso correspondente à nutação de um ângulo  $\theta$  pode ser obtido pela equação

$$t_p(\theta) = \frac{2\theta}{\sqrt{3}\omega_1}. \quad (5.10)$$

Os pulsos com duração  $t_p(\pi/2)$  e  $t_p(\pi)$  provocam, respectivamente, a equalização e a inversão das populações dos níveis  $\{|+3/2\rangle, |+1/2\rangle\}$ , como também a dos níveis  $\{|-3/2\rangle, |-1/2\rangle\}$ .

A magnetização do sistema pode ser obtida da equação

$$\vec{M} = N \text{Tr} (\Delta\rho \cdot \vec{\mu}), \quad (5.11)$$

em que  $N$  é o número de núcleos do *ensemble* e  $\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$  é o operador vetor momento magnético. As componentes cartesianas desse vetor são dadas por:

$$M_x(t) = (\sqrt{3}N \hbar^2\gamma\omega_Q/4kT) \text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p/2) \text{sen} \omega_Q t; \quad (5.12)$$

$$M_y(t) = 0; \quad (5.13)$$



$$M_z(t) = 0; \quad (5.14)$$

em que a variável  $t$  ( $t > t_p$ ) é o tempo decorrido desde o início do pulso. Essas equações mostram que um pulso linearmente polarizado determina uma magnetização oscilante paralela à direção do campo magnético de RF, gerando assim um sinal que também é linearmente polarizado. Esse resultado pode ser comparado ao obtido, por meio da teoria de perturbação, na Ref. [40]

Transições de quantum duplo podem ser obtidas com RF oscilando com frequência  $\omega_{RF} = \omega_Q/2$  — metade do valor da frequência de ressonância [85, 95]. Neste caso, a matriz do hamiltoniano de RF na descrição de interação é dada por

$$\tilde{H}_{RF}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \cos\left(\frac{\omega_Q t}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}e^{i\omega_Q t} & 0 & 0 \\ \sqrt{3}e^{-i\omega_Q t} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3}e^{-i\omega_Q t} \\ 0 & 0 & \sqrt{3}e^{i\omega_Q t} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

A expansão de Magnus para esse operador mostra que o termo de ordem zero é identicamente nulo, enquanto o termo de primeira ordem é dado por

$$\overline{\tilde{H}}_{RF}^{(1)} = \frac{\hbar\omega_1^2}{2\omega_Q} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.16)$$

Portanto, para um pulso de duração  $t_p$ , o estado de equilíbrio é levado, conforme a equação 3.71, ao estado final

$$\Delta\tilde{\rho}(t_p) = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} -a & 0 & b-ic & 0 \\ 0 & a & 0 & b+ic \\ b+ic & 0 & a & 0 \\ 0 & b-ic & 0 & -a \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

em que:

$$a = \frac{1}{14} \left( 4 + 3 \cos\left(\frac{\sqrt{7}\omega_1 t_p}{2\omega_Q}\right) \right); \quad b = \frac{\sqrt{3}}{7} \left( \cos\left(\frac{\sqrt{7}\omega_1^2 t_p}{2\omega_Q}\right) - 1 \right); \quad c = \frac{\sqrt{21}}{14} \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{7}\omega_1^2 t_p}{2\omega_Q}\right).$$

As coerências de segunda ordem dos operadores acima caracterizam as transições de quantum duplo. O observável  $\vec{M} = NTr(\Delta\rho \cdot \vec{\mu})$  é nulo para esses estados, já que eles não apresentam coerência de primeira ordem.

Observa-se que essas transições de quantum duplo, assim como ocorre com as transições de quantum simples, não permitem a diferenciação das populações dos níveis degenerados, e, portanto, não atuam de forma seletiva sobre as duas transições com o mesmo valor de energia. Outro fato que deve ser destacado é que o menor valor que o parâmetro  $a$  pode assumir é  $1/14$ , e, portanto, não é possível aplicar pulsos que igualem, ou que invertam, as populações em transição. Esses dois fatos restringem significativamente a capacidade de se manipular as populações e as coerências dos estados quânticos, da forma necessária para a implementação de CQ. Esses problemas podem ser evitados com o uso de RF circularmente polarizada, como será verificado a seguir.

### RF circularmente polarizada

O vetor campo magnético  $\vec{B}_{RF}$  de um pulso circularmente polarizado caracteriza-se por possuir módulo constante, mas uma direção que gira em torno de um determinado eixo. Considerando que o campo magnético gira em torno do eixo  $z$  (eixo de simetria do GCE), ele pode ser escrito de duas maneiras distintas:

$$\vec{B}_{RF}^{\pm}(t) = B_1 (\cos(\omega_{RF}t) \hat{x} \pm \sin(\omega_{RF}t) \hat{y}). \quad (5.18)$$

O campo  $\vec{B}_{RF}^{+}$  é dito ser polarizado à direita (o sentido do seu giro obedece à regra da mão direita, com o polegar apontando para a orientação positiva do eixo  $z$ ); o campo  $\vec{B}_{RF}^{-}$  é polarizado à esquerda (pois, simetricamente, obedece à regra da mão esquerda). Os correspondentes hamiltonianos de RF, segundo a equação 3.15, são dados por

$$H_{RF}^{\pm}(t) = -\hbar\omega_1 (I_x \cos(\omega_{RF}t) \pm I_y \sin(\omega_{RF}t)), \quad (5.19)$$

em que  $\omega_1 = \gamma B_1$ . A representação matricial desses operadores é dada por

$$H_{RF}^{\pm}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} e^{\mp i\omega_{RF}t} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} e^{\pm i\omega_{RF}t} & 0 & 2 e^{\mp i\omega_{RF}t} & 0 \\ 0 & 2 e^{\pm i\omega_{RF}t} & 0 & \sqrt{3} e^{\mp i\omega_{RF}t} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} e^{\pm i\omega_{RF}t} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.20)$$

Para  $\omega_{RF} = \omega_Q$ , a descrição de interação para esses operadores resulta em:

$$\tilde{H}_{RF}^+(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 e^{-i\omega_Q t} & 0 \\ 0 & 2 e^{i\omega_Q t} & 0 & \sqrt{3} e^{-2i\omega_Q t} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} e^{2i\omega_Q t} & 0 \end{pmatrix}; \quad (5.21)$$

$$\tilde{H}_{RF}^-(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} e^{2i\omega_Q t} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} e^{-2i\omega_Q t} & 0 & 2 e^{i\omega_Q t} & 0 \\ 0 & 2 e^{-i\omega_Q t} & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.22)$$

Os respectivos termos de ordem zero da expansão de Magnus são:

$$\overline{\tilde{H}_{RF}^+}^{(0)} = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \overline{\tilde{H}_{RF}^-}^{(0)} = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.23)$$

Os termos de primeira ordem, por sua vez, são dados por:

$$\overline{\tilde{H}_{RF}^+}^{(1)} = -\frac{\hbar\omega_1^2}{8\omega_Q} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 4\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 \\ 4\sqrt{3} & 0 & -5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}; \quad \overline{\tilde{H}_{RF}^-}^{(1)} = -\frac{\hbar\omega_1^2}{8\omega_Q} \begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -5 & 0 & 4\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 4\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

Para  $\omega_1 \ll \omega_Q$ , é suficiente usar a aproximação de ordem zero dessa expansão, obtendo-

se, para um pulso de duração  $t_p$  sobre o estado de equilíbrio:

$$\Delta\tilde{\rho}^+(t_p) = -\frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} \cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & -i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & 0 & 0 \\ i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & -\cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (5.25)$$

$$\Delta\tilde{\rho}^-(t_p) = -\frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p) \\ 0 & 0 & -i\text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p) & \cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p) \end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

O efeito dos pulsos circularmente polarizados em ressonância é excitar seletivamente transições de quantum simples:  $3/2 \longleftrightarrow 1/2$ , para  $H_{RF}^+$ , e  $-3/2 \longleftrightarrow -1/2$ , para  $H_{RF}^-$ . Portanto, através da escolha apropriada do sentido da polarização, pode-se atuar seletivamente sobre qualquer uma dessas transições. O tempo de nutação de um ângulo  $\theta$ , para ambos os casos, é

$$t_p(\theta) = \frac{\theta}{\sqrt{3}\omega_1}. \quad (5.27)$$

O cálculo das componentes cartesianas dos vetores magnetização associados aos estados obtidos acima resulta em:

$$M_x^\pm(t) = (N\sqrt{3}\hbar^2\gamma\omega_Q/8kT) \text{sen}(\sqrt{3}\omega_1 t_p) \text{sen} \omega_Q t; \quad (5.28)$$

$$M_y^\pm(t) = \mp (N\sqrt{3}\hbar^2\gamma\omega_Q/8kT) \cos(\sqrt{3}\omega_1 t_p) \text{sen} \omega_Q t; \quad (5.29)$$

$$M_z^\pm(t) = \pm (N\hbar^2\gamma\omega_Q/4kT) \text{sen}^2(\sqrt{3}\omega_1 t_p). \quad (5.30)$$

em que a variável  $t$  ( $t > t_p$ ) é o tempo decorrido desde o início do pulso. Esse resultado pode ser comparado ao obtido na Ref. [40]. A magnetização gerada pelo pulso circularmente polarizado, portanto, possui uma componente-z constante e uma projeção no plano xy que gira. Essa magnetização girante dá origem a um sinal de RF também circularmente polarizado. Comparando as magnetizações associadas aos estados  $\Delta\tilde{\rho}^+$  e  $\Delta\tilde{\rho}^-$ , verifica-se que as componentes-z são opostas e que as projeções no plano xy giram em sentidos opostos, como era esperado.

As transições de quantum duplo são obtidas com  $\omega_{RF} = \omega_Q/2$ . Na descrição de interação, os hamiltonianos de RF são representados por:

$$\tilde{H}_{RF}^+(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} e^{\frac{i\omega_Q t}{2}} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} e^{\frac{-i\omega_Q t}{2}} & 0 & 2 e^{\frac{-i\omega_Q t}{2}} & 0 \\ 0 & 2 e^{\frac{i\omega_Q t}{2}} & 0 & \sqrt{3} e^{\frac{-3i\omega_Q t}{2}} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} e^{\frac{3i\omega_Q t}{2}} & 0 \end{pmatrix}; \quad (5.31)$$

$$\tilde{H}_{RF}^-(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} e^{\frac{3i\omega_Q t}{2}} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} e^{\frac{-3i\omega_Q t}{2}} & 0 & 2 e^{\frac{i\omega_Q t}{2}} & 0 \\ 0 & 2 e^{\frac{-i\omega_Q t}{2}} & 0 & \sqrt{3} e^{\frac{-i\omega_Q t}{2}} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} e^{\frac{i\omega_Q t}{2}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.32)$$

No cálculo dos hamiltonianos médios, os termos de ordem zero da expansão de Magnus são nulos, enquanto os termos de primeira ordem são dados por:

$$\overline{\tilde{H}_{RF}^+}^{(1)} = \frac{\hbar\omega_1^2}{2\omega_Q} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -7 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \overline{\tilde{H}_{RF}^-}^{(1)} = \frac{\hbar\omega_1^2}{2\omega_Q} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -7 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{3} & 0 & 3 \end{pmatrix}. \quad (5.33)$$

Os respectivos operadores densidade são dados por:

$$\Delta\tilde{\rho}^+(t_p) = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 & -i\text{sen}\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ i\text{sen}\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 & \cos\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad (5.34)$$

$$\Delta\tilde{\rho}^-(t_p) = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 & i\text{sen}\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i\text{sen}\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) & 0 & -\cos\left(\frac{2\sqrt{3}\omega_1^2 t_p}{\omega_Q}\right) \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

Observa-se, portanto, a excitação de quantum duplo, em que  $H_{RF}^+$  determina as transições  $3/2 \longleftrightarrow -1/2$ , e  $H_{RF}^-$ , as transições  $-3/2 \longleftrightarrow 1/2$ . Diferentemente do que foi

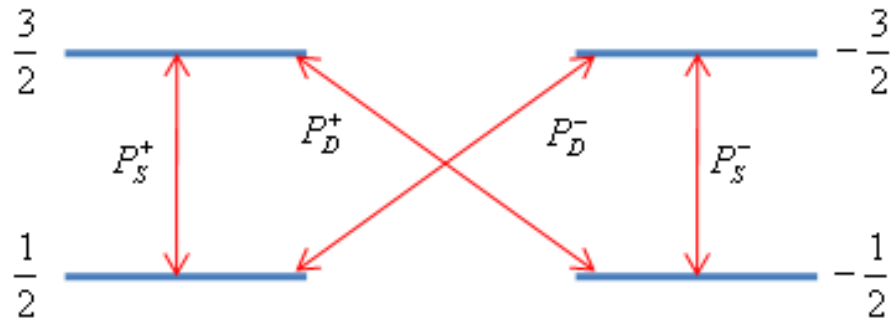


Figura 5.1: Ação dos pulsos seletivos circularmente polarizados.

visto no caso de excitação linear, os pulsos de quantum duplo também podem provocar a igualdade e a inversão das populações dos níveis, fato que será de fundamental importância para a construção dos estados pseudopuros e portas lógicas, como será discutido na próxima seção. De acordo com as equações acima, a duração do pulso que provoca uma nutação de um ângulo  $\theta$  é dada por

$$t_p(\theta) = \frac{\omega_Q \theta}{2\sqrt{3}\omega_1^2}. \quad (5.36)$$

Em resumo, os pulsos circularmente polarizados aqui descritos determinam quatro tipos de pulsos seletivos:  $P_S^+$ ,  $P_S^-$ ,  $P_D^+$ ,  $P_D^-$ , que atuam sobre as respectivas transições:  $(1/2 \longleftrightarrow 3/2)$ ,  $(-1/2 \longleftrightarrow -3/2)$ ,  $(-1/2 \longleftrightarrow 3/2)$ ,  $(1/2 \longleftrightarrow -3/2)$ , conforme está ilustrado na Fig. 5.1. A ação desses pulsos permite o controle sobre a dinâmica do sistema, possibilitando assim a execução de rotinas básicas de CQ em RQN, como será mostrado a seguir.

## 5.2 Estados de 2 q-bits

O *ensemble* de núcleos quadrupolares com spin  $3/2$  descrito na seção anterior pode representar um sistema de 2 q-bits. Isso é realizado mediante a seguinte associação de estados da base computacional:  $\{|3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle\} \longrightarrow \{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ . Conforme explicado na seção 2.4, o primeiro passo para realização prática da computação quântica de *ensemble* é a obtenção, a partir do estado de equilíbrio térmico, dos estados pseudopuros da base computacional. Esses estados podem ser obtidos através de

um procedimento conhecido como indexação temporal, que já foi utilizado com amplo sucesso na RMN tradicional. O objetivo dessa técnica de indexação é isolar o sinal do subconjunto de spins que estiverem em um determinado estado. Isso é realizado pela adição de sinais que se cancelam mutuamente, exceto os do estado desejado.

Como exemplo, considere o estado pseudopuro  $|11\rangle$ . O correspondente operador desvio desse estado pode ser obtido pela soma de três operadores, obtidos a partir de três diferentes experimentos, como mostrado na equação abaixo:

$$\Delta\tilde{\rho}_{11} = \Delta\tilde{\rho}_{eq} + P_S^+(\pi)\Delta\tilde{\rho}_{eq} + P_D^+(\pi)\Delta\tilde{\rho}_{eq}. \quad (5.37)$$

A primeira parcela acima é simplesmente o estado de equilíbrio térmico. A segunda parcela é obtida pela aplicação do pulso de quantum simples  $P_S^+(\pi)$  ao estado de equilíbrio; esse pulso inverte as populações dos estados  $|00\rangle$  e  $|01\rangle$ , e deve ter duração  $t(\pi) = \pi/(\sqrt{3}\omega_1)$ , conforme pode ser calculado a partir da Eq. 5.27. A terceira parcela acima é obtida, também a partir do estado de equilíbrio, pelo pulso de quantum duplo  $P_D^+(\pi)$ ; esse pulso inverte as populações dos estados  $|00\rangle$  e  $|10\rangle$  e sua duração, conforme pode ser deduzido da Eq. 5.36, é dada por  $t(\pi) = \pi\omega_Q/(2\sqrt{3}\omega_1^2)$ . Explicitando as matrizes, temos

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\rho}_{11} = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} & \left[ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \right] = \\ & = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}. \quad (5.38) \end{aligned}$$

O resultado acima pode ser reescrito como

$$\Delta\tilde{\rho}_{11} = \frac{\hbar\omega_Q}{8kT} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{\hbar\omega_Q}{2kT} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.39)$$

O primeiro termo desta expressão é proporcional ao operador identidade, ficando invariável durante todo o processo. O segundo termo é proporcional ao operador densidade  $|11\rangle\langle 11|$ , e representa o estado da base computacional. Verifica-se, assim, que esse estado é obtido pela soma dos três experimentos descritos, sendo que em cada um deles não ocorre mais do que um único pulso!

Os demais estados podem ser obtidos por procedimentos similares. O estado pseudopuro  $|00\rangle$  pode ser obtido pela soma

$$\Delta\tilde{\rho}_{00} = \Delta\tilde{\rho}_{eq} + P_S^-(\pi)\Delta\tilde{\rho}_{eq} + P_D^-(\pi)\Delta\tilde{\rho}_{eq}. \quad (5.40)$$

Os estados  $|10\rangle$  e  $|01\rangle$  podem ser obtidos diretamente dos estados anteriores através de um pulso de quantum simples:

$$\Delta\tilde{\rho}_{10} = P_S^-(\pi/2)\Delta\tilde{\rho}_{11}; \quad (5.41)$$

$$\Delta\tilde{\rho}_{01} = P_S^+(\pi/2)\Delta\tilde{\rho}_{00}. \quad (5.42)$$

Os resultados obtidos acima podem ser simulados pelo programa descrito no capítulo anterior, fornecendo-se assim mais um exemplo de utilização do programa. Os valores dos parâmetros quadrupolares são referentes ao núcleo  $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ ; esse sistema apresenta simetria axial e possui todos os requisitos necessários para se obter os estados pseudopuros da base computacional. A seguir apresenta-se o código para se gerar o estado pseudopuro  $|11\rangle$ ; os correspondentes gráficos de barras representando os quatro operadores pseudopuros são mostrados na Fig. 5.2.

### Simulação numérica dos estados pseudopuros



```

1  spin = 3/2;
(* Parâmetros quadrupolares *)
2  wq = (2 * Pi) * (28.1 * 106);
3  alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 2 * wq;
4  H0 = HQ[spin];

(* Estado de equilíbrio térmico *)
5  rhoEq = H0;

(* Aplicação do pulso  $P_S^+(\pi)$  *)
6  w1 = wq/1000; thetaRF = Pi/2; wRF = wq;
7  phiRF = 0; phase = 0; hx = HRF[spin];
8  phiRF = Pi/2; phase = Pi/2; hy = HRF[spin];
9  H1 = hx + hy;
10 TP = Pi/(Sqrt[3] * w1);
11 rhoS = Pulse[H0];

(* Aplicação do pulso  $P_D^+(\pi)$  *)
12 w1 = wq/1000; thetaRF = Pi/2; wRF = wq/2;
13 phiRF = 0; phase = 0; hx = HRF[spin];
14 phiRF = Pi/2; phase = Pi/2; hy = HRF[spin];
15 H1 = hx + hy;
16 TP = Pi * (wq/w1)/(2 * Sqrt[3] * w1);
17 MagnusOrder = 0;
18 rhoD = Pulse[H0];

(* Cálculo do estado pseudopuro  $|11\rangle$  *)
19 rho11 = rhoEq + rhoS + rhoD;

(* Plotando o gráfico de barras *)
20 Needs["BarCharts"]
21 BarChart3D[Re[rho11], BarSpacing -> 0.30, Axes -> False, Boxed -> False]

```

O código acima pode ser facilmente modificado para se implementar os demais estados pseudopuros. Por exemplo, para se simular o estado  $|00\rangle$ , as únicas mudanças necessárias são as helicidades dos pulsos de quantum simples e de quantum duplo, conforme descrito na equação 5.40. Isso é realizado no código, alterando-se o parâmetro **phase** para  $-\pi/2$  nas linhas 8 e 14.

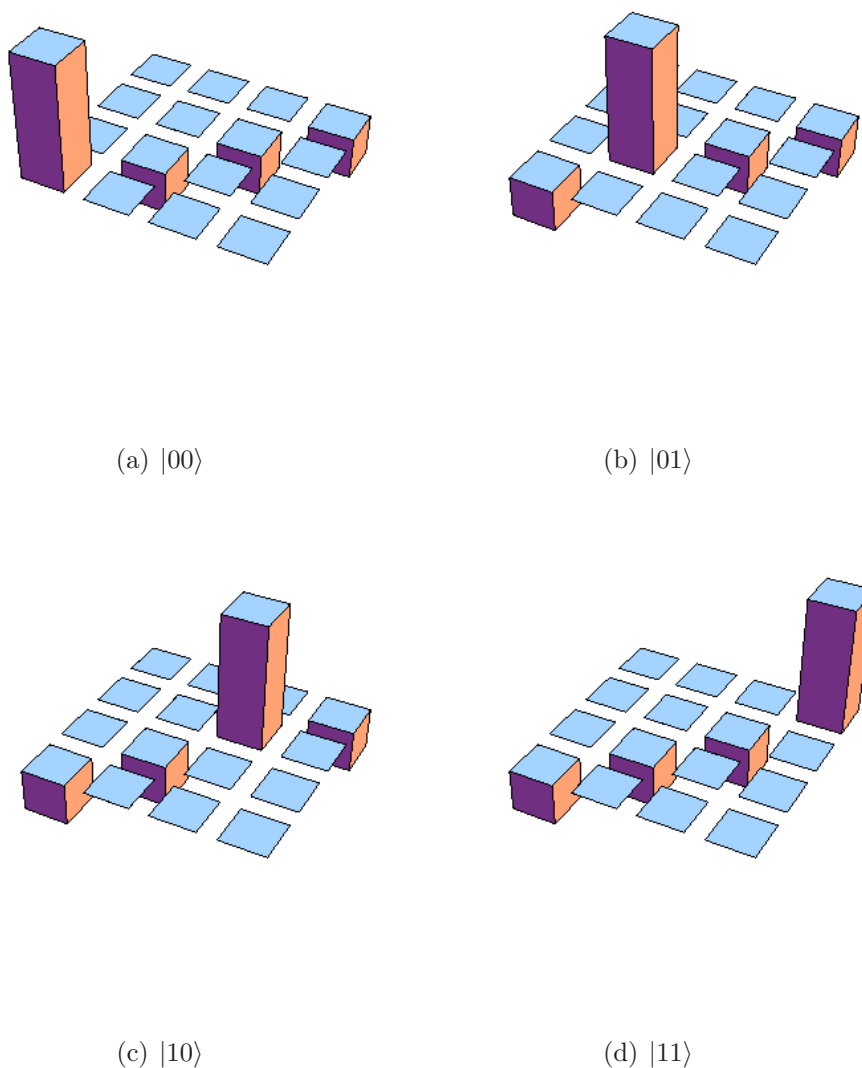


Figura 5.2: Partes reais das matrizes densidade correspondentes aos quatro estados pseudopuros da base computacional de um sistema de 2 q-bits ( $^{35}\text{Cl}$  em um cristal de  $\text{KClO}_3$ ), obtida por simulação numérica.

Assim como em RMN, as portas lógicas também podem ser implementadas através de pulsos seletivos específicos. Conforme demonstrado acima, os pulsos de quantum simples excitam as transições  $|00\rangle \longleftrightarrow |01\rangle$  e  $|10\rangle \longleftrightarrow |11\rangle$ , e portanto atuam somente sobre o segundo q-bit. As transições de quantum duplo, por sua vez, excitam as transições

$|00\rangle \longleftrightarrow |10\rangle$  e  $|01\rangle \longleftrightarrow |11\rangle$ , e portanto atuam somente sobre o primeiro q-bit. Como exemplo de porta lógica condicional, a porta CNot com controle no primeiro q-bit (que inverte o segundo q-bit se e somente se o primeiro for 1) pode ser obtida pelo pulso de quantum simples  $P_S^-(\pi)$ . Por outro lado, a porta CNot com controle no segundo q-bit pode ser obtida pelo pulso de quantum duplo  $P_D^-(\pi)$ .

### 5.3 Tomografia do estado quântico

Além da preparação dos dados e da execução das portas lógicas, uma necessidade fundamental para a implementação prática de CQ é a capacidade de leitura dos dados, isto é, a determinação de todos os elementos da matriz densidade. Em RQN, os observáveis típicos correspondem às componentes transversais da magnetização nuclear e estão diretamente relacionados às coerências de primeira ordem do respectivo operador densidade. Assim, através de uma análise espectral dos sinais induzidos, pode-se calcular os termos de primeira ordem do operador densidade e, por meio de experimentos complementares, que “transferem” as demais coerências para as posições de primeira ordem, torna-se possível reconstituir toda a matriz densidade e caracterizar completamente o estado quântico do sistema. Esse processo é conhecido como tomografia de estado quântico [13, 34, 97].

No caso geral, o sinal de RQN para o sistema de spin 3/2 descrito na seção anterior pode ser representado por duas componentes de radiação circularmente polarizadas com a mesma frequência, mas com helicidades inversas, provenientes das transições  $|3/2\rangle \longleftrightarrow |1/2\rangle$  e  $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ . Como as frequências das transições são idênticas, o espectro resultante terá apenas uma única linha, dada pela superposição dos dois sinais. Os termos de coerência podem ser obtidos a partir da análise do sinal detectado (em fase e quadratura) por duas bobinas cruzadas, paralelas, respectivamente, aos eixos x e y. Os correspondentes observáveis serão proporcionais aos termos

$$\text{tr}(\Delta\rho I_x) = +2 \text{Re}\Delta\rho_{23} + \sqrt{3}(\text{Re}\Delta\rho_{12} + \text{Re}\Delta\rho_{34}) \cos \omega_Q t + \sqrt{3}(\text{Im}\Delta\rho_{12} - \text{Im}\Delta\rho_{34}) \text{sen} \omega_Q t; \quad (5.43)$$

$$\text{tr}(\Delta\rho I_y) = -2 \text{Im}\Delta\rho_{23} - \sqrt{3}(\text{Im}\Delta\rho_{12} + \text{Im}\Delta\rho_{34}) \cos \omega_Q t + \sqrt{3}(\text{Re}\Delta\rho_{12} - \text{Re}\Delta\rho_{34}) \text{sen} \omega_Q t. \quad (5.44)$$

Através da detecção sensível à fase em cada bobina, pode-se determinar as quatro amplitudes de oscilação das funções **sen** e **cos** apresentadas nas equações acima, e, portanto, determinar a parte real e a parte imaginária das coerências  $\Delta\rho_{12}$  e  $\Delta\rho_{34}$  (e consequentemente de seus complexos conjugados  $\Delta\rho_{21}$  e  $\Delta\rho_{43}$ ), através de um simples sistema de equações lineares. Convém notar que a utilização de bobinas cruzadas para caracterização do sinal é um recurso próprio da RQN, não sendo adotada na RMN de alto campo, uma vez que nesta o sinal é sempre circularmente polarizado com a mesma helicidade, e as informações obtidas nas duas bobinas seriam redundantes.

Os demais elementos da matriz densidade são obtidos por experimentos adicionais, em que um ou mais pulsos de preparação, adequadamente escolhidos, são aplicados sobre o estado quântico que se quer determinar. Esses pulsos transformam o estado do sistema, de modo que as novas coerências de primeira ordem (que podem ser determinadas novamente pelas equações 5.43 e 5.44) estão relacionadas aos termos iniciais que não podiam ser determinados diretamente. Por exemplo, aplicando o pulso de duplo quantum  $P_D^+(\pi)$  ao estado  $\Delta\rho$ , obtêm-se as seguintes relações:

$$-\text{sen}\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{23} - \cos\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{23} = \text{Re}(P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{12}; \quad (5.45)$$

$$-\cos\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{23} + \text{sen}\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{23} = \text{Im}(P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{12}; \quad (5.46)$$

$$-\text{sen}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{14} + \cos\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{14} = \text{Re}(P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{34}; \quad (5.47)$$

$$-\cos\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{14} - \text{sen}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{14} = \text{Im}(P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{34}. \quad (5.48)$$

Resolvendo essas equações, obtêm-se as partes real e imaginária das coerências  $\Delta\rho_{23}$  e  $\Delta\rho_{14}$  e de seus complexos conjugados  $\Delta\rho_{32}$  e  $\Delta\rho_{41}$ . Por sua vez, aplicando-se a sequência  $P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)$  (ordem de aplicação da direita para a esquerda) ao estado  $\Delta\rho$  obtêm-se as relações:

$$-\cos\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{13} + \text{sen}\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{13} = \text{Re}(P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{12}; \quad (5.49)$$

$$\text{sen}\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Re}\Delta\rho_{13} + \cos\left(\frac{5\pi}{2\sqrt{3}}\right)\text{Im}\Delta\rho_{13} = \text{Im}(P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho)_{12}; \quad (5.50)$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right) \operatorname{Re}\Delta\rho_{24} + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right) \operatorname{Im}\Delta\rho_{24} = \operatorname{Re}\left(P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho\right)_{34}; \quad (5.51)$$

$$-\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right) \operatorname{Re}\Delta\rho_{24} + \cos\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right) \operatorname{Im}\Delta\rho_{24} = \operatorname{Im}\left(P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho\right)_{34}. \quad (5.52)$$

Resolvendo essas equações, obtêm-se as coerências  $\Delta\rho_{13}$ ,  $\Delta\rho_{24}$  e, conseqüentemente,  $\Delta\rho_{31}$  e  $\Delta\rho_{42}$ . Para se obter os termos da diagonal principal (populações), deve-se realizar mais três experimentos distintos, dados respectivamente pelos pulsos  $P_S^+(\pi/2)$ ,  $P_S^-(\pi/2)$  e pela seqüência  $P_D^+(\pi)P_S^+(\pi/2)$ , determinando as seguintes relações:

$$-\frac{1}{2}(\Delta\rho_{11} - \Delta\rho_{22}) = \operatorname{Im}\left(P_S^+(\pi/2)\Delta\rho\right)_{12}; \quad (5.53)$$

$$-\frac{1}{2}(\Delta\rho_{33} - \Delta\rho_{44}) = \operatorname{Im}\left(P_S^-(\pi/2)\Delta\rho\right)_{34}; \quad (5.54)$$

$$\frac{1}{2}(\Delta\rho_{22} - \Delta\rho_{33}) = \operatorname{Im}\left(P_D^+(\pi)P_S^+(\pi/2)\Delta\rho\right)_{12}. \quad (5.55)$$

Pode-se determinar essas quatro incógnitas (lembrando-se que as populações são sempre números reais) através das três equações acima, juntamente com a equação de invariância de traço

$$\Delta\rho_{11} + \Delta\rho_{22} + \Delta\rho_{33} + \Delta\rho_{44} = 0. \quad (5.56)$$

Assim, por meio de apenas seis experimentos, completa-se a determinação de todos os elementos da matriz densidade para esse sistema.

Como exemplo didático, realiza-se agora o processo de tomografia para um estado arbitrário, obtido pela seqüência de pulsos  $P_S^-(\pi/2)P_S^+(\pi/2)P_D^-(2\pi/3)P_D^+(\pi/3)$  aplicada ao estado inicial  $\Delta\rho_{11}$ . A figura 5.3 mostra os espectros simulados para os seis experimentos descritos acima. A matriz densidade pode ser construída a partir desses espectros; as amplitudes de oscilação dadas nas equações 5.43 e 5.44 são proporcionais às áreas sob os gráficos, de acordo com a teoria da transformada de Fourier [98]. Assim, calculando numericamente essas áreas, e seguindo o procedimento descrito acima, todos os elementos da matriz densidade são determinados. A figura 5.4 mostra os respectivos gráficos de barra para as partes real e imaginária do estado tomografado.

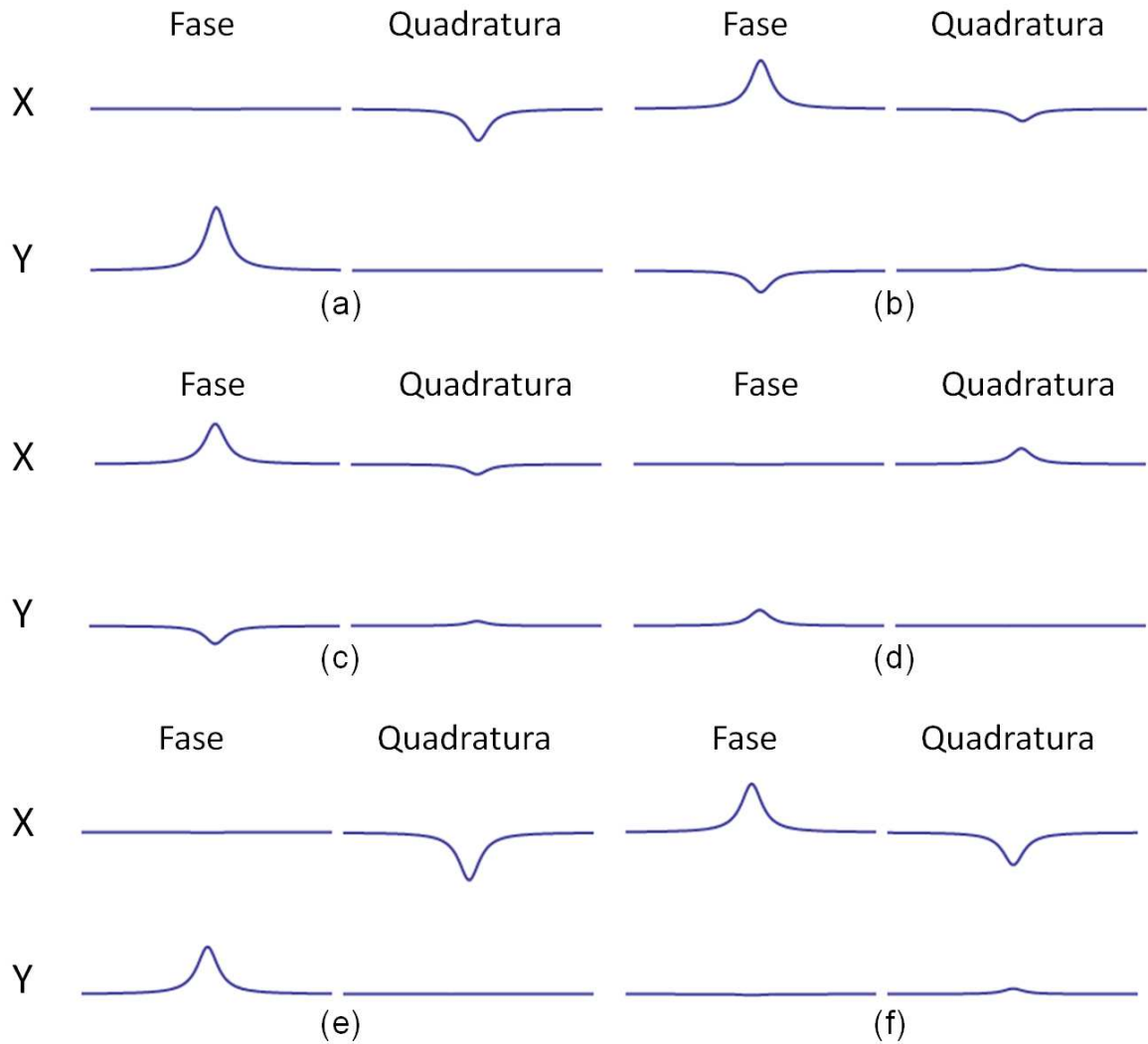


Figura 5.3: Simulação do processo de tomografia da matriz densidade do estado quântico  $\Delta\rho' = P_S^-(\pi/2)P_S^+(\pi/2)P_D^-(2\pi/3)P_D^+(\pi/3)\Delta\rho_{11}$ . Os espectros são obtidos após a preparação dos respectivos estados: (a)  $\Delta\rho'$ ; (b)  $P_D^+(\pi)\Delta\rho'$ ; (c)  $P_S^+(\pi)P_D^+(\pi)\Delta\rho'$ ; (d)  $P_S^+(\pi/2)\Delta\rho'$ ; (e)  $P_S^-(\pi/2)\Delta\rho'$ ; (f)  $P_D^+(\pi)P_S^+(\pi/2)\Delta\rho'$ .

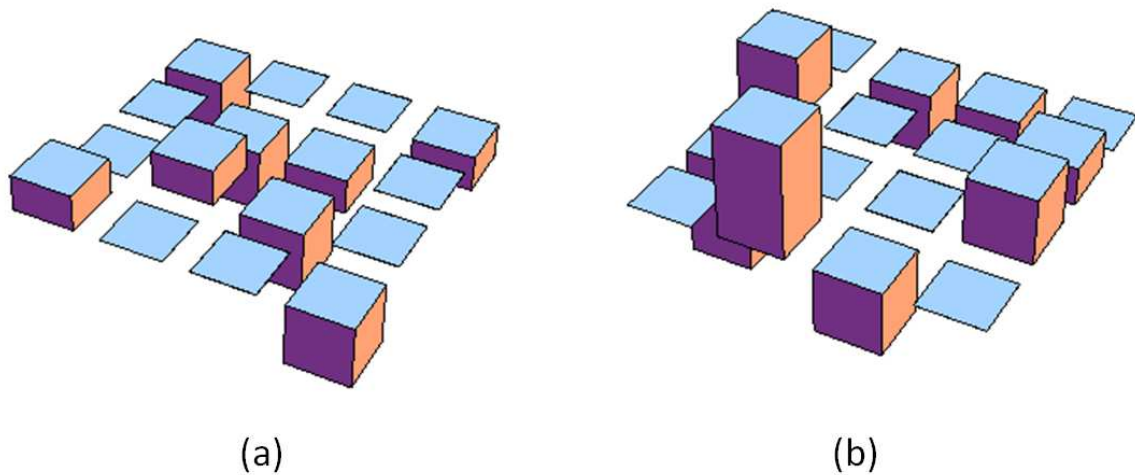


Figura 5.4: Gráficos de barras representando as partes real (a) e imaginária (b) obtidas da simulação do processo de tomografia do estado  $\Delta\rho' = P_S^-(\pi/2)P_S^+(\pi/2)P_D^-(2\pi/3)P_D^+(\pi/3)\Delta\rho_{11}$ .

## 5.4 Estados de 3 q-bits

Núcleos com spin  $7/2$  são descritos por estados quânticos de oito níveis, podendo ser utilizados para emular um sistema de 3 q-bits, conforme mostrado abaixo:

$$\begin{array}{ll}
 |7/2\rangle = |0\rangle = |000\rangle; & |-7/2\rangle = |7\rangle = |111\rangle; \\
 |5/2\rangle = |1\rangle = |001\rangle; & |-5/2\rangle = |6\rangle = |110\rangle; \\
 |3/2\rangle = |2\rangle = |010\rangle; & |-3/2\rangle = |5\rangle = |101\rangle; \\
 |1/2\rangle = |3\rangle = |011\rangle; & |-1/2\rangle = |4\rangle = |100\rangle.
 \end{array}$$

Considere um *ensemble* de núcleos quadrupolares com spin  $7/2$  submetidos a um GCE com simetria axial. O correspondente hamiltoniano quadrupolar é dado por:

$$H_Q = \frac{\hbar\omega_Q}{6} \left( 3I_Z^2 - \frac{63}{4}\hat{1} \right), \quad (5.57)$$

em que  $\omega_Q = e^2qQ/14\hbar$ . Esse hamiltoniano apresenta quatro autovalores distintos, cada um deles duplamente degenerado, dados por  $7\hbar\omega_Q/2$ ,  $\hbar\omega_Q/2$ ,  $-3\hbar\omega_Q/2$  e  $-5\hbar\omega_Q/2$ , associados, respectivamente, aos autoestados  $|\pm 7/2\rangle$ ,  $|\pm 5/2\rangle$ ,  $|\pm 3/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle$ . A figura 5.4 esboça o diagrama com os níveis de energia desse sistema. Assim como no caso de spin  $3/2$ , pulsos circularmente polarizados em torno do eixo de simetria podem atuar seletivamente sobre esse sistema, distinguindo as transições com mesmo valor de energia. A tabela 5.1 apresenta as respectivas frequências e helicidades dos pulsos seletivos

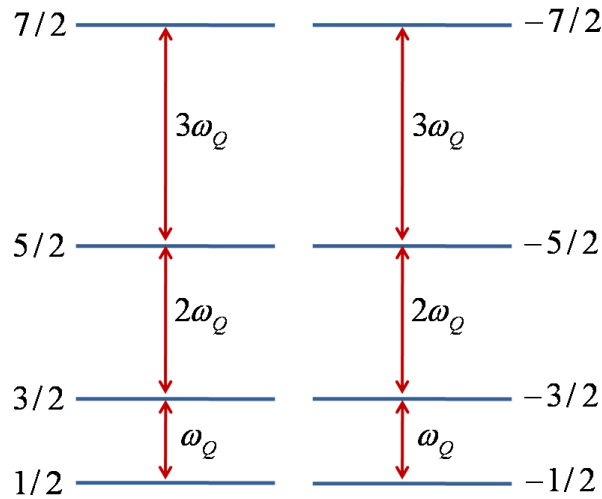


Figura 5.5: Diagrama dos níveis de energia para núcleos com spin  $7/2$  sob uma interação quadrupolar com simetria axial.

Tabela 5.1: Pulsos seletivos em RQN pura de núcleos com spin  $7/2$  (com simetria axial). O pulso  $P_{ij}$  excita seletivamente a transição entre os estados  $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$

| Quantum simples |            |                              |                               | Quantum duplo |            |                              |                                 |
|-----------------|------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|------------|------------------------------|---------------------------------|
| Pulso           | Helicidade | Frequência<br>( $\omega_Q$ ) | $\langle i   I_+   j \rangle$ | Pulso         | Helicidade | Frequência<br>( $\omega_Q$ ) | $\langle i   I_+^2   j \rangle$ |
| $P_{01}$        | +          | 3                            | $\sqrt{7}$                    | $P_{02}$      | +          | 2,5                          | $2\sqrt{21}$                    |
| $P_{12}$        | +          | 2                            | $2\sqrt{3}$                   | $P_{13}$      | +          | 1,5                          | $6\sqrt{5}$                     |
| $P_{23}$        | +          | 1                            | $\sqrt{15}$                   | $P_{24}$      | +          | 0,5                          | $4\sqrt{15}$                    |
| $P_{45}$        | -          | 1                            | $\sqrt{15}$                   | $P_{35}$      | -          | 0,5                          | $4\sqrt{15}$                    |
| $P_{56}$        | -          | 2                            | $2\sqrt{3}$                   | $P_{46}$      | -          | 1,5                          | $6\sqrt{5}$                     |
| $P_{67}$        | -          | 3                            | $\sqrt{7}$                    | $P_{57}$      | -          | 2,5                          | $2\sqrt{21}$                    |

de quantum simples e de quantum duplo para esse sistema. Novamente, a análise da dinâmica das populações pode ser simplificada usando-se o conceito de ângulo de nutação  $\theta$ . Os correspondentes tempos de duração dos pulsos  $P_{ij}(\theta)$  podem ser calculados diretamente a partir das equações:

$$t_{ij}(\theta) = \frac{\theta}{\omega_1 \langle i | I_+ | j \rangle} \quad (\text{quantum simples}); \quad (5.58)$$

$$t_{ij}(\theta) = \frac{\omega_Q \theta}{\omega_1^2 \langle i | I_+^2 | j \rangle} \quad (\text{quantum duplo}). \quad (5.59)$$

Os elementos de matriz nos denominadores das equações acima são facilmente calculados através da teoria de momento angular [61], e os seus valores são dados na tabela 5.1.

Os estados pseudopuros podem ser obtidos por uma sequência adequada de pulsos se-



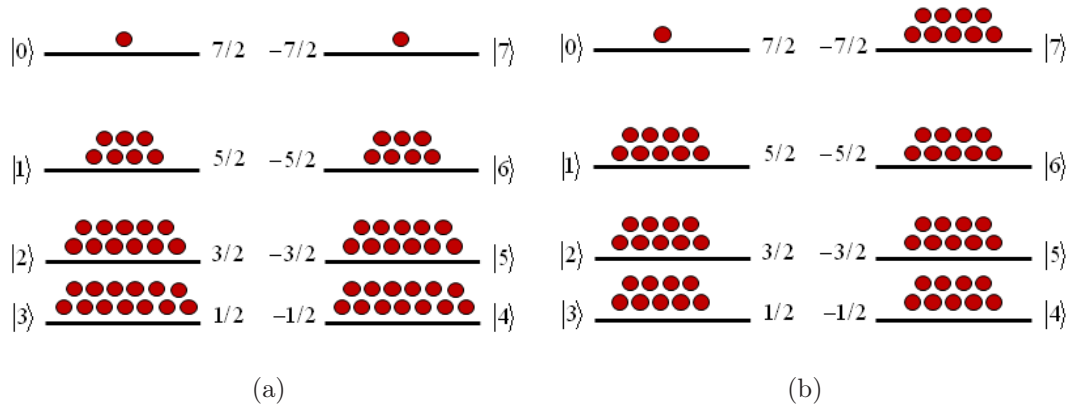


Figura 5.6: Diagrama representando as populações do (a) estado de equilíbrio térmico e do (b) estado pseudopuro  $|000\rangle$ , para o caso de RQN pura de spin  $7/2$ .

letivos, seguida da aplicação de um gradiente de campo magnético  $G$ . A utilização desse gradiente efetua a chamada indexação espacial, que, diferentemente da indexação temporal, pode ser implementada em um único experimento. Nesse processo, o sinal somado provém de partes espacialmente diferentes da amostra, que estão sobre condições diferentes, devido à presença do gradiente. O efeito resultante é fazer com que os spins individuais em pontos diferentes percam a correlação, anulando assim os termos de coerência do operador densidade. Como exemplo de obtenção de um estado pseudopuro, o estado  $|0\rangle = |000\rangle$  pode ser obtido do estado de equilíbrio térmico pela seguinte sequência  $S$ :

$$S = G \cdot P_{67}(\pi/2) \cdot P_{45}(\pi/2) \cdot P_{12}(\pi/2) \cdot P_{35}(\arccos(1/3)) \cdot P_{57}(\pi). \quad (5.60)$$

A figura 5.6 mostra um diagrama com as populações do estado de equilíbrio e do estado pseudopuro  $|0\rangle = |000\rangle$ . O código para simular a obtenção desse estado é mostrado abaixo. A figura 5.7 mostra o gráfico de barras representando o correspondente operador densidade.

### Simulação numérica da obtenção do estado $|0\rangle = |000\rangle$ .

1 spin = 3/2; MagnusOrder = 1;

Parâmetros quadrupolares

2 wq = (2 \* Pi) \* (30.0 \* 10<sup>6</sup>);

3 alphaQ = 0; betaQ = 0; gammaQ = 0; eta = 0; cQ = 14 \* wq;

4 H0 = HQ[spin];

Estado de equilíbrio térmico

5  $\rho_0 = -H_0$ ;

Aplicação do pulso  $P_{57}(\pi)$

6  $w_{RF} = 2.5 * w_q$ ;  $w_1 = w_q/1000$ ;  $\theta_{RF} = \pi/2$ ;

7  $\phi_{RF} = 0$ ;  $\text{phase} = 0$ ;  $h_x = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

8  $\phi_{RF} = \pi/2$ ;  $\text{phase} = -\pi/2$ ;  $h_y = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

9  $H_1 = h_x + h_y$ ;

10  $TP = (w_q/w_1^2) * (\pi/(2 * \sqrt{21}))$ ;

11  $\rho_1 = \text{Pulse}[\rho_0]$ ;

Aplicação do pulso  $P_{45}(\text{ArcCos}(1/3)/\pi)$

12  $w_{RF} = 0.5 * w_q$ ;  $w_1 = w_q/1000$ ;  $\theta_{RF} = \pi/2$ ;

13  $\phi_{RF} = 0$ ;  $\text{phase} = 0$ ;  $h_x = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

14  $\phi_{RF} = \pi/2$ ;  $\text{phase} = -\pi/2$ ;  $h_y = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

15  $H_1 = h_x + h_y$ ;

16  $TP = (\text{ArcCos}[1/3]/\pi) * (w_q/w_1^2) * (\pi/(4 * \sqrt{15}))$ ;

17  $\rho_2 = \text{Pulse}[\rho_1]$ ;

18 Aplicação do pulso  $P_{12}(\pi/2)$

19  $w_{RF} = 2 * w_q$ ;  $w_1 = w_q/1000$ ;  $\theta_{RF} = \pi/2$ ;

20  $\phi_{RF} = 0$ ;  $\text{phase} = 0$ ;  $h_x = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

21  $\phi_{RF} = \pi/2$ ;  $\text{phase} = \pi/2$ ;  $h_y = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

22  $H_1 = h_x + h_y$ ;

23  $TP = (1/w_1) * ((\pi/2)/(\sqrt{12}))$ ;

24  $\rho_3 = \text{Pulse}[\rho_2]$ ;

Aplicação do pulso  $P_{45}(\pi/2)$

25  $w_{RF} = w_q$ ;  $w_1 = w_q/1000$ ;  $\theta_{RF} = \pi/2$ ;

26  $\phi_{RF} = 0$ ;  $\text{phase} = 0$ ;  $h_x = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

27  $\phi_{RF} = \pi/2$ ;  $\text{phase} = -\pi/2$ ;  $h_y = H_{RF}[\text{spin}]$ ;

28  $H_1 = h_x + h_y$ ;

29  $TP = (1/w_1) * ((\pi/2)/(\sqrt{15}))$ ;

```
30 rho4 = Pulse[rho3];
```

Aplicação do pulso  $P_{67}(\pi/2)$

```
32 wRF = 3 * wq; w1 = wq/1000; thetaRF = Pi/2;
```

```
32 phiRF = 0; phase = 0; hx = HRF[spin];
```

```
33 phiRF = Pi/2; phase = - Pi/2; hy = HRF[spin];
```

```
34 H1 = hx + hy;
```

```
35 TP = (1/w1) * ((Pi/2)/(Sqrt[7]));
```

```
36 rho5 = Pulse[rho4];
```

Aplicação do gradiente de campo magnético

```
37 gamma = 1. * 107; G = (250 * 10-4); TG = 1.0 * 10-3;
```

```
38 rho6 = Grad[rho5];
```

Gráfico de barras

```
39 Needs["BarCharts"]
```

```
40 BarChart3D[Re[rho6], BarSpacing -> 0.30, PlotRange -> All, Axes -> False, Boxed -> False]
```

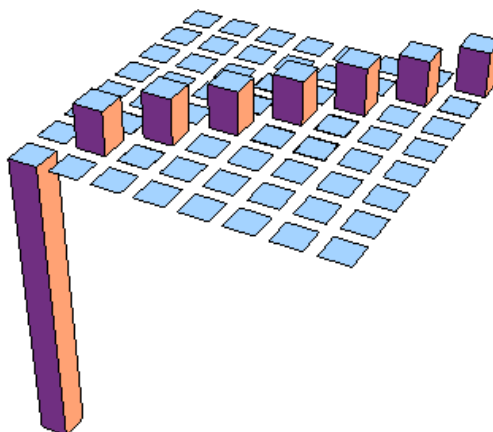


Figura 5.7: Simulação numérica da parte real do correspondente operador densidade associado ao estado pseudopuro  $|000\rangle$ , obtido por RQN pura de spin  $7/2$ .

## Capítulo 6

### Conclusões e perspectivas

A tese defendida neste trabalho é que a técnica de RQN pode ser utilizada para implementação de Computação Quântica em pequena escala, de forma similar ao que ocorre com a RMN de alto campo. A abordagem foi teórica/computacional, desenvolvendo um detalhado estudo analítico sobre a ação de pulsos de radiofrequência sobre um sistema de núcleos de spin  $3/2$ , submetidos à interação de quadrupolo nuclear com simetria axial, sem a presença da interação Zeeman, e apresentando um programa para simulação dos experimentos envolvidos. Conforme demonstrado, pulsos circularmente polarizados em torno do eixo de simetria podem atuar de forma seletiva sobre as transições desse sistema, tanto de quantum simples (excitadas sobre a condição de ressonância) como de quantum duplo (excitadas com frequência igual à metade da frequência quadrupolar). Esses pulsos seletivos proporcionam um meio prático de preparar, manipular e acessar a informação quântica do estado de *ensemble*. Estados pseudopuros de 2 q-bits podem ser obtidos a partir de um procedimento de indexação temporal, através da soma de três operadores densidade, obtidos de experimentos em que um único pulso seletivo de preparação é suficiente. Portas lógicas fundamentais, como a porta CNot, também podem ser implementadas através de um único pulso seletivo circularmente polarizado. Um processo de tomografia do estado quântico pode ser efetuado pela análise dos sinais medidos em duas bobinas cruzadas (com detecção sensível à fase); algumas das coerências de primeira ordem do operador densidade são associadas às amplitudes das oscilações desses sinais, e podem ser determinadas através da resolução de um simples sistema de

equações lineares. As demais coerências (de qualquer ordem) podem ser determinadas por experimentos adicionais, onde o sistema é preparado para leitura por meio de um ou mais pulsos seletivos, que “transferem” as coerências para posições em que podem ser calculadas. Em outro exemplo, mostrou-se como os pulsos circularmente polarizados podem ser utilizados para se obter um estado pseudopuro de 3 q-bits, a partir de um sistema de núcleos com spin  $7/2$ , sob interação quadrupolar pura com simetria axial.

Os resultados obtidos neste trabalho não foram testados experimentalmente, devido, principalmente, à ausência de um espectrômetro com uma sonda capaz de gerar os pulsos circularmente polarizados, especialmente nas condições exigidas pelos experimentos descritos, que envolvem tanto excitação de quantum simples como de quantum duplo. Apesar da relativa dificuldade em se construir um espectrômetro adequado, experimentos com polarização circular e de excitação a dois fótons já foram implementados experimentalmente, em um contexto diferente da RQN [40–42, 84, 85, 94, 95], e sua extensão para realizar os experimentos aqui propostos é aparentemente direta. A construção de tal espectrômetro beneficiaria o estudo geral da RQN, mesmo além dos resultados de CQ, uma vez que os pulsos circularmente polarizados exploram de forma natural a simetria do sistema físico, permitindo a realização de experimentos significativamente diferentes dos normalmente implementados nos espectrômetros tradicionais.

Especificamente quanto aos resultados de CQ, a RQN enfrenta as mesmas dificuldades da RMN, principalmente quanto à limitação do número q-bits [38]. A emulação de vários q-bits por meio de núcleos quadrupolares enfrenta um problema maior ainda, já que a não-ocorrência de núcleos com spin maior do que  $9/2$  limita o tamanho do sistema físico a 3 q-bits. Portanto, a evolução do estudo da RQN como mecanismo de implementação de CQ exige necessariamente que se estudem sistemas quadrupolares acoplados, possivelmente combinando resultados da RMN e da RQN. Em verdade, mesmo que a limitação do número de q-bits seja uma dificuldade insuperável à construção de um computador quântico prático, os resultados em pequena escala da RMN/RQN são extremamente importantes do ponto de vista científico, especialmente por se tratar de estados de *ensemble*, em que as propriedades quânticas podem ser medidas macroscopicamente, de forma que esse sistema é muito útil para se estudar a correlação dos aspectos quânticos e clássicos encontrados na Natureza.

Uma segunda vertente do trabalho foi a construção de um programa de simulação numérica de experimentos gerais de RMN de núcleos quadrupolares, incluindo a RQN. Diversos experimentos, em variados contextos, foram simulados, buscando mostrar a abrangência e a versatilidade do programa, assim como sua facilidade de uso. Apesar de sua grande generalidade, a relaxação foi tratada de forma simplificada, adotando uma única taxa de relaxação transversal para representar fenomenologicamente os seus efeitos; uma das expectativas do autor é generalizar o programa, incluindo funções que permitam tratar individualmente o efeito da relaxação sobre as populações e coerências do operador densidade. Outro objetivo será simular experimentos que envolvam a formação de ecos como também a obtenção de espectros de pó para materiais policristalinos.

# Apêndice A

## Código fonte do programa

```
(* Sistema de unidades normalizado *)

hbar = 1; (* constante de Plank *)

kB = 1; (* constante de Boltzmann *)

T = 1; (* temperatura *)

(* Funções para calcular os operadores de momento angular *)

JPlus[spin_] := Table[Sqrt[(spin + j)(spin - j + 1)] * KroneckerDelta[-i, -j + 1],
{i, -spin, spin}, {j, -spin, spin}]

JMinus[spin_] := Table[Sqrt[(spin - j)(spin + j + 1)] * KroneckerDelta[-i, -j - 1],
{i, -spin, spin}, {j, -spin, spin}];

Jx[spin_] := 1/2 *(JPlus[spin] + JMinus[spin]);

Jy[spin_] := (1/(2 *I) ) * (JPlus[spin] - JMinus[spin]);

Jz[spin_] := DiagonalMatrix[Table[-i, {i, -spin, spin}]];

J2[spin_] := spin * (spin + 1)* IdentityMatrix[2 * spin + 1];

VectorJ[spin_] := {Jx[spin], Jy[spin], Jz[spin]};

(* Hamiltoniano Zeeman *)
```

```

HZ[spin_] := Module[{nL = {Sin[thetaZ] * Cos[phiZ], Sin[thetaZ] * Sin[phiZ],
Cos[thetaZ]}}, (- hbar * wL) * ( nL.VectorJ[spin]);

(* Hamiltoniano Quadrupolar *)

HQ[spin_] := Module[{v0, v1plus, v1minus, v2plus, v2minus, hq},
v0 = (1/2) * ((3 * Cos[betaQ]^2 - 1)/2 +
Sqrt[3/8] * Sqrt[1/6] * eta * Sin[betaQ]^2 * (Exp[2 * I * gammaQ] + Exp[-2 * I * gammaQ]));
v1plus = (1/2)*(-Sqrt[3/8] * Sin[2 * betaQ] * Exp[I * alphaQ] +
Sqrt[1/6] * eta * -((1 - Cos[betaQ])/2)* Sin[betaQ] * Exp[I * (alphaQ - 2 * gammaQ)]
+ ((1 + Cos[betaQ])/2) * Sin[betaQ] * Exp[I*(alphaQ + 2 * gammaQ)]));
v1minus = (1/2) * (+Sqrt[3/8] * Sin[2 * betaQ] * Exp[-I * alphaQ] +
Sqrt[1/6] * eta * -((1 + Cos[betaQ])/2)* Sin[betaQ] * Exp[-I *(alphaQ + 2 * gammaQ)] +
((1 - Cos[betaQ])/2)* Sin[betaQ] * Exp[I *(-alphaQ + 2 * gammaQ)]));
v2plus = (1/2)*(Sqrt[3/8] * Sin[betaQ]^2 * Exp[2 * I * alphaQ] +
Sqrt[1/6] * eta * (((1 - Cos[betaQ])^2/4)* Exp[2 * I *(alphaQ - gammaQ)] +
((1 + Cos[betaQ])^2/4) * Exp[2 * I * (alphaQ + gammaQ)]));
v2minus = (1/2) * (Sqrt[3/8] * Sin[betaQ]^2 * Exp[-2 * I *alphaQ] +
Sqrt[1/6] * eta * (((1 + Cos[betaQ])^2/4) * Exp[-2 * I * (alphaQ + gammaQ)] +
((1 - Cos[betaQ])^2/4) * Exp[2 * I * (-alphaQ + gammaQ)]));
hq = ((cQ)/(spin * (2 * spin - 1) * hbar^2)) *
((1/2) * (3 * MatrixPower[Jz[spin], 2] - J2[spin]) * v0 +
(Sqrt[6]/4) * (Jz[spin].JPlus[spin] + JPlus[spin].Jz[spin]) * v1minus -
(Sqrt[6]/4) * (Jz[spin].JMinus[spin] + JMinus[spin].Jz[spin]) * v1plus +
(Sqrt[6]/4) * MatrixPower[JPlus[spin], 2] * v2minus +
(Sqrt[6]/4) * MatrixPower[JMinus[spin], 2] * v2plus);
Return[Chop[hq]];

```



(\* Hamiltoniano de Radiofrequência \*)

**HRF[spin\_] :=**

Module[{nRF = {Sin[thetaRF] \* Cos[phiRF], Sin[thetaRF] \* Sin[phiRF], Cos[thetaRF]}},

(hbar\* w1 \* Cos[wRF \* t - phase]) \* (nRF.VectorJ[spin]);

(\* Cálculo da evolução temporal do operador densidade \*)

**Pulse[d\_] :=**

Module[{changebasis, hdiagonal, h0, h1, hrf, hrf1, comutador, int, hrf2, dens},

changebasis = Chop[Transpose[(Eigenvectors[H0])]];

hdiagonal = Chop[(Inverse[changebasis].H0.changebasis), 1];

h0 = Chop[Expand[ExpToTrig[(MatrixExp[(I \* hdiagonal \* t)/hbar].

(Inverse[changebasis].H1.changebasis).

MatrixExp[-(I \* hdiagonal \* t)/hbar]]]] + 0.;

hrf1 = Table[0., {i, 1, 2 \* spin + 1}, {j, 1, 2 \* spin + 1}];

Do

[Do[int = 0.;

Do[int = int + (1/TP) \* Chop[Integrate[(h0[[i, j]])[[k]], {t, 0, TP}]]];,

{k, 1, Length[h0[[i, j]]]};

hrf1[[i, j]] = Chop[int];, {j, 1, 2 \* spin + 1}, {i, 1, 2 \* spin + 1}];

h1 = Chop[MagnusOrder \* (MatrixExp[(I \* hdiagonal \* t)/hbar].

(Inverse[changebasis].H1.changebasis).MatrixExp[-(I \* hdiagonal \* t)/hbar]]];

comutador = Chop[MagnusOrder \* Expand[ExpToTrig[((h1 /. t -> t1).(h1 /.t -> t2))

-((h1 /.t -> t2).(h1 /. t -> t1))]]] + 0.;

hrf2 = Table[0., {i, 1, 2 \* spin + 1}, {j, 1, 2 \* spin + 1}];

Do[

```

Do[int = 0.;

Do[int = int + (-I/(2 * TP)) * Integrate[(Integrate[(commutador[[i, j]])[[k]],
{t2, 0, t1}]), {t1, 0, TP}];, {k, 1, Length[commutador[[i, j]]}];

hrf2[[i, j]] = Chop[int];, {j, 1, 2 * spin + 1}, {i, 1, 2 * spin + 1};

hrf = hrf1 + hrf2;

dens = Chop[MatrixExp[-(I * hrf * TP)/hbar].

(Inverse[changebasis].d.changebasis).MatrixExp[(I * hrf * TP)/hbar]];

Return[Chop[changebasis.((MatrixExp[-(I * hdiagonal * TP)/hbar]. dens.
MatrixExp[(I * hdiagonal * TP)/hbar])).Inverse[changebasis]]];

(* Funções para cálculo dos observáveis *)

Observable[spin _] :=

Module[{nDet = {Sin[thetaDet] * Cos[phiDet], Sin[thetaDet] * Sin[phiDet],
Cos[thetaDet]}}, ( nDet.VectorJ[spin])];

Mag[d _] := Chop[ExpToTrig[Chop[Tr[Observable[spin].
(MatrixExp[-(I * H0 * t)/hbar].d.MatrixExp[(I * H0 * t)/hbar]]], 1] + 0.;

FID[d _] := Module[{R = relaxation, fid},

fid = (Chop[ExpToTrig[Chop[Tr[Observable[spin].
(MatrixExp[-(I * H0 * t)/hbar].d.MatrixExp[(I * H0 * t)/hbar]]], 1])* Exp[-R * Abs[t]]
+ 0.;

Return[fid]]

FourierPhase[d _] := Module[{fourier, phase},

fourier = Chop[Refine[FourierTransform[FID[d], t, w], w ∈ Reals]] + 0.;

phase = Sum[(Chop[Refine[Re[Numerator[fourier[[i]]],
w ∈ Reals]])/(Refine[Denominator[fourier[[i]], w ∈ Reals]), {i, 1, Length[fourier]}];

```

Return[phase]]

**FourierQuad[d\_]** := Module[{fourier, quad},

fourier = Chop[Refine[FourierTransform[FID[d], t, w], w ∈ Reals]] + 0.;

quad = Sum[(Chop[Refine[Im[Numerator[fourier[[i]]]],

w ∈ Reals]])/(Refine[Denominator[fourier[[i]]],

w ∈ Reals]), {i, 1, Length[fourier]}];

Return[quad]]

**FourierAbs[d\_]** := Module[{fourier, absol},

fourier = Chop[Refine[FourierTransform[FID[d], t, w], w ∈ Reals]] + 0.;

absol = Sum[(Chop[Refine[Abs[Numerator[fourier[[i]]]],

w ∈ Reals]])/(Refine[Denominator[fourier[[i]]],

w ∈ Reals]), {i, 1, Length[fourier]}];

Return[absol]]

(\* Gradiente de campo magnético \*)

**HG[spin\_]** := gamma \* G \* z \* Jz[spin];

**Grad[d\_]** := Module[{dens},

dens = Integrate[MatrixExp[-(I \* (H0 + HG[spin]) \* TG)/hbar].(d)

.MatrixExp[(I \* (H0 + HG[spin]) \* TG)/hbar], {z, 0, 1}];

Return[Chop[dens, 1]]];

## Apêndice B

### Procedimento experimental

O exemplo 1 do capítulo 4 apresentou um ajuste de um espectro de RQN de  $^{23}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{KClO}_3$ . Os resultados experimentais utilizados foram obtidos pela equipe do Prof. Dr. Tito. J. Bonagamba, no Instituto de Física de São Carlos, à qual o autor reitera os seus agradecimentos. Este apêndice apresenta um resumo dos procedimentos realizados.

O crescimento do cristal foi efetuado através do resfriamento, à taxa constante, de uma solução aquosa saturada [99]. A figura B.1 apresenta uma fotografia do cristal. O espectrômetro utilizado foi um Discovery da TECMAG, com um amplificador AMT 3205B e um pré-amplificador da empresa MITEQ AU 1114-SMA. O esquema da montagem do espectrômetro está mostrado na figura B.2. A amostra é posicionada no interior de uma sonda construída especialmente para operar na frequência de 28,1 MHz (veja figura B.3).

Os experimentos foram realizados com a amostra nas proximidades de um magneto supercondutor de 2 T, onde o campo magnético tem intensidade da ordem de mT. O sistema foi excitado por pulsos simples, com duração da ordem de  $10 \mu\text{s}$ , utilizando-se 2048 pontos de aquisição e  $1 \mu\text{s}$  de tempo de amostragem. Os espectros foram obtidos para diversas orientações da amostra, rotacionando a mesma, de forma a mudar o ângulo  $\theta_z$  entre o eixo de simetria do GCE e campo magnético. Os valores desses parâmetros podem ser determinados por ajuste numérico, conforme demonstrado no capítulo 4.



Figura B.1: Monocristal de clorato de potássio.

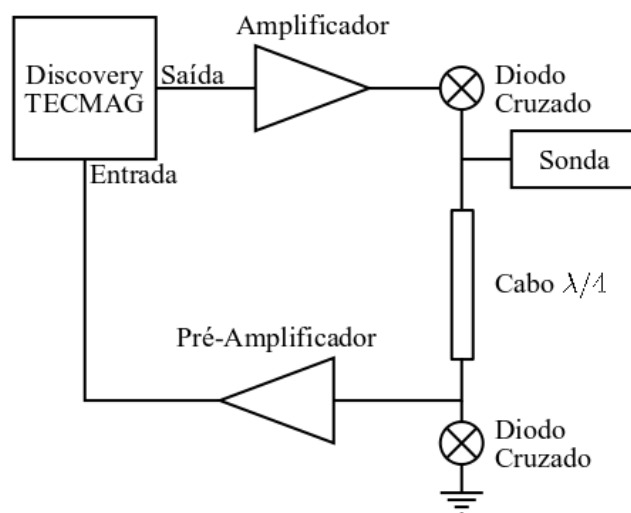


Figura B.2: Esquema de montagem do espectrômetro.



Figura B.3: Fotografia da sonda construída especificamente para realização de experimentos de RQN de  $^{23}\text{Cl}$  em um monocristal de  $\text{KClO}_3$ .

## Referências Bibliográficas

- [1] R.W. Keyes, Miniaturization of electronics and its limits, *IBM J. Res. Develop.* 32 (2000) 84.
- [2] C. H. Bennett, D. Dincenzo, Quantum information and computation, *Nature* 404 (2000) 247-255.
- [3] A.M. Nielsen, I.L. Chuang, Quantum computation and Quantum information, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [4] I.S. Oliveira, T.J. Bonagamba, R.S. Sarthour, J.C.C. Freitas, E.R. de Azevedo, NMR quantum information processing, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [5] C.H. Bennett, Logical reversibility of computation, *IBM J. Res. Dev.* 17 (1973) 525-532.
- [6] D. Deutsch, Quantum theory, the Church-Turing Principle and the universal quantum computer, *Proc. R. Soc. Lond. A* 97 (1985) 4000.
- [7] D. Deutsch, R. Jozsa, Rapid solution of problems by quantum computation, *Proc. R. Soc. Lond. A* (1992) 439:553.
- [8] P. W. Shor, Algorithms for quantum computation, discrete logarithms and factoring, In: *Proceedings, 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science* (1994) 124-134.
- [9] P.W.Shor, Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer, *SIAM J. Comp.* 26 (1997) 1484-1509.

- [10] L.K. Grover, A fast quantum mechanical algorithm for database search, In 28th ACM Symposium on theory of Computation (1996) 212.
- [11] L.K Grover, Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack, Phys. Rev. Lett, 79 (1997) 325.
- [12] E. Knill, I.L. Chuang, R. Laflamme, Effective pure states for bulk quantum computation, Phys. Rev. A 57 (1998) 3348-3363.
- [13] I.L. Chuang, N. Gershenfeld, MG. Kubinec, D.W. Leung, Bulk quantum computation with nuclear-magnetic-resonance: theory and experiment, Proc. Roy. Soc. Lond. A 454 (1998) 447-467.
- [14] M.A. Nielsen, E. Knill, R. Laflamme, Complete quantum teleportation using nuclear magnetic resonance, Nature 396 (1998) 52-55.
- [15] L.M.K. Vandersypen, M.C.S. Yannoni, H.S. Sherwood, I.L. Chuang, Realization of effective pure states for bulk quantum computation, Phys. Rev. Lett 83 (1999) 3085-3088.
- [16] M.D. Price, S.S. Somaroo, A.E. Dunlop, T.F. Havel, D.G. Cory, Generalized methods for the development of quantum logical gates for an NMR quantum information processor, Phys. Rev. A 60 (1999) 2777-2780.
- [17] L.M.K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, M.C.S. Yannoni, M.H. Sherwood, I.L. Chuang, Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance, Nature 414 (2001) 883-887.
- [18] A.K. Khitrin, B.M. Fung, Nuclear magnetic resonance quantum logic gates using quadrupolar nuclei, J. Chem. Phys. 112 (2000) 6963-6965.
- [19] A.K. Khitrin, H. Sun, B.M. Fung, Method of multifrequency excitation for creating pseudopure states for NMR quantum computing, Phys. Rev. A 63 (2001) 20301.
- [20] N. Sinha, T.S. Mahesh, K.V. Ramanathan, 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, J. Chem. Phys. 114 (2001) 4415-4420.

- [21] A. K. Khitrin, V.L. Ermakov, B.M. Fung, NMR Implementation of a Parallel Search Algorithm, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 277902.
- [22] V.L. Ermakov, B.M. Fung, Experimental realization of a continuous version of the Grover algorithm, *Phys. Rev. A* 66 (2002) 042310.
- [23] E.M. Fortunato, M.A. Pravia, N. Boulant, et al., Design of strongly modulating pulses to implement precise effective Hamiltonians for quantum information processing, *J. Chem. Phys.* 116 (17) (2002) 7599-7606.
- [24] R. Das, A. Kumar, Use of quadrupolar nuclei for quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Implementation of a quantum algorithm, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 032304.
- [25] G. Leskowitz, N. Ghaderi, R.A. Olsen, L.J. Mueller, Three-qubit nuclear magnetic resonance quantum information processing with a single-crystal solid, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1643-1649.
- [26] O. Mangold, A. Heidebrecht, M. Mehring, NMR tomography of the three-qubit Deutsch-Jozsa algorithm, *Phys. Rev. A* 70 (2004) 042307.
- [27] F.A. Bonk, R.S. Sarthour, E.R. de Azevedo, J.D. Bulnes, G.L. Mantovani, J.C.C. Freitas, T.J. Bonagamba, A.P. Guimarães, I.S. Oliveira, Quantum-state tomography for quadrupole nuclei and its application on a two-qubit system, *Phys. Rev. A* 69 (2004) 042322.
- [28] R. Stadelhofer, D. Suter, W. Banzhaf, Quantum and classical parallelism in parity algorithms for ensemble quantum computers, *Phys. Rev. A* 71 (2005) 032345.
- [29] F.A. Bonk, E.R. de Azevedo, R.S. Sarthour, J.D. Bulnes, J.C.C. Freitas, A.P. Guimarães, I.S. Oliveira, T.J. Bonagamba, Quantum logical operations for spin 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography, *J. Magn. Reson.* 175 (2005) 226-234.
- [30] H. Kampermann, W.S. Veeman, Characterization of quantum algorithms by quantum process tomography using quadrupolar spins in solid-state nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 214108.



- [31] J. Baugh, O. Moussa, C.A. Ryan, A. Nayak, R. Laflamme, Experimental implementation of heat-bath algorithmic cooling using solid-state nuclear magnetic resonance, *Nature* 438 (2005) 470-473.
- [32] R. Das, A. Kumar, Experimental implementation of a quantum algorithm in a multiqubit NMR system formed by an oriented  $7/2$  spin, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 024107.
- [33] C. Negrevergne, T.S. Mahesh, C.A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D.G. Cory, R. Laflamme, Benchmarking quantum control methods on a 12-qubit system, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 170501.
- [34] J. Teles, E.R. de Azevedo, R. Auccaise, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira, T.J. Bonagamba, Quantum states tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 154506.
- [35] T. Gopinath, A. Kumar, Implementation of controlled phase shift gates and Collins version of Deutsch-Jozsa algorithm on a quadrupolar spin- $7/2$  nucleus using non-adiabatic geometric phases, *J. Magn. Reson.* 193 (2008) 168-176.
- [36] D. Suter, T.S. Mahesh, Spins as qubits: Quantum information processing by nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 052206.
- [37] J.A. Jones, Quantum computing with NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* No prelo.
- [38] T.P. Das, E.L. Hahn, Nuclear quadrupole resonance spectroscopy, Academic Press Inc, Nova York, 1958.
- [39] M.S. Krishnan, F.P. Temme, B.C. Sanctuary, Theory of pulses in nuclear quadrupole resonance spectroscopy, *Molec. Phys.* 78 (1993) 1385-1404.
- [40] M. J. Weber, E. L. Hahn, Selective spin and relaxation in nuclear quadrupole resonance, *Phys. Rev.* 120 (1960) 365-375.
- [41] Y. K. Lee, H. Robert, Lathrop, D. K. Circular polarization excitation and detection in  $^{14}\text{N}$  NQR, *J. Magn. Reson.* 148 (2001) 255-362.

- [42] J.B. Miller, B.H. Suits, A.N. Garroway, Circularly polarized RF magnetic fields for spin 1 NQR, *J. Magn. Reson.* 151 (2001) 228-234.
- [43] G.B. Furman, S.D. Garen, V.M. Meerovich, V.L. Sokolovsky, Two qubits in pure nuclear quadrupole resonance, *J. Phys.:Condens. Matter* 14 (2002) 8715-8723.
- [44] D. Possa, A.C. Gaudio, J.C.C. Freitas, Numerical simulation of NQR/NMR: Applications in quantum computing, *J. Magn. Reson.* 209 (2011) 250-260.
- [45] M. Bak, J.T. Rasmussen, N.C. Nielsen, SIMPSON: A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296-330.
- [46] S.A. Smith, T.O. Levante, B.H. Meier, R.R. Ernst, Computer simulations in magnetic resonance. An object oriented programming approach, *J. Magn. Reson.* 106 (1994) 75-105.
- [47] W. Studer, SMART, a general purpose pulse experiment simulation program using numerical density matrix calculations, *J. Magn. Reson.* 77 (1988) 424-438.
- [48] A. Jerschow, MathNMR: Spin and spatial tensor manipulations in Mathematica, *J. Magn. Reson.* 176 (2005) 7-14.
- [49] P. Hodgkinson, L. Emsley, Numerical simulation of solid-state NMR experiments, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 36 (2000) 201-239.
- [50] M. Eden, Computer simulations in solid-state NMR. I. Spin Dynamics Theory, *Concepts Magn. Reson. Part A* 17 (2003) 117-154.
- [51] I. Rodriguez, J. Ruiz-Cabello, Density matrix calculations in Mathematica, *Concepts Magn. Reson. Part A* 13 (2003) 143-147.
- [52] E. Harel, C.A. Herman, General numerical analysis of time-domain NQR experiments, *J. Magn. Reson.* 183 (2006) 308-314.
- [53] D.J. Isbister, M.S. Krishnan, B.C. Sanctuary, Use of computer algebra for the study of quadrupole spin systems, *Molec. Phys.* 86 (1985) 1517-1535.
- [54] U. Haeberlen, J.S. Waugh, Coherent averaging effects in magnetic resonance, *Phys. Rev.* 175 (1968) 453-467.

- [55] W. Magnus, On the exponential solution of differential equations for a linear operator, *Commun. Pure Appl. Math.* 7 (1957) 649-673.
- [56] Wolfram Research. Mathematica. <http://www.wolfram.com>, 2011.
- [57] D. Gershenfeld, I.L. Chuang, Bulk spin resonance quantum computation, *Science* 275 (1997) 350-356.
- [58] D.G. Cory, A.F. Fahmy, T.F. Havel, Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94 (1997) 1634-1639.
- [59] D. Bohm, *Quantum Theory*, Prentice-Hall, Nova York, 1951.
- [60] P.A.M. Dirac, *Quantum Mechanics*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1958.
- [61] J. Sakurai, *J. Modern quantum mechanics*, Addison Wesley Longman, Nova York, 1994.
- [62] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Vol 1, Hermann, Paris, 1997.
- [63] A.F.R.T. Piza, *Mecânica Quântica*, Edusp, São Paulo, 2002.
- [64] E. Schrödinger. Die gegenwärtige situation in der quantenmechanik. *Naturwissenschaften* 23 (1935), 807-812.
- [65] M. Genovese. Research on hidden variable theories: A review of recent progresses, *Physics Reports* 413 (2005) 319-396.
- [66] F. Mintert, A.R.R. Carvalho, M. Kus, A. Buchleitner, Measures and dynamics of entangled states, *Physics Reports* 415 (2005) 207-259.
- [67] M. B. Plenio, S. Virmani, An introduction to entanglement measures, *Quantum Information & Computation* 7 (2007) 1-51.
- [68] D. Kaszlikowski, P. Gnacinski, M. Zukowski, W. Miklaszewski, A. Zeilinger, Violations of Local Realism by Two Entangled N-Dimensional Systems Are Stronger than for Two Qubits, *Phys. Rev. Lett.* 82 (2000) 4418-4421.

- [69] M. N. O. Sullivan-Hale, I. A. Khan, R. W. Boyd, J. C. Howell, Pixel Entanglement: Experimental Realization of Optically Entangled  $d = 3$  and  $d = 6$  Qudits, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 220501.
- [70] D.P. DiVincenzo, Quantum gates and circuits, *Proc. R. Soc. Lond. A* 454 (1998) 261-276.
- [71] U. Fano, Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques, *Rev. Mod. Phys.* 29 (1957) 74-93.
- [72] D. Ter Haar, Theory and applications of the density matrix, *Rep. Prog. Phys.* 24 (1961) 304.
- [73] M. Cohen, F. Reif, *Solid State Physics, Advances in Research and Application*, Acad. Press: Nova York, Nova York, 1957.
- [74] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford, 1987.
- [75] M. Goldman, *Quantum description of high-resolution NMR in liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [76] C.P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer-Verlag, Nova York, 1990.
- [77] M.H. Levitt, *Spin dynamics*, John Wiley & Sons, Nova York, 2001.
- [78] W.H. Zurek, Decoherence and the Transition From Quantum to Classical, *Phys. Today*, 44 (1991) 36-44.
- [79] D.A. Lidar, I.L. Chuang, K.B. Whaley, Decoherence-Free subspaces for quantum computation, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2594-2597.
- [80] D.A. Lidar, D. Bacon, J. Kempe, K.B. Whaley, Decoherence-free subspaces for multiple-qubit errors. I. Characterization, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 022306.
- [81] D.A. Lidar, D. Bacon, J. Kempe, K.B. Whaley, Decoherence-Free subspaces for multiple-qubit errors: (II) Universal, Fault-Tolerant Quantum Computation, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 022307.

- [82] K. J. D. Mackenzie, M.E, Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, Pergamon, 2002.
- [83] H. Zeldes, R. Livingston, Zeeman effect on the quadrupole spectra of sodium, potassium, and barium chlorates, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1102-1106.
- [84] P.T. Eles, C.A. Michal, Two-photon two-color nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 10167-10173.
- [85] P.T. Eles, C.A. Michal, Crossed-coil detection of two-photon excited nuclear quadrupole resonance, *J. Magn. Reson.* 175 (2005) 201-209.
- [86] A.D. Bain, M. Khasawneh, From NQR to NMR: The complete range of quadrupole interactions, *Concepts Magn. Reson. Part A* 22 (2004) 69-78.
- [87] R. Siegel, T.T. Nakashima, R.E. Wasylishen, Sensitivity enhancement of NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei in the solid state via population transfer, *Concepts Magn. Reson. Part A* 26 (2005) 47-61.
- [88] R. Siegel, T.T. Nakashima, R.E. Wasylishen, Sensitivity enhancement of NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei in solids using hyperbolic secant pulses, *J. Magn. Reson.* 184 (2007) 85-100.
- [89] K.K. Dey, S. Prasad, J.T. Ash, M. Deschamps, P.J. Grandinetti, Spectral editing in solid-state MAS NMR of quadrupolar nuclei using selective satellite inversion, *J. Magn. Reson.* 185 (2007) 326-330.
- [90] N.M. Trease, K.K. Dey, P.J. Grandinetti, Optimum excitation of "enhanced" central transition populations, *J. Magn. Reson.* 200 (2009) 334-339.
- [91] T.T. Nakashima, K.J. Harris, R.E. Wasylishen, Pulse FT NMR of nonequilibrium states of half-integer spin quadrupolar nuclei in single crystals, *J. Magn. Reson.* 202 (2010) 162-172.
- [92] S. Vega, Fictitious spin 1/2 operator formalism for multiple quantum NMR, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 5518-5527.
- [93] A. Wokaun, R.R. Ernst, Selective excitation and detection in multilevel spin systems: application of single transition operators, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1752-1758.

- [94] C.E. Hayes, The development of the birdcage resonator: a historical perspective, *NMR Biomed* 22 (2009) 908-918.
- [95] P.T. Eles, C.A. Michal, Two-photon excitation in nuclear quadrupole resonance, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 268-273.
- [96] P.P. Man, J. Klinowski, A. Trokiner, H. Zanni, P. Papon, Selective and non-selective NMR excitation of quadrupolar nuclei in the solid-state, *Chem. Phys. Lett.* 151 (1988) 143.
- [97] G. L. Long, H. Y. Yan, and Y. Sun. Analysis of density matrix reconstruction in nmr quantum computing. *Journal of Optics B-Quantum and Semiclassical Optics*, 3 (2001) 376-381.
- [98] E.I. Butkov, *Física Matemática*, LTC, Rio de Janeiro, 1988.
- [99] A.N. Holden, Growing single crystals from solution, *Discuss. Faraday Soc.* 5 (1949) 312-315.