

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas.

John Peterson Pinheiro da Silva

Estudos de Processos Termodinâmicos em Sistemas Quânticos via RMN

Orientador:

Dr. Roberto Silva Sarthour Júnior

Coorientador:

Dr. Alexandre Martins de Souza

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Julho de 2017

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Roberto Silva Sarthour Júnior, já que ele foi a pessoa que mais contribuiu para minha tese e para meu desenvolvimento como pesquisador. Ele sempre me motivou, mesmo quando eu estava tentando fazer um trabalho sobre processos markovianos que parecia ser impossível por causa da alta resolução experimental; me deu liberdade para desenvolver trabalhos com seus colaboradores; sempre foi compreensivo e paciente.

Gostaria de agradecer ao Dr. Fernando R. V. B. de Melo (CBPF) por toda as conversas e questionamentos, os quais foram fundamentais não só para o desenvolvimento desta tese como para meu desenvolvimento como pesquisador. Também gostaria de agradecer ao Dr. Alexandre M. Souza e ao Dr. Ivan S. Oliveira pelos diversos conselhos que me deram nesses últimos anos e pelos cursos de Informação Quântica e RMN.

Agradeço a todos colaboradores que trabalharam comigo durante meu doutorado: Dr. Itzhak Roditi (CBPF), Dr. Fernando R. V. B. Melo (CBPF), Dr. Lucas C. Céleri (UFG), Dr. Diogo O. Soares-Pinto (IFSC/USP), Dr. John Goold (ICTP), Kavan Modi (Monash University) Dra. Nadja K. Bernardes (UFMG), Dr. Carlos H. Monken Dr. Marcelo F. Santos (UFRJ), Dr. Frederico B. Brito (IFSC/USP), Dr. Roberto M. Serra (UFABC), Patrice A. Camati (UFABC), Dr. Tiago B. Batalhão (SUTD), Kaonan C. M. Bueno (UFABC) e Alba M. H. Trujillo (UFABC).

Agradeço aos excelentes professores que tive no CBPF (Dr. Sebastião Alves Dias, Dr. Mucio Amado Continentino e Dr. José Abdalla Helayel Neto), ao pessoal da Coordenação da Pós-Graduação que sempre me ajudaram e me trataram muito bem (Dr. João Paulo Sinnecker, Elisabete Vicente de Souza e José de Almeida Ricardo).

Gostaria de agradecer ao Dr. Marcelo S. Sarandy (UFF) que me orientou desde o primeiro ano da graduação, me apresentou ao grupo de RMN do CBPF e me apoiou a fazer doutorado direto. Também gostaria de agradecer ao Dr. Roberto M. Serra (UFABC) que além de ter contribuído com a minha tese, me convidou para passar algumas semanas na UFABC.

Agradeço aos meus Pais (Marisa e Márcio) e aos meus familiares que sempre me apoiaram e ajudaram.

Por fim, agradeço ao suporte financeiro que recebi do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Resumo

Nesta tese, apresentamos quatro estudos experimentais realizados por meio da técnica de ressonância magnética nuclear. Tais estudos abordam temas relevantes para as áreas da Informação, da Computação, da Termodinâmica e da Mecânica Estatística. O primeiro trabalho apresentado nesta tese é sobre a verificação experimental da versão quântica do Princípio de Landauer, o qual estabelece uma ligação entre a área da Informação e a Termodinâmica. Devido a esse princípio, o demônio de Maxwell, um mistério centenário da Termodinâmica, foi solucionado. O segundo trabalho é justamente sobre esse mistério. Utilizando uma generalização das leis da Termodinâmica para sistemas quânticos fora do equilíbrio, conseguimos projetar e implementar um demônio de Maxwell quântico. No terceiro trabalho, estudamos um importante algoritmo de otimização que é inspirado no processo de recozimento. Nesse trabalho, desenvolvemos e implementamos um algoritmo de recozimento quântico robusto a alguns tipos de erros experimentais. Por fim, o último trabalho é um estudo sobre processos estocásticos markovianos, os quais são amplamente estudados na área da Mecânica Estatística. Como tais processos são importantes para mandar informação de forma segura, eles começaram a ser visados nas áreas de Informação e Computação. Em nosso trabalho, implementamos um modelo colisional para estudar alguns processos não-markovianos que são considerados markovianos devida à falta de resolução de um equipamento experimental.

Palavra-chave: RMN, Informação Quântica, Termodinâmica Quântica.

Abstract

In this thesis, we present four experimental studies performed with the nuclear magnetic resonance technique. These studies address issues relevant to the areas of Information, Computation, Thermodynamics and Statistical Mechanics. The first work presented in this thesis is about the experimental verification of the quantum version of the Landauer's principle, which establishes a connection between the area of Information and Thermodynamics. Due to this principle, the Maxwell's demon, a centenary mystery of Thermodynamics, was solved. The second work is about this mystery. Using a generalization of the laws of Thermodynamics for quantum systems out of equilibrium, we were able to design and implement a quantum Maxwell's demon. In the third work, we studied an important optimization algorithm that is inspired by the annealing process. In this work, we designed and implemented a quantum annealing algorithm that is robust to some types of experimental errors. Finally, the last work is a study on markovian stochastic processes, which are widely studied in the area of Statistical Mechanics. As such processes are important to send information securely, they began to be targeted in the areas of Information and Computation. In our work, we implemented a collisional model to study some non-markovian processes that are considered markovian due to the lack of resolution of an experimental equipment.

Keywords: NMR, Quantum Information, Quantum Thermodynamics.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	15
2.1	Spin	15
2.1.1	Spin Nuclear	17
2.2	Interações com Campo Magnético.....	20
2.2.1	Campo Magnético Estático.....	21
2.2.2	Campo Magnético Dependente do Tempo	23
2.3	Interações Internas	26
2.3.1	Deslocamento Químico	28
2.3.2	Acoplamento Escalar.....	30
2.4	Referencial Girante	31
2.5	FID e Espectro	38
2.6	Relaxação.....	41
2.6.1	Ecos de Spin e T2*	46
2.6.2	Gradiente de Campo Magnético	49
2.6.3	Difusão	50
2.7	Descrição do Equipamento	54
2.7.1	Campo Magnético Estático.....	54
2.7.2	Pulsos de Radiofrequência.....	55
2.7.3	Sonda	56
2.7.4	Medida do Sinal.....	58
2.7.5	Gradiente de Campo Magnético	59
3	COMPUTAÇÃO E INFORMAÇÃO QUÂNTICA VIA RMN.....	62
3.1	O Bit Quântico	63
3.2	Algoritmos Quânticos.....	64
3.2.1	Portas Lógicas Quânticas.....	65
3.2.2	Circuitos Quânticos	68
3.2.3	Tomografia de Estado Quântico	71
3.2.4	Estado Pseudo-Puro.....	74

3.3	Correção de Erros	76
3.3.1	Otimizando Sequências de Pulsos	77
3.4	Entropia.....	84
3.4.1	Entropia de Shannon.....	84
3.4.2	Entropia de von Neumann	88
3.5	Emaranhamento	91
4	O ELO ENTRE A TERMODINÂMICA E A INFORMAÇÃO.....	96
4.1	Princípio de Landauer	97
4.2	Verificando o Princípio de Landauer em um Sistema Quântico.....	100
4.2.1	O Experimento.....	105
4.2.2	Resultados.....	108
4.2.3	Conclusão	111
5	DEMÔNIO DE MAXWELL	113
5.1	O Demônio de Maxwell Quântico	116
5.1.1	Descrição Teórica	116
5.1.2	O Experimento.....	124
5.1.3	Resultados.....	129
5.1.4	Conclusão	133
6	RECOZIMENTO QUÂNTICO	135
6.1	Recozimento Quântico via RMN.....	138
6.1.1	O Problema Computacional.....	138
6.1.2	Construindo e Implementando o Algoritmo	140
6.1.3	Resultados.....	145
6.1.4	Conclusão	148
7	PROCESSOS NÃO-MARKOVIANOS.....	150
7.1	Processo não-markoviano com Alta Resolução em RMN.....	152
7.1.1	O Modelo.....	152
7.1.2	O Experimento.....	155
7.1.3	Resultados.....	160
7.1.4	Conclusão	162
8	CONCLUSÕES.....	164
	BIBLIOGRAFIA	169

1 Introdução

Diversas máquinas térmicas e refrigeradores que utilizamos em nosso dia-a-dia (como nossos carros, motos, geladeiras e ar-condicionado) foram projetados utilizando os conceitos da área da física conhecida como Termodinâmica. Graças a essa teoria, podemos estudar o ciclo termodinâmico de um equipamento e fazer as modificações necessárias para aumentar sua eficiência [1]. Como a teoria da Termodinâmica vem sendo empregada há séculos para projetarmos diversos equipamentos que utilizamos diariamente, poderíamos estranhar se alguém falasse que tal teoria que foi desenvolvida a partir de observações experimentais possui algum erro.

Em 1871, 47 anos após Sadi Carnot enunciar a segunda lei da Termodinâmica [2], o físico James C. Maxwell apresentou para a comunidade científica um dos maiores mistérios da física, o qual demorou quase 150 anos para ser solucionado. Maxwell descreveu um processo onde a segunda lei da Termodinâmica poderia ser violada por um ser capaz de determinar a posição e a velocidade das partículas de um gás [3]. Para tentar resolver o mistério, Maxwell disse que seria impossível que esse ser capaz de violar a segunda lei existisse. A justificativa de Maxwell não foi bem aceita pela comunidade científica, e diversos físicos tentaram solucionar essa aparente violação da segunda lei da Termodinâmica. Um dos físicos que estudou essa aparente violação foi Lorde Kelvin, o qual chamou o ser capaz de violar a segunda lei da Termodinâmica de demônio de Maxwell [4].

Após anos de tentativas frustradas de exorcizar o demônio de Maxwell, em 1929, Leo Szilard conseguiu reformular o problema proposto por Maxwell, acoplando o demônio a uma máquina térmica composta por uma única partícula [5]. Ao fazer isso, Szilard conseguiu identificar que para usarmos a segunda lei da Termodinâmica no estudo do ciclo dessa máquina, deveríamos levar em conta a memória do demônio, a qual armazenava informação sobre a posição dessa única partícula da máquina. Com isso, para que a máquina opere em ciclos, é necessário que a memória do demônio seja apagada. Embora Szilard tenha identificado que a informação armazenada na memória do demônio deveria ser levada em conta para explicar a não-violação da segunda lei da Termodinâmica, ele não demonstrou onde era usada uma quantidade de energia - de pelo menos $k_B T \ln(2)$ ¹ - que explicaria a não-violação, e postulou que tal energia era usada para o demônio determinar a posição da partícula. Em 1951, L. Brillouin

¹ O símbolo k_B representa a constante de Boltzmann e o símbolo T é a temperatura do único reservatório térmico utilizado na máquina de Szilard.

demonstrou que seria necessário utilizar uma quantidade de energia muito maior que $k_B T$, caso o demônio utilizasse fótons para determinar a posição da partícula [6]. Embora o trabalho de Brillouin tenha reforçado a explicação de Szilard sobre a não-violação da segunda lei pelo demônio de Maxwell, a solução desse grande mistério da física só foi apresentada anos após a Teoria da Informação ser criada.

O marco inicial no desenvolvimento da Teoria da Informação foi o trabalho de Claude E. Shannon sobre a entropia de informação, a qual pode ser utilizada para medir a quantidade de informação armazenada em uma memória [7]. Alguns anos após Shannon publicar seus resultados, R. Landauer conseguiu conectar a recém-criada Teoria da Informação com a já conhecida Termodinâmica [8]. Em uma parte de seu trabalho, Landauer demonstrou que ao apagarmos a informação armazenada em uma memória, uma certa quantidade de calor é liberada em um grau de liberdade do sistema físico utilizado para representar a memória. Logo, para apagar a informação armazenada em uma memória devemos gastar energia.

Alguns anos após Landauer publicar seus resultados, Charles H. Bennett apresentou um contraexemplo para retificar a explicação dada por Brillouin sobre a não-violação da segunda lei da Termodinâmica pelo demônio de Maxwell, ou seja, ele apresentou um mecanismo onde o demônio determinava a posição da partícula gastando uma quantidade de energia muito menor que $k_B T$ [5]. Além disso, Bennett usou o resultado de Landauer para explicar a não-violação da segunda lei da Termodinâmica pelo demônio de Maxwell. Conforme apontado por Bennett, ao apagar a informação armazenada na memória do demônio, para completar o ciclo da máquina de Szilard, uma quantidade de energia de pelo menos $k_B T \ln(2)$ deve ser dissipada.

A explicação de Bennett foi amplamente aceita pela comunidade científica. No entanto, recentemente, Sagawa e Ueda revisitaram a máquina de Szilard considerando uma memória com a arquitetura mais geral possível. Ao fazer isso, eles mostraram que a solução dada por Bennett só será verdadeira se a memória do demônio possuir uma arquitetura muito bem definida [9]. Para resolver o problema mais geral do demônio de Maxwell, Sagawa e Ueda generalizaram alguns conceitos da Termodinâmica e desenvolveram a nova teoria da Termodinâmica de Informação (do inglês “Information Thermodynamics”). Essa teoria pode ser aplicada a sistemas clássicos e leva em conta quantidades provenientes da Teoria da Informação clássica e da Termodinâmica.

Um dos fatores que contribuiu para o demônio de Maxwell ser discutido por tanto tempo pela comunidade científica foi a falta de estudos experimentais. Por exemplo, os resultados de Landauer só foram verificados experimentalmente em 2012, com um sistema clássico [10]. A principal dificuldade nesse tipo de trabalho é controlar um sistema físico com uma alta precisão.

No caso dos sistemas quânticos, além da dificuldade de controlá-lo, ainda temos um problema teórico, já que apenas recentemente alguns dos resultados clássicos estão ganhando suas versões quânticas [11]. Por exemplo, os resultados de Landauer só foram estendidos e matematicamente bem definidos para sistemas quânticos em 2014 [12]. Nesse mesmo ano, realizamos um estudo experimental para verificar a validade dessa extensão quântica dos resultados de Landauer. Esse estudo foi realizado por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) [13]. Com essa técnica podemos controlar, com precisão, alguns sistemas quânticos. Para verificarmos a extensão quântica dos resultados de Landauer, implementamos pela primeira vez um importante método que pode ser usado para determinar o calor médio dissipado por um sistema quântico. Esse estudo experimental e seus resultados estão descritos no Capítulo 4 desta tese.

Pouco tempo após Sagawa e Ueda apresentarem sua teoria da Termodinâmica de Informação, alguns dos seus resultados foram generalizados para sistemas quânticos [14]. Utilizamos essas generalizações para projetar um demônio de Maxwell quântico que pode ser implementado via RMN [15]. Em nossos estudos, além de implementar o demônio de Maxwell, buscamos verificar e validar, experimentalmente, alguns fatores da versão quântica da teoria de Sagawa e Ueda. Esse trabalho é abordado no Capítulo 5 desta tese.

Vimos até agora que, graças a Teoria da Informação, um grande mistério da Termodinâmica foi solucionado. Vamos agora falar do caso oposto, onde a Termodinâmica contribui para a área da Informação e Computação.

Um dos grandes problemas da Computação é desenvolver um algoritmo eficiente para solucionar problemas de otimização, nos quais desejamos encontrar o mínimo de um conjunto. Esses problemas são (em termos de custo, tempo, etc.) economicamente importantes e estão presentes em nosso dia-a-dia. Por exemplo, quando compramos um produto, geralmente enfrentamos um problema de otimização, já que procuramos a loja que vende o produto pelo menor preço. Um outro exemplo, que possui um impacto econômico maior, são os grandes investimentos feitos em bolsas de valores, onde antes de investir também devemos enfrentar um problema de otimização para encontrar o melhor investimento. Dada a importância dos problemas de otimização, diversos algoritmos foram criados para resolver tais problemas. Atualmente, em diversas situações, utilizar um algoritmo de recozimento pode ser a forma mais rápida para encontrar a solução de um problema de otimização [16]. Esses algoritmos são baseados no processo termodinâmico de recozimento. Nesse processo, um material é reaquecido e em seguida sofre uma termalização, tal processo é amplamente utilizado na fabricação de peças de metais, de vidro, etc.

Para resolver um problema de otimização, usando um algoritmo de recozimento, primeiro devemos reformular nosso problema para que este passe a ser um problema de encontrar o estado de menor energia de um sistema físico. Em seguida, para solucionar esse novo problema, simulamos um processo de recozimento. Por fim, com a solução do problema físico, conseguimos determinar a solução do problema original. Um dos fatores responsáveis pelo sucesso dos algoritmos de recozimento são as flutuações térmicas, as quais fazem o sistema alcançar seu menor estado de energia [16].

Entre a década de 80 e 90 foram publicados os primeiros algoritmos de recozimento quântico [17]. Geralmente, nesses algoritmos usamos as flutuações quânticas, ao invés das flutuações térmicas, para resolver um problema de otimização. A importância dos algoritmos de recozimento quântico é tão grande que atualmente existem equipamentos especializados em implementar apenas este tipo de algoritmo. Dentre tais equipamentos, podemos destacar o equipamento produzido pela empresa D-wave. O último equipamento produzido por essa empresa tem um preço estimado de 15 milhões de dólares.

Motivados pela importância dos algoritmos de recozimento quântico, desenvolvemos um estudo sobre um desses algoritmos [18]. Nosso objetivo principal foi desenvolver e implementar, utilizando a técnica de RMN, um algoritmo de recozimento quântico robusto a certos tipos de erros experimentais. Além disso, também investigamos a produção de emaranhamento durante a implementação do algoritmo. Esse trabalho está descrito no Capítulo 6 desta tese.

Na Termodinâmica, diversos fatores microscópicos de um sistema físico não são levados em conta. Para estudar tais fatores, geralmente, utilizamos a Mecânica Estatística. Um fato importante da Mecânica Estatística é que com esta teoria podemos recuperar os resultados da Termodinâmica. Dessa forma, podemos dizer que a Mecânica Estatística é uma generalização da Termodinâmica [1]. O último trabalho descrito nesta tese, no Capítulo 7, é um estudo experimental sobre os processos estocásticos markovianos, os quais são amplamente estudados na área da Mecânica Estatística [19]. Em um processo markoviano, as configurações futuras de um sistema não dependem de seu passado, mas sim de suas configurações atuais. Diversos processos estocásticos da natureza e de nosso cotidiano são markovianos. Como exemplo, podemos citar os seguintes processos: a fissão nuclear, o crescimento de uma colônia de bactérias, os juros compostos de uma dívida ou de um rendimento e o decaimento de um átomo eletronicamente excitado [20]. Além disso, esses processos são importantes para as áreas da Computação e Informação, já que uma das formas de produzir uma chave criptográfica² é usar

² As chaves criptográficas são utilizadas para trocar informação de forma segura. Por exemplo, em nosso cotidiano tais chaves são utilizadas para que nossa senha do banco não seja pública.

um mecanismo gerador de números aleatórios que realiza um processo estocástico markoviano [21].

Como as chaves criptográficas são importantes tanto para o setor econômico como para o setor militar, para produzirmos chaves confiáveis, devemos garantir que o gerador de números aleatórios realmente implemente um processo markoviano, e não um processo que por falta de resolução seja considerado markoviano. Para estudar quais fatores fazem emergir a não-markovianidade de um processo estocástico, desenvolvemos e implementamos (via RMN) um processo estocástico controlado, onde podemos escolher o estado inicial das partículas do ambiente e a magnitude da interação entre o sistema e o ambiente. Esse estudo está descrito no Capítulo 7 desta tese

No Capítulo 2 desta tese é apresentada uma revisão sobre alguns conceitos da técnica de RMN. Já no Capítulo 3 estão descritos os conceitos básicos para estudarmos Computação e Informação Quântica utilizando a técnica de RMN. Por fim, as conclusões desta tese são apresentadas no Capítulo 8.

2 Ressonância Magnética Nuclear

2.1 Spin

Não existe nenhuma surpresa quando aprendemos que partículas como o elétron, o próton e o nêutron possuem massa. Isso não é estranho, pois o conceito de massa está presente em nosso dia-a-dia. Por exemplo, quando pegamos um lápis e em seguida pegamos um caderno, sabemos dizer qual dos dois possui uma quantidade maior de massa. No entanto, podemos nos surpreender ao descobrirmos que partículas como o elétron, o próton e o nêutron possuem spin. Isto ocorre, porque os efeitos causados devido ao spin não são comuns em nosso cotidiano.

As primeiras evidências experimentais da existência do spin foram publicadas em 1922 por Otto Stern e Walther Gerlach [22], [23] e [24]. Estes dois físicos realizaram um experimento em que um feixe de átomos de prata aquecidos passava por um gradiente de campo magnético, ao longo do eixo z . Ao atravessar o gradiente de campo magnético, o feixe era defletido. Os átomos foram aquecidos para possuírem diferentes valores de momento angular, e com isso era esperado que o feixe fosse defletido por diferentes ângulos. Contudo, apenas dois ângulos de deflexão do feixe foram encontrados. Isto mostrava que o átomo possuía um momento angular intrínseco. Em 1924, Wolfgang Pauli começou a introduzir a ideia de que o elétron possuía dois graus de liberdades quânticos. Esta ideia possibilitou a formulação do princípio de exclusão de Pauli [25]. Não foi Pauli quem introduziu o termo spin, mas sim dois alunos – George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit – que publicaram um artigo apontando a existência do spin do elétron [26].

O momento devido ao spin possui dimensão de momento angular. Para obtermos o momento angular total de uma partícula, somamos seu momento de spin com seu momento angular. Logo, na década de 20 alguns físicos achavam que o momento de spin era na verdade um momento angular. O físico que tentou desenvolver essa teoria, utilizando a física clássica, foi Ralph Kronig. Para isso, ele alegou que o elétron deveria ser esférico, com carga elétrica uniformemente distribuída em sua superfície. Além disso, o elétron realizaria um movimento de rotação em torno do seu próprio eixo, e tal movimento daria origem ao momento de spin observado por Otto Stern e Walther Gerlach. Essa sugestão de que o momento de spin seria um momento angular nem mesmo chegou a ser publicada, pois Pauli mostrou que era algo impossível, já que o elétron deveria ter uma velocidade maior que a velocidade da luz para produzir

uma quantidade de momento angular proporcional à constante de Planck. Logo, a hipótese apresentada por Ralph Kronig estaria em contradição com a teoria da relatividade. Além disso, atualmente sabemos que partículas que não possuem carga, como o nêutron, possuem spin.

O spin é puramente quântico, ou seja, ele só pode ser descrito ao utilizarmos a teoria quântica. Além disso o spin possui algumas características peculiares, como por exemplo a soma de spin. Ao somarmos a massa de dois corpos, um com massa m_1 e o outro com massa m_2 , a massa total será $m_t = m_1 + m_2$. Mas ao somarmos o spin de duas partículas, uma com spin s_1 e a outra com spin s_2 , obtemos os seguintes valores para essa composição: $s_t = \{|s_1 - s_2|; |s_1 - s_2| + 1; \dots; |s_1 + s_2|\}$. Diferente do que ocorre com a massa, onde obtemos um valor bem definido ao somarmos a massa de dois corpos, ao somarmos o spin de duas partículas obtemos um conjunto de valores possíveis para o resultado dessa soma [25].

Atualmente, utilizando a mecânica quântica podemos descrever as propriedades e dinâmica dos spins. Em diversos casos, a energia de um sistema descrito pela mecânica quântica é quantizada. Isto significa que uma partícula possui níveis de energia bem determinados. Essa mesma quantização está presente no momento angular e no momento de spin de uma partícula. O momento de spin de uma partícula é dado por $\hbar\sqrt{s(s+1)}$, onde s é chamado de número quântico de spin e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π . O número quântico de spin pode assumir valores inteiros como $\{0, 1, 2, \dots\}$, ou valores fracionários como $\{1/2, 3/2, 5/2, \dots\}$. O valor de s depende das propriedades de cada partícula. As partículas com spin inteiro são chamadas de bósons e as partículas com spin fracionário são chamadas de férmions. O elétron, o próton e o nêutron possuem número quântico de spin igual a $1/2$.

Uma partícula com número quântico de spin s , possui $(2s + 1)$ subníveis de energia. Se a simetria do momento de spin não for quebrada, esses subníveis de energia serão degenerados, ou seja, todos esses subníveis possuirão o mesmo valor de energia. Ao aplicarmos um campo magnético em uma partícula que possui spin, seus níveis de energia deixam de ser degenerados e temos então $(2s + 1)$ níveis de energia distintos. Geralmente, utilizamos o valor da componente z do momento de spin (s_z) para rotular cada nível de energia, onde s_z pode assumir os seguintes valores $\{-s\hbar, (-s+1)\hbar, \dots, (s-1)\hbar, s\hbar\}$. Para simplificar a notação, utilizamos apenas o número adimensional que ao multiplicarmos por $\hbar$ resulta no valor de s_z .

2.1.1 Spin Nuclear

O núcleo de um átomo é formado por prótons e nêutrons. O número quântico de spin de um núcleo (s_n) é dado pela soma dos números quânticos de spin dos prótons e nêutrons que constituem tal núcleo. Devemos lembrar que ao somarmos spin obtemos um conjunto de valores possíveis para essa soma. Embora não seja difícil dizer quais são os resultados dessa soma, pode ser difícil determinar qual é o estado fundamental do spin nuclear. Note que nessa subseção quando referimos ao estado fundamental do spin nuclear, estamos procurando seu estado fundamental na ausência de qualquer campo eletromagnético, pois quando colocamos um núcleo em um campo eletromagnético, causamos uma quebra de degenerescência, o que resulta no surgimento de novos subníveis de energia.

Para ilustrar como somamos os spins dos prótons e nêutrons para obter o spin nuclear, vamos considerar o caso do deutério, o qual possui um nêutron e um próton. O próton e o nêutron possuem número quântico de spin $s = 1/2$. Como já mencionado, ao somarmos o spin de duas partículas, uma com número quântico de spin s_1 e a outra com s_2 , obtemos os seguintes valores para o número quântico do spin nuclear

$$s_n = \begin{cases} |s_1 - s_2| \\ |s_1 - s_2| + 1 \\ \vdots \\ |s_1 + s_2| \end{cases} . \quad (2.1)$$

Na soma de spin obtemos um conjunto de valores possíveis, pois existe a possibilidade de os momentos de spins das duas partículas estarem em diferentes configurações. Voltando ao exemplo do deutério, podemos ter apenas duas configurações. Os momentos de spins do próton e do nêutron são paralelos ou antiparalelos. Quando os momentos de spin forem paralelos, o resultado da soma será $s_n = 1$, já que $|1/2 + 1/2| = 1$. Caso os momentos de spin sejam antiparalelos, encontraremos que $s_n = 0$, uma vez que $|1/2 - 1/2| = 0$. Após encontrarmos todos os resultados da soma, devemos encontrar qual o estado fundamental do spin nuclear.

Os níveis de energia do momento de spin nuclear são separados por uma grande quantidade de energia. No caso do deutério, o núcleo se desintegra antes de possuir energia suficiente para alcançar o estado excitado de spin nuclear. Dessa forma, o deutério não possui um estado excitado. O estado fundamental do deutério é dado pela configuração onde os momentos de spin do próton e do nêutron são paralelos, o que resulta em um número quântico de spin nuclear igual a 1 [27].

A diferença energética entre os níveis de energia do momento de spin nuclear é enorme. Por exemplo, com uma energia da ordem de 10^{11} kJ/mol o núcleo se desintegra sem atingir um estado excitado de spin nuclear. Artificialmente, só conseguimos atingir essa escala de energia em experimentos de altas energias, por exemplo, os experimentos de física nuclear. Devido a isso, durante os experimentos de ressonância magnética nuclear, os quais são realizados a temperaturas próximas de 300 K e com baixas energias, consideramos que o número quântico do spin nuclear de um determinado núcleo é sempre o mesmo durante todo o experimento.

Existem algumas regras em física nuclear para descobrir qual o estado fundamental de um núcleo [28]. Essas regras não serão abordadas aqui. Os trabalhos que serão descritos nessa tese foram realizados utilizando apenas três núcleos diferentes (Flúor, Hidrogênio e Carbono 13), os quais possuem número quântico de spin nuclear igual a $1/2$.

Spin Nuclear Meio

O estado do spin nuclear é descrito em um espaço de Hilbert, o qual é um espaço vetorial complexo que pode ter dimensões finitas ou infinitas. No caso de um núcleo com número quântico de spin nuclear igual a $1/2$, precisamos de um espaço de Hilbert bidimensional para descrever o estado do spin nuclear. Geralmente, utilizamos a notação de Dirac para escrever e manipular os vetores de um espaço de Hilbert. Mais detalhes sobre a notação de Dirac e suas propriedades podem ser encontrados no livro sobre mecânica quântica escrito por J. J. Sakurai e Jim Napolitano [25].

Ao colocar uma partícula com spin nuclear, $s_n = 1/2$, em um campo magnético surgem dois níveis de energia distintos. Este efeito é conhecido como efeito Zeeman [29]. Na próxima seção ele será abordado com mais detalhes. Como agora temos dois níveis energéticos distintos, a componente z do momento de spin nuclear pode assumir dois valores, $s_z = -\hbar/2$ ou $s_z = \hbar/2$, os quais estão associados a níveis energéticos distintos. No caso de spin nuclear meio, simplificamos a notação utilizando apenas os sinais de menos e mais para rotular os kets, $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

O estado de um spin nuclear que se encontra, por exemplo, no estado $|+\rangle$ pode ser levado para o estado $|-\rangle$ ao aplicarmos um operador ($\mathcal{A}$) nesse ket,

$$\mathcal{A}|+\rangle = |-\rangle. \quad (2.2)$$

Os operadores são mapas que podem levar um vetor em outro vetor. Os operadores podem ser descritos em forma matricial. Por exemplo, para um spin nuclear com $s_n = 1/2$, temos o conjunto de operadores de spin $\{S_x, S_y, S_z\}$. Vamos considerar uma base na qual o operador de spin nuclear S_z é descrito por uma matriz diagonal. Esta base é formada pelos vetores $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, onde os ket são dados por:

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

Se utilizarmos essa base, os operadores de spin serão dados pelas matrizes:

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}; \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

A partir da equação anterior, vemos que os operadores de spins $\{S_x, S_y, S_z\}$ são dados pelas matrizes de Pauli $\{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ vezes $\hbar/2$.

Assim como o momento angular, os operadores de spin satisfazem à seguinte relação de comutação

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k, \quad (2.5)$$

onde o comutador de duas matrizes é dado por, $[A, B] = AB - BA$. Com os operadores apresentados anteriormente, podemos formar um vetor contendo estes operadores $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$. O operador $\mathbf{S}$ é chamado de operador de momento de spin nuclear.

Alguns operadores estão diretamente ligados a certas quantidades que podemos medir em um laboratório. Estes operadores são chamados de observáveis. Todos os observáveis são representados por matrizes hermitianas. Vale lembrar que uma matriz A é hermitiana se, e somente se, $A = A^\dagger$, onde $A^\dagger$ é o transposto conjugado de A . Como os observáveis são

hermitianos, eles possuem autovalores reais [30]. Tanto os operadores de spin, como o operador $\mathbf{S}$ são observáveis.

Ao aplicar o operador de spin nuclear S_z nos dois estados dessa base, obtemos o seguinte resultado:

$$\begin{cases} S_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle ; \\ S_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle . \end{cases} \quad (2.6)$$

A partir do resultado anterior, vemos que ao aplicarmos S_z nos estados da base em que este operador é diagonal, recuperamos os autovalores e autovetores desse operador. No caso desse observável em particular, os autovalores representam o valor da componente z do momento de spin nuclear, o qual podemos medir em um laboratório. Enquanto isso, os autovetores representam o estado físico do spin após medirmos o valor da componente z do momento de spin nuclear.

Outro observável muito utilizado na mecânica quântica é o hamiltoniano. Este operador pode ser utilizado para descrever as interações de um determinado sistema. Além disso, utilizando o hamiltoniano podemos descrever a dinâmica de um sistema quântico. Considerando uma base em que o hamiltoniano é descrito por uma matriz diagonal, os elementos da diagonal serão os autovalores desse hamiltoniano. Nesse caso, os autovalores representam as energias do sistema e os autovetores são os autoestados de energia do sistema.

2.2 Interações com Campo Magnético

A técnica de ressonância magnética nuclear pode ser descrita resumidamente nas seguintes etapas.

1. Colocar uma amostra em um intenso campo magnético estático. Atualmente, são utilizados supercondutores para produzir o campo magnético estático. A magnitude desse campo pode atingir valores de até 20 T. Além disso, esse campo magnético estático é projetado para ser espacialmente homogêneo.

2. Aplicar na amostra um campo magnético oscilante. Este campo magnético é perpendicular ao campo magnético estático. O campo magnético oscilante possui magnitude, aproximadamente, 1000 vezes menor que o campo estático. Em algumas ocasiões, utilizamos o campo oscilante para manipular o estado dos spins nucleares de uma amostra.
3. Medir um sinal proveniente da interação entre um campo magnético e o momento magnético nuclear da amostra. Vale ressaltar que a amostra deve ser composta por núcleos atômicos que possuam momento magnético nuclear, caso contrário não haverá a interação com o campo magnético.

Nas duas subseções seguintes serão abordados os dois primeiros tópicos apresentados acima. O último tópico está desenvolvido nas Seções 2.5 e 2.7.

2.2.1 Campo Magnético Estático

Em RMN, aplicamos um campo magnético uniforme e independente do tempo, $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{z}}$, sobre uma amostra contendo uma grande quantidade de moléculas. Essas moléculas são constituídas de átomos que podem possuir spin nuclear. Utilizando a técnica de RMN podemos manipular o momento magnético nuclear dos núcleos que possuem momento angular total diferente de zero. O momento magnético nuclear ($\boldsymbol{\mu}$) é proporcional ao momento angular total do núcleo.

O momento angular total de um núcleo é dado pela soma de seu momento angular, devido aos movimentos rotacionais que o núcleo realiza, e seu momento de spin nuclear. Geralmente, utilizamos a letra $\mathbf{J}$ para rotular o operador de momento angular total. Neste Capítulo será considerado o caso especial onde apenas o momento de spin nuclear contribui para o momento angular total. Logo, o momento angular total será igual ao momento de spin nuclear, $\mathbf{J} = \mathbf{S}$. Portanto, o momento magnético nuclear será dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S}, \quad (2.7)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo e $\mathbf{S}$ é o operador de momento de spin nuclear [29]. Na tabela 1 são apresentados os valores da razão giromagnética dos núcleos mais utilizados ao implementar algoritmos quânticos via RMN.

Ao colocarmos um núcleo em um campo magnético $\mathbf{B}_0$, a interação entre o momento magnético total do núcleo, $\boldsymbol{\mu}$, e o campo magnético pode ser descrita pelo seguinte Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{B_0} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.8)$$

Esta interação entre o momento magnético total e o campo magnético é conhecida como efeito Zeeman [29]. Substituindo o valor do campo magnético estático, $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{z}}$, na Equação 2.8, encontramos que

$$\mathcal{H}_{B_0} = -\mu_z B_0. \quad (2.9)$$

Para simplificar as equações, a partir de agora só serão considerados núcleos que possuam número quântico de spin nuclear igual a $1/2$. Dessa forma, o momento magnético total pode ser simplificado e escrito como $\mu_z = \gamma S_z = \gamma \hbar \sigma_z / 2$. Substituindo o valor do momento magnético na Equação 2.9, encontramos que

$$\mathcal{H}_{B_0} = -\frac{\gamma \hbar B_0 \sigma_z}{2}. \quad (2.10)$$

A partir da Equação 2.10, podemos concluir que o sistema possui dois níveis energéticos dados pelos seguintes valores:

$$E = \pm \frac{\gamma \hbar B_0}{2}. \quad (2.11)$$

Os autoestados correspondentes a esses níveis de energia podem ser rotulados por $|-\rangle$ e $|+\rangle$. Com o estado fundamental sendo o $|-\rangle$ e o estado excitado sendo o $|+\rangle$. A diferença energética entre esses dois níveis de energia é dada por $\Delta E = \gamma \hbar B_0$. Para que haja uma transição entre os níveis de energia, o sistema deve absorver (caso esteja no estado fundamental) ou liberar (caso esteja no estado excitado) uma quantidade de energia igual a $\hbar \omega$. Sabendo desse fato, podemos deduzir que

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega. \quad (2.12)$$

A partir da equação anterior, podemos concluir que $|\omega| = \gamma B_0$. Onde o valor de $|\omega|/2\pi$ é conhecido como frequência de Larmor [29]. Na tabela 1 são apresentados os valores da frequência de Larmor dos núcleos mais utilizados ao implementar algoritmos quânticos via RMN. No equipamento utilizado para realizar os experimentos que estão descritos nesta tese, a magnitude do campo magnético B_0 é de, aproximadamente, $11,74\text{ T}$. Portanto, esse valor da magnitude do campo magnético foi utilizado para calcular o valor da frequência de Larmor.

Núcleo	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	$\omega/2\pi$ (MHz)
^1H	42,576	500
^{13}C	10,705	125
^{19}F	40,052	470

Tabela 1 – Valores da razão giromagnética e da frequência de Larmor do hidrogênio, do flúor e do carbono, em um campo magnético uniforme com magnitude de $11,74\text{ T}$. Esses núcleos foram utilizados nos experimentos que serão abordados nesta tese.

2.2.2 Campo Magnético Dependente do Tempo

Uma vez quebrada a degenerescência dos níveis de energia, o objetivo seguinte é manipular o estado do spin nuclear. Para fazer isto em RMN, utilizamos um campo magnético B_1 , o qual é aplicado ao longo de um eixo arbitrário pertencente ao plano xy e tem uma magnitude bem menor que o campo magnético B_0 . Para podermos manipular o spin nuclear com o campo magnético B_1 , este campo deve oscilar com a frequência de Larmor do spin nuclear que queremos manipular, ou seja, esse campo deve oscilar em ressonância com spin nuclear que será manipulado. Dessa forma, o fenômeno da ressonância permite que a perturbação, causada pelo campo B_1 , seja forte o suficiente para alterar o estado do spin nuclear de uma determinada espécie de núcleo. Na prática, o campo B_1 é aplicado por um curto período de tempo, portanto ele é um pulso de radiofrequência. Como exemplo, para mudar o estado de um spin nuclear de $|0\rangle$ para $|1\rangle$, o tempo de duração do pulso é de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{s}$, para a molécula de Clorofórmio (CHCl_3). Já para o Iodotrifluoretileno ($\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$), o pulso tem duração de aproximadamente $300\text{ }\mu\text{s}$.

A ação desse campo oscilante sobre um sistema de spins nucleares pode ser estudada usando a teoria de perturbação [25]. A forma mais geral do hamiltoniano dessa perturbação é dada por:

$$\mathcal{H}_{RF}(t) = \hbar\Omega(t) \left\{ \frac{\cos[\omega_{RF}t + \phi]\sigma_x + \sin[\omega_{RF}t + \phi]\sigma_y}{2} \right\}. \quad (2.13)$$

Este hamiltoniano descreve um pulso modulado, onde a modulação da amplitude do pulso é dada pela função $\Omega(t)$, a fase do pulso é dada por ϕ , e ω_{RF} representa a frequência de oscilação do pulso.

Ao realizar experimentos com uma amostra composta por moléculas heteronucleares, como o Clorofórmio, onde os spins de interesse são o ^{13}C e o ^1H , aplicamos pulsos de pequena duração (da ordem de alguns microssegundos) e modulados por um valor constante. Logo, a modulação não depende do tempo, ou seja, $\Omega(t) = \Omega_0$. Estes pulsos são conhecidos como pulsos hard, pois ao implementá-los empregamos uma potência alta, o que resulta em um pulso com uma grande amplitude. Além disso, tais pulsos não são seletivos, ou seja, eles excitam um grande intervalo de frequência. Eles só são utilizados em moléculas heteronucleares porque a frequência de ressonância dos núcleos se distinguem por MHz . No exemplo do Clorofórmio, esta distância em frequência é igual a 375 MHz . Logo, ao aplicar um pulso que oscile com a frequência de Larmor do Carbono, não haverá nenhum efeito significativo no Hidrogênio. Para o Hidrogênio, este pulso é uma perturbação fora da ressonância.

Para uma amostra composta por moléculas homonucleares, como o $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$, onde os spins de interesse são os três ^{19}F , os núcleos estão separados por alguns kHz (mais detalhes serão apresentados na Seção 2.3.1). Ao aplicar um pulso hard que oscile com a frequência de Larmor de um dos núcleos, os outros núcleos serão perturbados. Tal perturbação pode alterar consideravelmente o estado quântico dos spins nucleares desses núcleos. Consequentemente, para tais sistemas devemos aplicar pulsos que excitem uma pequena faixa de frequência. Esses pulsos são chamados de pulsos soft. Para construir os pulsos soft, utilizamos algumas modulações de amplitude específicas, tais como a função Gaussiana, a função Hermite e a função Sinc ($\text{sinc}(x) \equiv \sin(x)/x$). As representações gráficas dessas funções estão ilustradas na Figura 1.

A potência empregada no pulso soft é bem menor que a potência utilizada no pulso hard. Outra característica dos pulsos soft é que eles são aplicados por um intervalo de tempo da ordem de alguns milissegundos. Como estes pulsos são longos, ao utilizá-los podemos introduzir grandes erros em nosso experimento e um método de correção deve ser adotado.

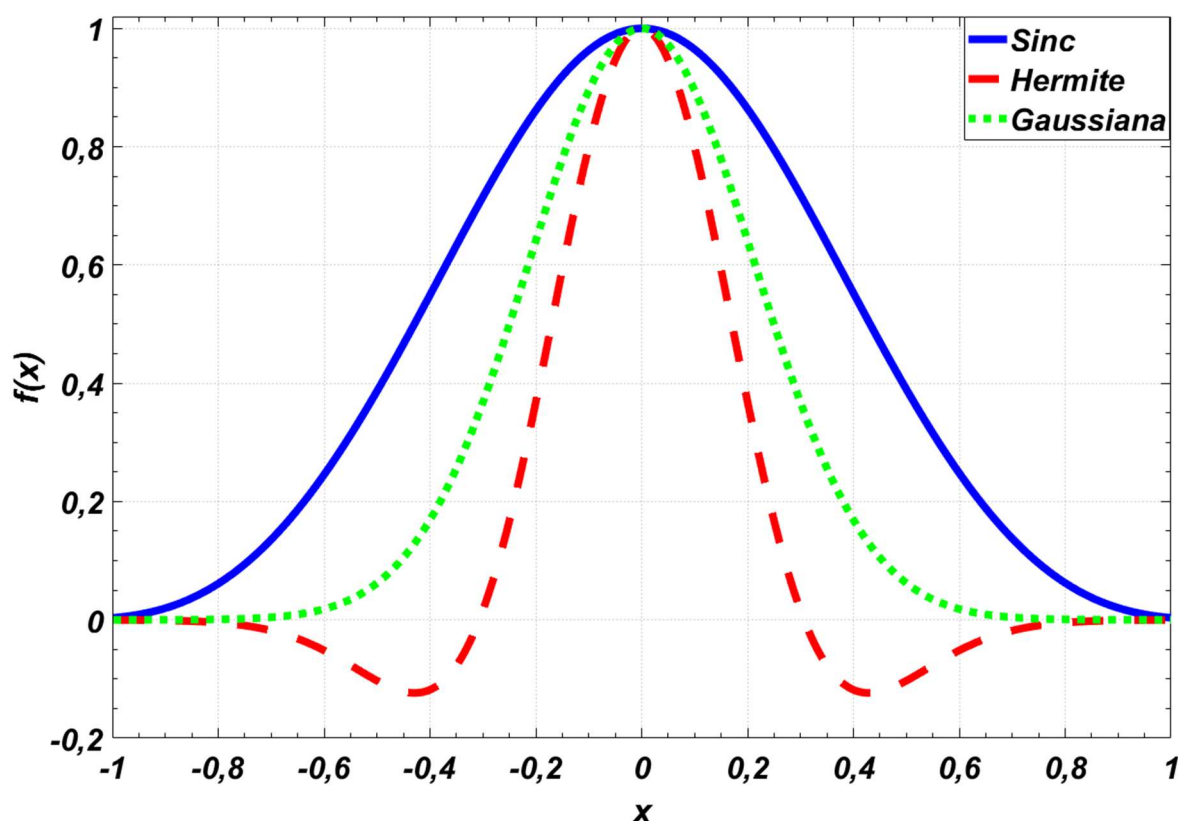


Figura 1 – Representação gráfica da função Sinc, função Hermite e função Gaussiana. Estas funções são utilizadas para modular a amplitude dos pulsos de radiofrequência. No gráfico as funções foram normalizadas para que seu valor máximo seja igual a um.

Com os pulsos hard (para moléculas heteronucleares) e soft (para moléculas homonucleares) podemos implementar uma rotação no estado do spin nuclear, em torno de um eixo pertencente ao plano xy . Para implementar uma rotação em torno de um eixo que não pertença ao plano xy , devemos fazer uma composição de rotações ao longo de eixos pertencentes ao plano xy . Por exemplo, para fazer uma rotação de um ângulo θ em torno do eixo z , podemos utilizar a seguinte composição de rotações

$$R_z(\theta) = R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) R_y(\theta) R_x\left(-\frac{\pi}{2}\right), \quad (2.14)$$

com $R_\alpha(\theta) = e^{-i\theta\sigma_\alpha/2}$, o que representa uma rotação de um ângulo θ em torno do eixo α .

A precisão no ângulo de rotação depende fortemente do tempo de duração do pulso, da função escolhida para modular a amplitude do pulso e da potência utilizada para implementá-lo no espectrômetro de RMN. Para um pulso hard com duração de $40 \mu s$ é possível realizar

rotações da ordem de $1,0^\circ \pm 0,2^\circ$ [18]. No caso do pulso soft, podemos implementar rotações da ordem de $0,3^\circ \pm 0,03^\circ$ [19]. Essa precisão foi alcançada em uma amostra de $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$, com a amplitude do pulso sendo modulada por uma função Sinc. O tempo de duração do pulso foi de aproximadamente $0,2 \text{ ms}$. Embora no exemplo apresentado aqui a precisão do pulso soft seja melhor que a do pulso hard, a otimização do pulso soft é mais complexa e árdua.

2.3 Interações Internas

Em RMN dividimos as interações em dois grupos: as interações externas e as interações internas. As externas envolvem interações entre a amostra e campos magnéticos que se originam fora da amostra, como exemplo temos o campo magnético estático e o oscilante que foram descritos na seção anterior. Enquanto isso, as interações internas são causadas por campos elétricos ou magnéticos produzidos no interior da amostra. Estas interações são mais fracas que as interações externas. Em alguns casos as interações internas são tão fracas que são consideradas como perturbações, o que nos permite desconsiderar ou simplificar diversos tipos de interações ao descrever a dinâmica do sistema.

As interações internas podem depender de vários fatores, como por exemplo, o estado físico da amostra (líquido, sólido ou gasoso), o tipo de molécula que está presente na amostra, o tipo de solvente no qual a amostra é dissolvida, os números quânticos de spin que os núcleos da amostra possuem e até mesmo o valor do campo estático que aplicamos na amostra. Geralmente, ao descrever uma interação utilizamos apenas o valor médio das interações experimentada por cada molécula da amostra. Isto ocorre, pois temos uma amostra com muitas moléculas e o perfil da interação pode variar ligeiramente para cada molécula. Como o objetivo dos trabalhos descritos nesta tese será implementar algoritmos quânticos via RMN, vamos utilizar amostras com configurações tais que hajam poucos tipos de interações internas, e que estas sejam fáceis de serem manipuladas. Para tanto, utilizamos amostras com as seguintes configurações:

- Líquidas isotrópicas – como a amostra está no estado líquido, as moléculas da amostra se deslocam. Juntando a isso o fato da molécula ser isotrópica, quando descrevemos a interação média entre as moléculas da amostra, diversos tipos de interações podem ser desprezados ou simplificadas. Como exemplo de interações que são simplificadas temos o acoplamento escalar e o deslocamento químico. Enquanto isso, o acoplamento de dipolo-dipolo de “curto alcance” pode ser desprezado, porque na média ele é nulo.

Observe que o termo “curto alcance” é caracterizado por distâncias menores que a distância média que as moléculas em um líquido podem se deslocar durante um experimento.

- *Diluídas em solução líquida* – As amostras são diluídas em líquidos para diminuir a intensidade das interações de “longo alcance”. Com isso, interações como a de dipolo-dipolo de “longo alcance” têm sua magnitude reduzida. Para implementar os algoritmos quânticos que serão abordados nesta tese, foram utilizadas amostra diluídas em acetona deuterada. Sendo assim a amostra possui cerca de 98% de acetona deuterada. Os outros 2% é composto pelas moléculas que utilizamos para implementar algoritmos quânticos.
- *Núcleos com número quântico de spin nuclear igual a 1/2* – Esses núcleos podem ser visualizados como esferas uniformemente carregadas. Já que esses núcleos não possuem momento de quadrupolo elétrico [29], eles não possuem interação de quadrupolo elétrico.

Considerando os tópicos anteriores, as moléculas utilizadas para implementar algoritmos quântico via RMN apresentam apenas dois tipos de interações internas que não podem ser desprezadas. Essas interações são o deslocamento químico e o acoplamento escalar (J). Geralmente, podemos usar a aproximação secular para simplificar essas duas interações. A aproximação secular, o deslocamento químico e o acoplamento escalar são os temas que serão abordados a seguir.

Aproximação Secular

A aproximação secular é utilizada para simplificar a descrição do deslocamento químico e do acoplamento escalar. Para entender como funciona esta aproximação, considere um hamiltoniano constituído pela soma de dois termos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{forte} + \mathcal{H}_{fraco}. \quad (2.15)$$

Todos os dois termos são hermitianos. O termo rotulado por $\mathcal{H}_{fraco}$ descreve uma perturbação ao termo $\mathcal{H}_{forte}$.

Vamos considerar o caso em que $\mathcal{H}_{forte}$ e $\mathcal{H}_{fraco}$ não comutam. Neste caso, se utilizarmos a base em que $\mathcal{H}_{forte}$ é diagonal, a matriz que descreve $\mathcal{H}_{fraco}$ não será diagonal. A princípio, essa matriz pode ter todos seus elementos diferentes de zero. A aproximação secular consiste em simplificar a forma da matriz que representa $\mathcal{H}_{fraco}$, tentando torná-la uma matriz diagonal. No entanto, se alguns autovalores de $\mathcal{H}_{forte}$ forem degenerados ou quase degenerados, uma estrutura de blocos aparecerá na matriz aproximada que representa $\mathcal{H}_{fraco}$. Dessa forma, ao utilizar a aproximação secular podemos simplificar a matriz que descreve $\mathcal{H}_{fraco}$, na base em que $\mathcal{H}_{forte}$ é diagonal, e obtermos uma matriz bloco diagonal.

A matriz de $\mathcal{H}_{fraco}$ sem a aproximação secular é descrita por:

$$\mathcal{H}_{fraco} = \sum_n r_{nn} |n\rangle\langle n| + \sum_{m \neq n} r_{mn} |m\rangle\langle n|, \quad (2.16)$$

onde $|n\rangle$ e $|m\rangle$ são os autoestados de $\mathcal{H}_{forte}$, com autovalores f_n e f_m . Os elementos da matriz $\mathcal{H}_{fraco}$, descritos na base em que $\mathcal{H}_{forte}$ é diagonal, são dados por $r_{mn} = \langle m | \mathcal{H}_{fraco} | n \rangle$. Ao empregarmos a aproximação secular, os elementos r_{mn} que satisfazem a condição

$$|r_{mn}| \ll |f_m - f_n|, \quad (2.17)$$

serão considerados nulos. Dessa forma, somente quando $\mathcal{H}_{forte}$ possuir níveis degenerados ou quase degenerados, o elemento r_{mn} não será nulo. Isto fará com que a estrutura de blocos apareça. O que resultará em uma matriz bloco diagonal.

2.3.1 Deslocamento Químico

Para líquidos isotrópicos, o deslocamento químico faz com que o campo magnético experimentado pelo núcleo seja diferente do campo $\mathbf{B}_0$. Este efeito é causado pela nuvem eletrônica que cerca o núcleo. Quando a magnitude da interação entre o campo magnético estático e o núcleo é muito maior que a magnitude da interação devido ao deslocamento químico, podemos fazer uso da aproximação secular. Levando em conta essa aproximação, o deslocamento químico pode ser descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{DQ} = -\frac{\hbar\gamma\sigma_{iso}B_0\sigma_z}{2}. \quad (2.18)$$

Onde σ_{iso} é o deslocamento químico isotrópico [29], o qual é uma média, sobre todas as moléculas, da orientação da nuvem eletrônica em relação ao campo magnético estático. Em resumo, o efeito que o deslocamento químico causa em nossas amostras é apenas um desvio na frequência angular de ressonância do núcleo,

$$\omega = -\hbar\gamma B_0(1 + \sigma_{iso}). \quad (2.19)$$

Em moléculas homonucleares, que possuem mais de um núcleo da mesma espécie com momento magnético não nulo, o deslocamento químico pode ser utilizado para identificar cada um desses núcleos. Isto ocorre, porque cada núcleo pode ter uma vizinhança química diferente. Logo, o deslocamento químico experimentado por cada núcleo será diferente. Consequentemente, a frequência de ressonância de cada núcleo é alterada por um valor diferente. Por exemplo, no caso de uma amostra contendo C_2F_3I , temos três núcleos de Flúor com momento magnético não nulo e que possuem vizinhanças químicas diferentes (a representação química dessa molécula está ilustrada na Figura 2). Devido ao deslocamento químico, cada flúor da amostra pode ser identificado. Se não existisse o deslocamento químico ou se as vizinhanças químicas dos núcleos fossem iguais, não poderíamos identificar cada flúor da amostra. Na Figura 2 estão listadas as diferenças entre os deslocamentos químicos causados em cada núcleo de flúor.

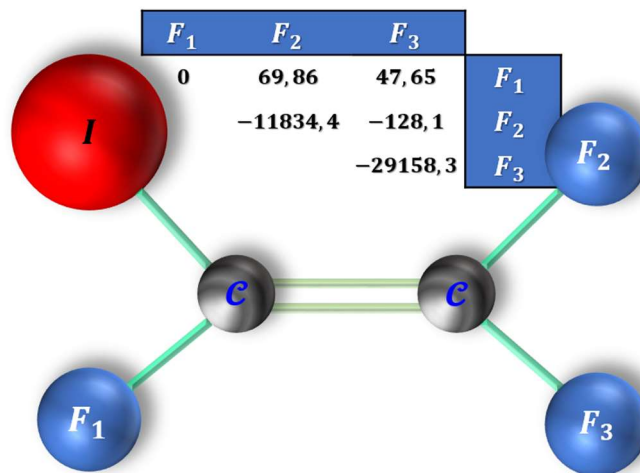


Figura 2 – Na diagonal estão descritas as diferenças entre os valores das frequências de ressonância dos núcleos de flúor da molécula de C_2F_3I em Hz . Fora da diagonal estão descritos os valores da constante de acoplamento escalar em Hz . Os três núcleos F_1 , F_2 e F_3 são de flúor.

2.3.2 Acoplamento Escalar

O acoplamento escalar é uma interação entre o momento magnético de dipolo nuclear de dois núcleos vizinhos. Esta é uma interação indireta, sendo mediada pelos elétrons responsáveis pela ligação química de átomos vizinhos. A princípio, o acoplamento escalar entre dois núcleos vizinhos pode ser descrito pelo hamiltoniano a seguir

$$\mathcal{H}_J = \frac{(\hbar\pi\sigma_k \cdot \vec{J}_{kn} \cdot \sigma_n)}{4}, \quad (2.20)$$

onde $\vec{J}_{kn}$ é um tensor que descreve a interação entre os núcleos k e n .

Devido ao movimento e a simetria dos núcleos das amostras líquidas isotrópicas, somente a média da diagonal principal desse tensor contribuirá para a interação entre dois núcleos. Essa média é dada por:

$$J = \frac{J_{xx} + J_{yy} + J_{zz}}{3}. \quad (2.21)$$

Com isso, o hamiltoniano $\mathcal{H}_J$ será simplificado e apresentará a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_J = \sum_{k \neq n} \frac{\pi\hbar J_{kn}(\sigma_{x_k} \otimes \sigma_{x_n} + \sigma_{y_k} \otimes \sigma_{y_n} + \sigma_{z_k} \otimes \sigma_{z_n})}{4}. \quad (2.22)$$

Além disso, a aproximação secular é válida para as amostras de nosso interesse. A condição para ser válida a aproximação secular é que $|\pi J_{kn}| \ll |\omega_k - \omega_n|$, onde $\omega_k/2\pi$ e $\omega_n/2\pi$ é a frequência de Larmor do núcleo k e n , respectivamente. A partir dessa condição, podemos concluir que o hamiltoniano que descreve o acoplamento escalar é uma perturbação ao hamiltoniano que descreve a interação ente o spin nuclear e o campo magnético estático. Ao empregar a aproximação secular, apenas o termo envolvendo $\sigma_z \otimes \sigma_z$ não será nulo. Nesse caso, a matriz resultante da aproximação será diagonal, pois não temos estados degenerados ou quase degenerados. Portanto, o hamiltoniano que descreve o acoplamento entre os núcleos vizinhos será dado por:

$$\mathcal{H}_J = \sum_{k \neq n} \frac{\pi \hbar J_{kn} \sigma_{zk} \otimes \sigma_{zn}}{4}. \quad (2.23)$$

O valor da constante de acoplamento escalar do $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ está descrito na Figura 2. O valor da constante de acoplamento entre o Carbono e o Hidrogênio da molécula de Clorofórmio é de 215,15 Hz. Na seção sobre portas lógicas quânticas, veremos que o acoplamento escalar é um dos principais elementos para a implementação de um conjunto universal de portas lógicas quânticas.

2.4 Referencial Girante

Ao levarmos em conta todas as interações que não podem ser desconsideradas ao descrever a dinâmica dos spins nucleares, encontramos o seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{RMN} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{RF}. \quad (2.24)$$

Geralmente, somamos o hamiltoniano devido ao deslocamento químico ($\mathcal{H}_{DQ}$) e o hamiltoniano que descreve a interação com o campo estático ($\mathcal{H}_{B_0}$), uma vez que estes possuem a mesma forma. Essa soma é dada por:

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_n \hbar \gamma_n B_0 (1 + \sigma_{iso_n}) \frac{\sigma_{zn}}{2} = \sum_n \hbar \omega_n \frac{\sigma_{zn}}{2}. \quad (2.25)$$

Para núcleos com razão giromagnética positiva, definimos que a frequência angular do n -ésimo spin nuclear é dada por $\omega_n = -\gamma_n B_0 (1 + \sigma_{iso_n})$. Ao dividirmos essa frequência angular por 2π , obtemos a frequência de Larmor do n -ésimo spin nuclear, com a correção devido ao deslocamento químico. Note que para núcleos com razão giromagnética positiva, vamos definir que a frequência angular é negativa.

O hamiltoniano devido aos pulsos ($\mathcal{H}_{RF}$), só contribuirá para o hamiltoniano total do sistema ($\mathcal{H}_{RMN}$) enquanto os pulsos de radiofrequência são aplicados. Além disso, o hamiltoniano $\mathcal{H}_{RF}$ depende do tempo. Sabemos que é mais fácil descrever a evolução temporal do estado de um sistema se seu hamiltoniano não depender do tempo [25]. Caso seu hamiltoniano dependa do tempo, muitas vezes temos que utilizar soluções aproximadas ou até mesmo não

encontramos uma solução analítica. No caso de RMN, o hamiltoniano do sistema passa a depender do tempo se aplicarmos pulsos, o que torna difícil a descrição da evolução temporal do estado do spin nuclear. Considerando isso, seria possível de alguma forma facilitar a descrição da evolução temporal do estado do spin nuclear? Antes de responder essa pergunta vamos lembrar de um exemplo, vindo da mecânica clássica, onde temos um problema parecido.

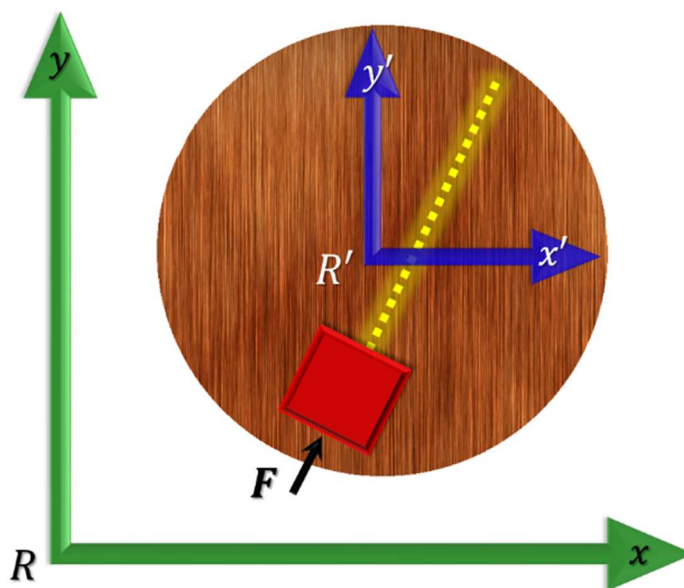


Figura 3 – Exemplo de referencial girante. Uma força F é aplicada em um objeto vermelho. Devido a esta força, o objeto percorre uma trajetória (linha pontilhada amarela vista do referencial girante R') em cima da superfície de uma mesa que pode girar em torno do eixo z' , pertencente ao referencial R' .

Inicialmente, considere um objeto em cima da superfície redonda de uma mesa, conforme ilustrado na Figura 3. Uma força F é aplicada no objeto. Com isso, o objeto irá percorrer uma trajetória na superfície da mesa, a qual gira com uma velocidade angular constante em torno do eixo z' que passa pelo centro da mesa. O referencial R' , que está fixo no centro da mesa, também irá girar com a mesma velocidade angular da mesa. Nesse caso, será mais fácil prever a trajetória do objeto no referencial R' do que no referencial R , porque é mais fácil resolver a equação de movimento desse sistema quando utilizamos o referencial R' . No referencial R' o objeto percorre a linha reta amarela que está desenhada na Figura 3. Em quanto isso, no referencial R o objeto percorre uma linha curva. Dessa forma, ao utilizar um referencial girante, a previsão matemática da dinâmica do sistema é facilitada.

No caso de RMN, a solução para facilitar a descrição da evolução temporal do estado do spin nuclear é a mesma utilizada no exemplo anterior da mesa girando, ou seja, a solução é usar referencias girantes. O referencial escolhido irá girar com uma velocidade angular constante (ω_R) em torno do eixo z . A seguir vamos analisar como o estado do spin e cada componente do hamiltoniano ($\mathcal{H}_{RMN}$) são descritos nesse referencial girante.

No exemplo da mesa, se um objeto estiver parado no referencial que gira junto com a mesa, no referencial inercial este objeto descreverá uma trajetória circular. Logo, no referencial inercial vemos o objeto girar em torno do eixo z' que passa pelo centro da mesa. Agora voltando para o caso dos spins, considere que o spin nuclear esteja em um estado estacionário $|\psi'\rangle$, quando descrito no referencial girante. Em um referencial inercial, o qual vamos chamar de referencial do laboratório, o estado do spin está continuamente girando ao longo do eixo z . Note que aqui o eixo z do referencial do laboratório é escolhido para coincidir com o eixo z' do referencial girante. Portanto, em um dado tempo t os estados de um spin nuclear descrito nos dois referenciais estão relacionados da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = R_z(\theta(t))|\psi'\rangle, \quad (2.26)$$

onde $|\psi\rangle$ representa o estado do spin nuclear descrito no referencial do laboratório. O ângulo da rotação $\theta(t)$ depende do tempo porque o estado gira com uma velocidade angular constante ω_R , a qual é igual à velocidade do referencial girante. Sabemos da mecânica clássica que a dependência temporal do ângulo $\theta(t)$ é dada por:

$$\theta(t) = \omega_R t + \theta_0, \quad (2.27)$$

com $\theta(t = 0) = \theta_0$. Se por acaso tivermos o estado do spin descrito no referencial do laboratório e quisermos descrevê-lo no referencial girante, basta multiplicar os dois lados da Equação 2.26 por $R_z(-\theta(t))$, o que resulta em:

$$|\psi'\rangle = R_z(-\theta(t))|\psi\rangle. \quad (2.28)$$

O próximo passo é descobrir como o hamiltoniano do sistema se altera ao ser descrito em um referencial girante. Podemos descobrir isso tomando a derivada temporal da equação anterior,

$$\frac{d}{dt}|\psi'\rangle = \frac{d}{dt}\{R_z(-\theta(t))|\psi\rangle\} = \left\{\frac{d}{dt}R_z(-\theta(t))\right\}|\psi\rangle + R_z(-\theta(t))\frac{d}{dt}|\psi\rangle. \quad (2.29)$$

O operador $R_z(-\theta(t))$ pode ser escrito como $e^{i\theta(t)\sigma_z/2}$. Podemos usar isso para calcular a derivada temporal de $R_z(-\theta(t))$,

$$\frac{d}{dt}R_z(-\theta(t)) = \frac{d}{dt}e^{i\theta(t)\sigma_z/2} = i\frac{\sigma_z}{2}e^{i\theta(t)\sigma_z/2}\frac{d\theta(t)}{dt} = i\omega_R\frac{\sigma_z}{2}R_z(-\theta(t)). \quad (2.30)$$

A derivada temporal de $|\psi\rangle$, é dada pela Equação de Schrödinger dependente do tempo [30],

$$\frac{d}{dt}|\psi\rangle = -\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}|\psi\rangle. \quad (2.31)$$

Dessa forma, a derivada temporal de $|\psi'\rangle$ é dada por

$$\frac{d}{dt}|\psi'\rangle = i\omega_R\frac{\sigma_z}{2}R_z(-\theta(t))|\psi\rangle - R_z(-\theta(t))\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}|\psi\rangle. \quad (2.32)$$

Ao substituir na equação anterior $|\psi\rangle$ por $R_z(\theta(t))|\psi'\rangle$, encontramos a Equação de Schrödinger dependente do tempo em um referencial girante

$$\frac{d}{dt}|\psi'\rangle = -\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}|\psi'\rangle, \quad (2.33)$$

onde o hamiltoniano do sistema descrito no referencial girante é dado por:

$$\mathcal{H}' = R_z(-\theta(t))\mathcal{H}R_z(\theta(t)) - \hbar\omega_R\frac{\sigma_z}{2}. \quad (2.34)$$

Na mecânica clássica, a força de Coriolis surge ao utilizarmos referencias girantes para descrever a dinâmica de um sistema. No caso quântico, o termo $(\hbar\omega_R\sigma_z)/2$ também aparece por estarmos descrevendo o sistema em um referencial girante.

Utilizando a Equação 2.34, podemos encontrar a forma do hamiltoniano $\mathcal{H}_{RMN}$ em um referencial que gira em torno do eixo z , com velocidade angular ω_R .

$$\mathcal{H}'_{RMN} = \sum_n^{n=m} R_z^n(-\theta(t)) \mathcal{H}_{RMN} R_z^n(\theta(t)) - \hbar \omega_R \sum_n^{n=m} \frac{\sigma_{zn}}{2}. \quad (2.35)$$

Na equação anterior, o somatório em n aparece por termos um sistema com m spins nucleares distinguíveis. Substituindo na equação anterior o valor de $\mathcal{H}_{RMN}$, obtemos:

$$\mathcal{H}'_{RMN} = \sum_n R_z^n(-\theta(t)) [\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{RF}] R_z^n(\theta(t)) - \hbar \omega_R \sum_n \frac{\sigma_{zn}}{2}. \quad (2.36)$$

O termo devido ao pulso de radiofrequência ($\mathcal{H}_{RF}$) não comuta com as rotações $R_z^n(\theta(t))$ e $R_z^n(-\theta(t))$, quando o pulso é aplicado no n -ésimo spin nuclear. Consequentemente, esse termo terá sua forma alterada quando descrito no referencial girante. Os termos $\mathcal{H}_z$ e $\mathcal{H}_J$ comutam com rotações em torno do eixo z , pois esses termos são proporcionais à σ_z . Dessa forma, as rotações se cancelam e estes dois termos não se alteram quando descritos no referencial girante.

Por terem a mesma estrutura, o termo $(\hbar \omega_R \sigma_z)/2$ pode ser somado ao termo $\mathcal{H}_z$.

$$\mathcal{H}_z - \hbar \omega_R \sum_n \frac{\sigma_{zn}}{2} = \sum_n \hbar \omega_n \frac{\sigma_{zn}}{2} - \hbar \omega_R \sum_n \frac{\sigma_{zn}}{2} = - \sum_n \hbar (\omega_R - \omega_n) \frac{\sigma_{zn}}{2}. \quad (2.37)$$

A partir da equação anterior, podemos ver que se escolhermos o valor da velocidade angular do referencial girante igual à ω_n , o n -ésimo spin nuclear estará em ressonância com o referencial girante. Logo, no referencial girante a contribuição para o termo $\mathcal{H}_z$ do n -ésimo spin nuclear será nula. Vale ressaltar que ao realizarmos experimentos não conseguimos colocar os spins nucleares exatamente na ressonância, mas sim em um valor próximo da ressonância. Na maior parte dos casos, o referencial girante está suficientemente próximo da ressonância para considerarmos a contribuição do n -ésimo spin nuclear para o termo $\mathcal{H}_z$.

Quando trabalhamos com moléculas heteronucleares podemos realizar experimentos com múltiplos referenciais girantes. Isto significa que podemos ter m spins nucleares (que são

distinguíveis entre si) em ressonância, ou seja, podemos ter m referenciais girando com diferentes velocidades angulares. Neste caso, o termo $\mathcal{H}_z$ não estará presente no hamiltoniano do sistema descrito em múltiplos referenciais girantes. Ao utilizarmos moléculas homonucleares, podemos usar apenas um referencial girante. Portanto, apenas um spin nuclear pode ser colocado em ressonância.

Vamos agora analisar como o hamiltoniano que descreve um pulso de radiofrequência é descrito no referencial girante. Para simplificar, vamos considerar que um pulso hard (forma quadrada e com grande valor de amplitude) é aplicado em uma amostra de moléculas homonucleares, composta por núcleos indistinguíveis e com número quântico de spin igual a $1/2$. Usando que,

$$\frac{\cos(\alpha) \sigma_x + \sin(\alpha) \sigma_y}{2} = R_z(\alpha) \left[\frac{\sigma_x}{2} \right] R_z(-\alpha), \quad (2.38)$$

o hamiltoniano que descreve um pulso (Equação 2.13) pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{RF} = \hbar \Omega R_z(\omega_{RF} t + \phi) \left[\frac{\sigma_x}{2} \right] R_z(-\omega_{RF} t - \phi). \quad (2.39)$$

Ao utilizar a equação anterior para calcular o termo $R_z(-\theta(t)) \mathcal{H}_{RF} R_z(\theta(t))$, obtemos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} R_z(-\theta(t)) \mathcal{H}_{RF} R_z(\theta(t)) \\ = \hbar \Omega R_z(\omega_{RF} t + \phi - \theta(t)) \left[\frac{\sigma_x}{2} \right] R_z(-\omega_{RF} t - \phi + \theta(t)). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Quando o pulso é aplicado na ressonância, $\omega_{RF} = \omega_R$, o ângulo da rotação em torno do eixo z é dado por $\omega_{RF} t + \phi - \theta(t) = \phi - \theta_0$. A escolha do valor de θ_0 é arbitrária. Vamos definir $\theta_0 = 0$ para simplificar os cálculos. A forma final do hamiltoniano do pulso no referencial girante é dada por

$$\hbar \Omega R_z(\phi) \left[\frac{\sigma_x}{2} \right] R_z(-\phi) = \hbar \Omega \left\{ \frac{\cos(\phi) \sigma_x + \sin(\phi) \sigma_y}{2} \right\}. \quad (2.41)$$

Podemos ver que a equação anterior é independente do tempo. Portanto, ao implementarmos um pulso que possua uma amplitude independente do tempo, o hamiltoniano do pulso não irá depender do tempo em um referencial que gira com a frequência angular do pulso. Se a amplitude do pulso variar com o tempo, o hamiltoniano que descreve o pulso em um referencial girante será dado por:

$$\mathcal{H}'_{RF}(t) = \hbar\Omega(t) \left\{ \frac{\cos(\phi) \sigma_x + \sin(\phi) \sigma_y}{2} \right\}. \quad (2.42)$$

Para moléculas heteronucleares, conforme foi demonstrado anteriormente, o termo $\mathcal{H}_z$ pode ser eliminado do hamiltoniano do sistema descrito em múltiplos referenciais girantes. Nesse caso o hamiltoniano do sistema será dado por:

$$\mathcal{H}'_{RMN} = \left\{ \sum_{k \neq n} \frac{\pi \hbar J_{kn} \sigma_{zk} \otimes \sigma_{zn}}{4} \right\} + \hbar\Omega(t) \left\{ \frac{\cos(\phi) \sigma_{xk} + \sin(\phi) \sigma_{yk}}{2} \right\}, \quad (2.43)$$

onde o pulso de radiofrequência é aplicado no k -ésimo spin nuclear.

Para moléculas homonucleares o termo $\mathcal{H}_z$ não é totalmente eliminado do hamiltoniano do sistema. Isto ocorre, porque nesse caso podemos utilizar apenas um referencial girante. Ao aplicarmos um pulso de radiofrequência no k -ésimo spin nuclear, em um referencial que gira com velocidade angular ω_R , o hamiltoniano do sistema será dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{RMN} = & \left\{ \sum_k \hbar(\omega_k - \omega_R) \frac{\sigma_{zk}}{2} \right\} + \left\{ \sum_{k \neq n} \frac{\pi \hbar J_{kn} \sigma_{zk} \otimes \sigma_{zn}}{4} \right\} \\ & + \hbar\Omega(t) \left\{ \sum_k \frac{\cos(\phi) \sigma_{xk} + \sin(\phi) \sigma_{yk}}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Note que no termo devido ao pulso aparece um somatório em k . Isto ocorre porque o pulso aplicado com a frequência de Larmor do k -ésimo spin nuclear pode alterar o estado dos outros spins nucleares.

2.5 FID e Espectro

Após aplicarmos uma sequência composta por pulsos de radiofrequência e períodos de evoluções livres, medimos um sinal proveniente da amostra. Por meio desse sinal, obtemos os valores das componentes x e y da magnetização da amostra.

Como já mencionado, o momento magnético nuclear de uma amostra é proporcional ao seu momento angular total. Com isso, o momento magnético de uma amostra oscila com a frequência de Larmor. Sabemos que um momento magnético oscilante gera um campo magnético oscilante [31]. Lembrando das equações de Maxwell, mais especificamente da equação

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.45)$$

podemos concluir que um campo magnético oscilante está associado a um campo elétrico. Portanto, ao colocarmos uma espira constituída de fio metálico perto da amostra, esse campo elétrico induzirá uma corrente elétrica oscilante na espira. Embora essa corrente seja fraca, podemos medi-la e através de seu valor descobrimos os valores das componentes x e y da magnetização da amostra. A forma como essa corrente é medida e os aparatos experimentais utilizados estão descritos na Seção 2.7.

O sinal gerado pela corrente elétrica oscilante é chamado de FID (do inglês “free induction decay”). Damos esse nome porque ao mesmo tempo que essa corrente elétrica oscila, a sua amplitude é reduzida. Na Figura 4 está ilustrada a forma do FID de uma amostra de Clorofórmio, após aplicarmos um pulso que implementa uma rotação de $R_y(\pi/2)$ no estado do spin nuclear do Hidrogênio.

Para facilitar a interpretação do resultado de uma medida, tomamos a transformada de Fourier da função $F(t)$ que descreve a oscilação temporal da corrente elétrica medida,

$$Es(\omega) = \int_0^{\infty} F(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (2.46)$$

Como resultado, obtemos a função $Es(\omega)$ que depende da frequência angular ω . O gráfico construído a partir dessa função é chamado de espectro. Na Figura 5 está representado graficamente o espectro do FID ilustrado na Figura 4.

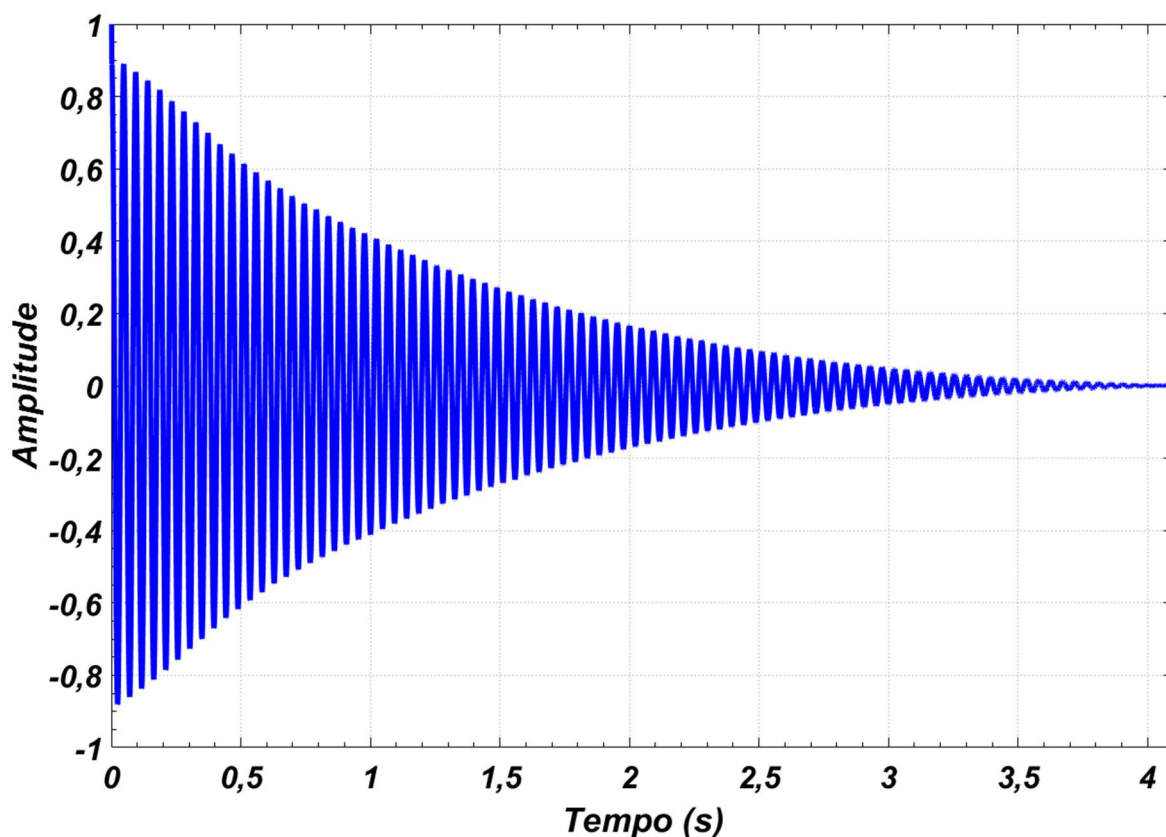


Figura 4 – Forma do FID de uma amostra de Clorofórmio, após ser aplicado um pulso que implementa uma rotação de $R_y(\pi/2)$ no estado do spin nuclear do Hidrogênio. O FID foi medido em um referencial que gira com uma frequência próxima à frequência de Larmor do Hidrogênio. A unidade de medida do FID foi escolhida para o valor máximo da sua amplitude ser igual a 1.

Para entender que tipo de informação obtemos de um espectro, vamos considerar o caso de uma amostra que possua apenas núcleos da mesma espécie desacoplados e indistinguíveis, com número quântico de spin nuclear igual a $1/2$, e com frequência de Larmor igual $\omega_1/2\pi$. O espectro dessa amostra possuirá apenas um pico. Se a condição, $\omega_R - \omega_1 = 0$, for satisfeita, o pico do espectro estará no centro do gráfico. Caso contrário, o pico do espectro estará deslocado do centro do gráfico por $(\omega_R - \omega_1)$. Vemos então que ao fixarmos a velocidade angular do referencial girante, podemos determinar o valor da frequência de Larmor de um núcleo. Além disso, a partir do espectro podemos dizer o quão longe o referencial girante está da ressonância do spin nuclear.

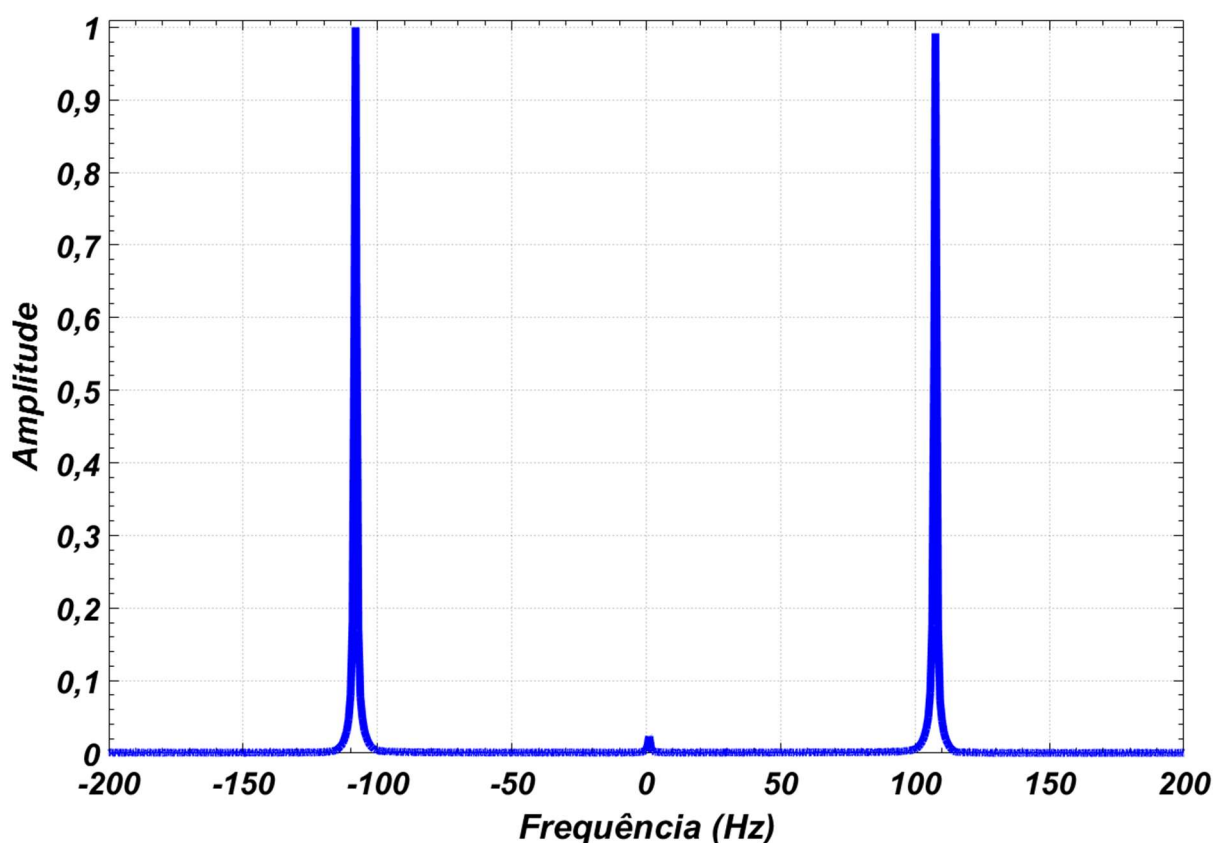


Figura 5 – Forma do espectro obtido ao tomar a transformada de Fourier do FID apresentado na Figura 4. A unidade de medida do espectro foi escolhida para o valor máximo da sua amplitude ser igual a 1. O eixo x se estende para valores negativos, pois no gráfico está ilustrada a diferença entre a frequência de oscilação do referencial girante e o valor da frequência de oscilação do spin nuclear.

Os picos que aparecem em um espectro informam a probabilidade de transição entre os níveis de energia de um sistema. A amostra citada no parágrafo anterior possui apenas dois níveis de energia. Logo, existe apenas um tipo de transição, o que resulta em um espectro com apenas um pico.

Uma amostra de Clorofórmio, possui quatro níveis de energia. Nessa amostra temos quatro transições distintas [32], o que resulta em um espectro com quatro picos. No entanto, o espectro ilustrado na Figura 5, é constituído por apenas dois picos. Isso ocorre, porque este espectro foi obtido utilizando um referencial girante quase em ressonância com a frequência de Larmor do Hidrogênio. Com isso, os picos que aparecem próximos à frequência de Larmor do Carbono estão distantes 375 MHz dos picos ilustrados na Figura 5. Para obter os outros dois

picos, basta refazer a medida utilizando um referencial girante quase em ressonância com a frequência de Larmor do Carbono.

Através do espectro também podemos obter informações sobre as interações entre as moléculas de uma determinada amostra. Por exemplo, no espectro apresentado na Figura 5, a distância que separa os dois picos é igual ao valor da constante de acoplamento escalar. Para o Clorofórmio, o valor dessa constante é de aproximadamente 215 Hz.

Para as amostras de Clorofórmio e de C_2F_3I , teoricamente, os picos do espectro têm a forma de uma função Lorentziana complexa³,

$$\mathcal{L}(\omega, \omega_p, \lambda) = \frac{1}{\lambda + i(\omega - \omega_p)}. \quad (2.47)$$

O parâmetro ω_p indica a localização do valor máximo do pico, o parâmetro λ está relacionado com a largura do pico e ω é o argumento da função na coordenada da frequência. A função que descreve um espectro, $Es(\omega)$, é dada pela seguinte soma de funções Lorentziana:

$$Es(\omega) = \sum_n a_n \mathcal{L}_n(\omega, \omega_n, \lambda_n), \quad (2.48)$$

onde cada Lorentziana $\mathcal{L}_n$ descreve um pico do espectro. O símbolo a_n representa o número complexo que caracteriza a amplitude da função Lorentziana $\mathcal{L}_n$. Os dados obtidos experimentalmente são ajustados por essa soma de funções Lorentziana. Para isso, procuramos o valor de a_n , λ_n e ω_n que melhor ajusta cada pico do espectro.

2.6 Relaxação

Conforme mencionando na seção anterior, o sinal que medimos após aplicarmos uma sequência de pulso e evoluções decai com o tempo. A componente x e y da magnetização da amostra é proporcional a esse sinal [29]. Isto indica que a magnetização da amostra está sofrendo alterações durante o processo de medida. Essas alterações são causadas pelas interações que desconsideramos ao descrever o hamiltoniano, $\mathcal{H}'_{RMN}$, de uma molécula.

³ Podemos concluir isso ao tomarmos a transformada de Fourier da função $S(t)$ que descreve o FID teórico dessas moléculas.

Muitas vezes não estamos interessados na descrição exata de todas as interações que causam o decaimento da magnetização medida, mas sim na descrição de como essa magnetização decai. Em 1946, Bloch descobriu (fenomenologicamente) que podemos descrever o comportamento do decaimento da magnetização utilizando as seguintes equações [33]:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (2.49)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.50)$$

onde os parâmetros T_1 e T_2 são conhecidos, respectivamente, como tempo de relaxação longitudinal e transversal. O símbolo M_0 representa a magnetização total de equilíbrio da amostra, já o símbolo $M_{x,y}$ representa a magnetização total da amostra no plano xy e M_z representa a componente z da magnetização total da amostra. As equações 2.49 e 2.50 são chamadas de equações de Bloch⁴. Por meio dessas equações, podemos concluir que após um certo tempo a magnetização tende a voltar para seu valor de equilíbrio.

O comportamento da magnetização, conforme descrito pelas equações 2.49 e 2.50, é conhecido como processo de relaxação. Existem dois tipos de relaxação, a longitudinal e a transversal. A transversal faz com que a magnetização no plano xy decaia com o tempo, enquanto isso a longitudinal faz com que a componente z da magnetização volte ao seu valor de equilíbrio. Estes dois processos de relaxação são independentes e ocorrem simultaneamente.

Para entender o processo de relaxação transversal, utilizando a mecânica clássica, considere uma amostra em um campo magnético estático $\mathbf{B}_0$, em equilíbrio térmico com o ambiente e com uma magnetização total $M_z = M_0$. Inicialmente, um pulso de radiofrequência é aplicado, para levar a magnetização para o plano xy , conforme ilustrado na Figura 6(a). Como os spins nucleares da amostra experimentam campos magnéticos diferentes, os spins nucleares têm frequências de Larmor ligeiramente diferentes. Com isso, eles realizam um movimento de precessão ao redor do campo $\mathbf{B}_0$, com frequências ligeiramente diferentes, Figura 6(b). Com o passar do tempo, o valor da magnetização no plano xy irá diminuir, já que a distribuição dos valores da magnetização de cada molécula fica cada vez mais aleatório, Figura 6(c). Por fim,

⁴ As equações apresentadas acima estão descritas em um referencial girante em ressonância com a frequência de Larmor do spin nuclear que tem sua magnetização medida. Além disso, para simplificar a forma das equações de Bloch, usamos o fato do campo magnético aplicado na amostra ser constante e uniforme ao longo do eixo z .

após um certo tempo, a distribuição dos valores da magnetização de cada molécula será totalmente aleatória, e consequentemente, a magnetização total no plano xy será nula, conforme ilustrado na Figura 6(d).

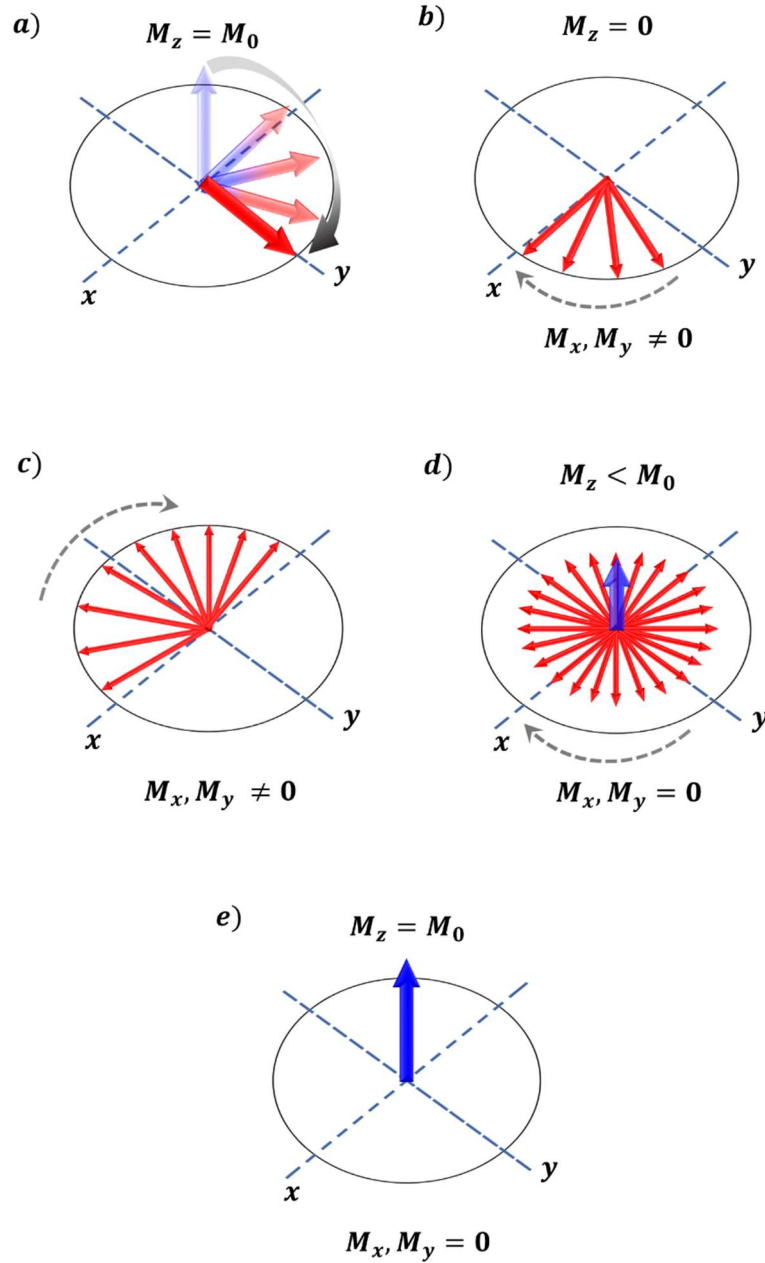


Figura 6 – Evolução da magnetização durante o processo de relaxação. Cada seta representa a magnetização total de grupos de spins que possuem valores próximos de magnetização.

No caso da relaxação longitudinal, ao mesmo tempo que o processo de relaxação transversal ocorre, o valor de M_z começa a aumentar no sentido do campo B_0 , Figura 6(d). Após um certo tempo, a troca de energia entre os spins e o ambiente faz com que a magnetização volte ao seu valor inicial M_0 , Figura 6(e).

No exemplo anterior, as soluções das equações de Bloch são dadas por:

$$M_{x,y} = M_0 e^{-t/T_2}; \quad (2.51)$$

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right). \quad (2.52)$$

Na Figura 7 está apresentada a representação gráfica da Equação 2.51 com $T_2 = 1,4$ s. Podemos ver que o valor de T_2 é o tempo necessário para a magnetização, no plano xy , atingir aproximadamente 37% do seu valor inicial.

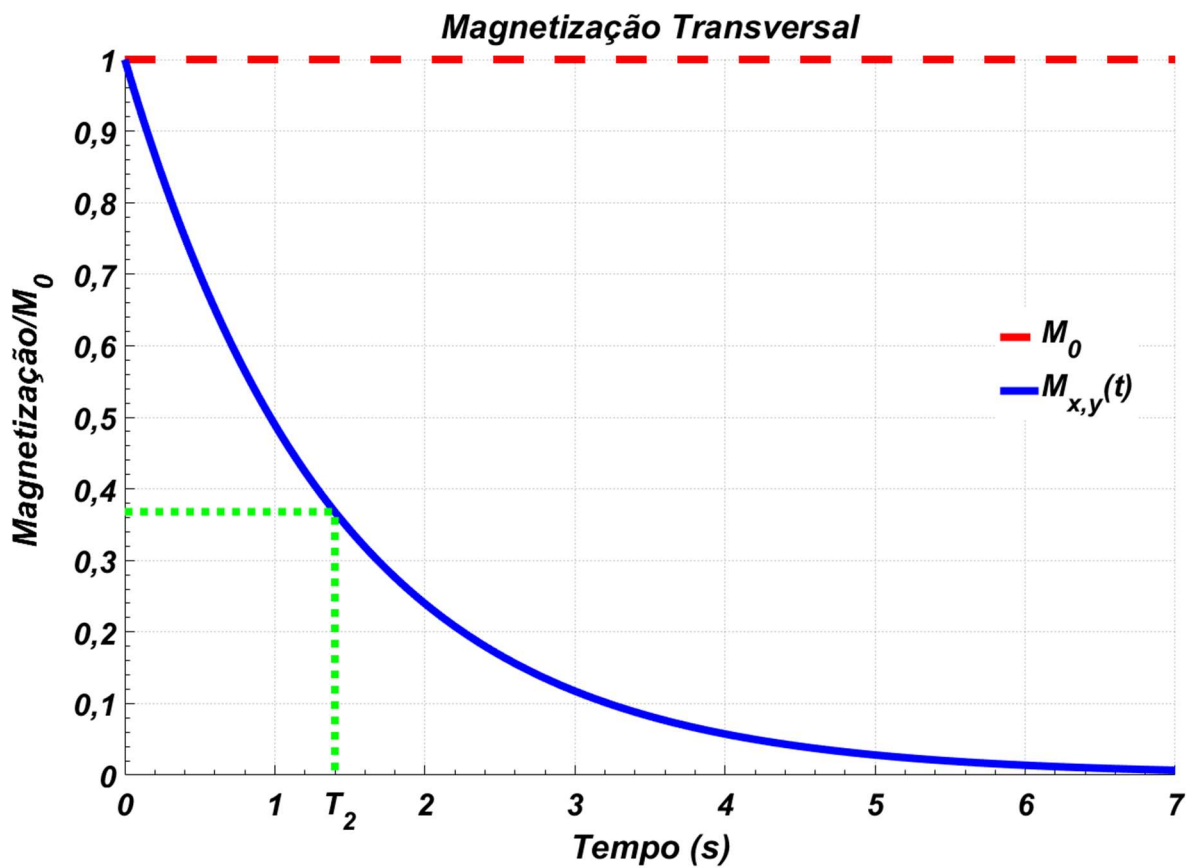


Figura 7 – Representação gráfica da Equação 2.51 com $T_2 = 1,4$ s. A curva azul descreve o comportamento da magnetização transversal durante o processo de relaxação.

Na Figura 8 está apresentada a representação gráfica da Equação 2.52 com $T_1 = 6,5$ s. Podemos ver que o valor de T_1 é o tempo necessário para a magnetização longitudinal recuperar aproximadamente 63% do seu valor de equilíbrio térmico.

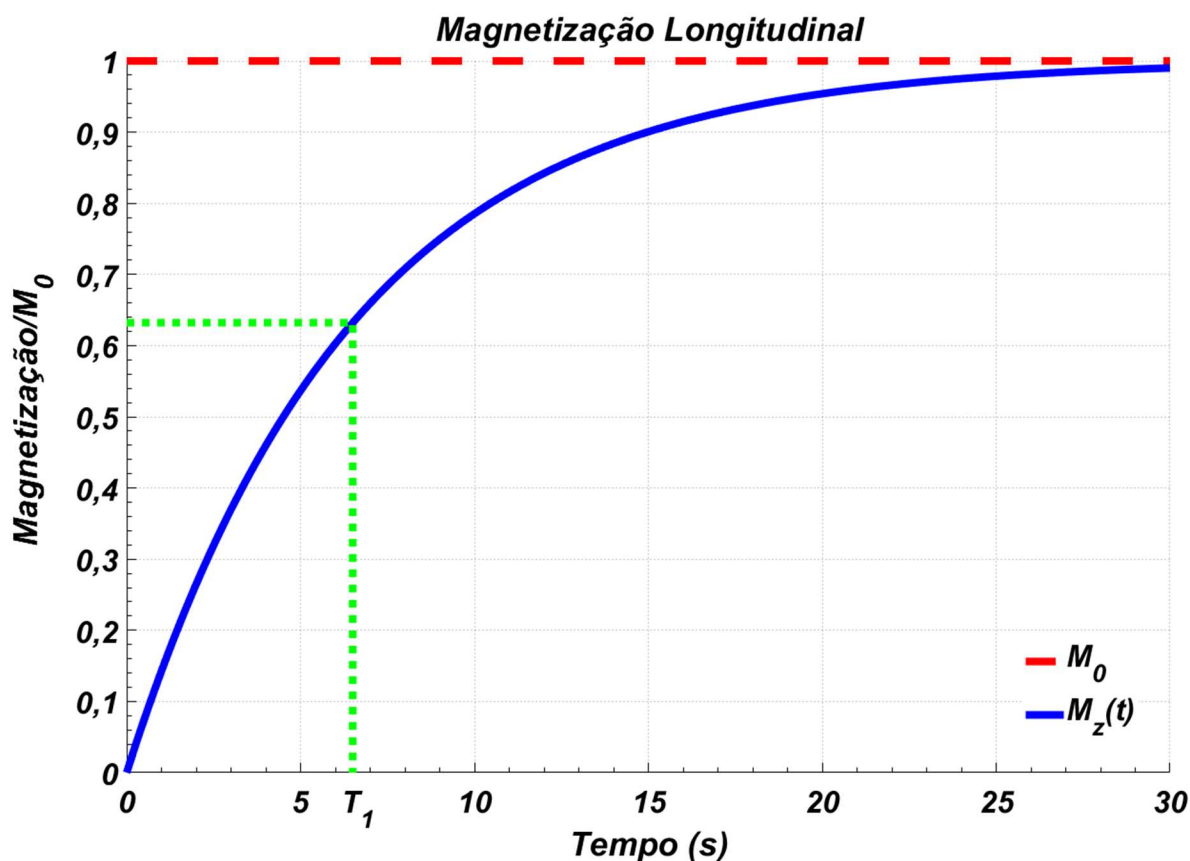


Figura 8 – Representação gráfica da Equação 2.52 com $T_1 = 6,5$ s. A curva azul descreve o comportamento da magnetização longitudinal durante o processo de relaxação.

Os valores de T_1 e T_2 , dos núcleos das moléculas de Clorofórmio e de C_2F_3I , estão listados na tabela 2. Em termos experimentais, o valor de T_1 informa quanto tempo devemos esperar até realizarmos um novo experimento usando a mesma amostra. Geralmente esperamos um tempo $t > 10 * T_1$. Enquanto isso, o tempo T_2 informa por quanto tempo podemos realizar operações sobre um estado, sem uma grande perda de precisão. Caso o tempo total de um experimento seja próximo do valor de T_2 , será necessário levar em conta o efeito da relaxação transversal nos resultados do experimento. Por outro lado, se o tempo total do experimento for muito menor que T_2 , o efeito da relaxação transversal pode ser desconsiderado.

Molécula	Núcleo	$T_1(s)$	$T_2(s)$
<i>Clorofórmio</i>	^1H	7,0	0,62
	^{13}C	11,3	0,30
<i>C₂F₃I</i>	1º ^{19}F	6,5	1,4
	2º ^{19}F	7,5	0,8
	3º ^{19}F	6,2	1,4

Tabela 2. Valores dos tempos de relaxação (T_1 e T_2) para as moléculas de Clorofórmio e de $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$.

Geralmente utilizamos as equações de Bloch para descrever a influência do processo de relaxação durante um experimento. Fazemos isto porque na maioria dos experimentos obtemos uma descrição precisa e simples, quando utilizamos as equações de Bloch. Durante a análise dos dados dos experimentos que serão descritos nessa tese, quando foi necessário, as equações de Bloch foram empregadas para descrever o processo de relaxação.

2.6.1 Ecos de Spin e T_2^*

Em 1950, Erwin Hahn publicou um artigo [34] que causou uma revolução na área de ressonância magnética nuclear. Hahn descobriu que ao aplicar uma determinada sequência de pulsos, uma parte do efeito causado pela relaxação transversal podia ser revertida. Em alguns casos, até mesmo quando o sinal do FID tinha se extinguido, utilizando uma determinada sequência de pulso o sinal podia ser recuperado. Este efeito foi chamado de ecos de spin. Em seu artigo, Hahn utilizou os ecos de spin para calcular tempos de relaxação e estudar o processo de difusão em amostras líquidas. A sequência apresentada por Hahn foi aprimorada por Carr e Purcell [35]. Isto resultou em sequências de pulsos que são utilizadas até hoje para determinar os tempos de relaxação de uma amostra.

Para explicar o funcionamento dos ecos de spin, diversos livros utilizam a sequência aprimorada por Carr e Purcell. Esta sequência está representada graficamente na Figura 9. Nesta sequência, a magnetização total da amostra – a qual está inicialmente em equilíbrio térmico com o ambiente, Figura 10(a) – sofre uma rotação de 90° em torno do eixo y . Isto faz com que a magnetização da amostra seja paralela ao eixo x , conforme ilustrado na Figura 10(b). Após este

pulso, a magnetização evolui livremente durante um tempo Δt . Durante essa evolução a magnetização no plano xy tem seu valor reduzido. Essa redução ocorre, porque as moléculas da amostra experimentam campos magnéticos diferentes. Isto faz com que alguns spins possuam frequência de Larmor diferente da frequência característica do referencial girante. Dessa forma, no referencial girante, ao juntarmos grupos de spins que possuam frequência de Larmor muito próximas, veríamos a magnetização (no plano xy) de cada grupo se afastar do eixo x com diferentes velocidades conforme o tempo passa. Esta evolução está ilustrada nas Figuras 10(b-d). Ao final do intervalo Δt , um pulso é aplicado na amostra. Este pulso faz com que a magnetização total da amostra sofra uma rotação de 180° em torno do eixo y , conforme ilustrado na Figura 10(e). Em seguida a amostra experimenta uma evolução livre por um tempo Δt . Durante esse intervalo de tempo, a magnetização no plano xy de cada grupo de spin nuclear irá se aproximar, conforme ilustrado nas Figuras 10(e-g). Ao final do tempo Δt , as magnetizações dos diversos grupos de spins tornam-se paralelas ao eixo x e isso dá origem ao eco de spin.

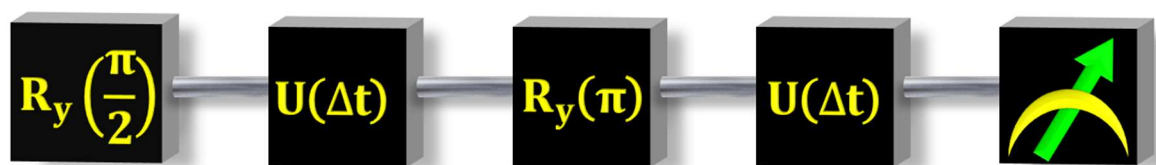


Figura 9 – Sequência de ecos de spin aprimorada por Carr e Purcell. O símbolo $R_\delta(\theta)$ representa uma rotação por um ângulo θ em torno do eixo δ . O símbolo $U(\Delta t)$ representa uma evolução livre durante um intervalo de tempo Δt . O último símbolo da sequência representa uma medida da magnetização da amostra.

Na prática, a sequência de eco não faz com que o FID recupere a amplitude que possuía após o primeiro pulso ser aplicado. Isto ocorre, porque a sequência de eco de spin não pode corrigir todos os efeitos causados pela relaxação transversal. Por exemplo, no caso de amostras líquidas, as moléculas se movimentam durante os tempos de evoluções livres e isso faz com que a sequência de eco de spin não refocalize completamente as magnetizações dos diversos grupos de spins. Nesse caso, após a segunda evolução por um tempo Δt , a configuração das magnetizações dos diversos grupos de spin é semelhante à configuração apresentada na Figura 10(f). Isto faz com que a amplitude da magnetização total no plano xy não recupere o valor que possuía após a aplicação do primeiro pulso.

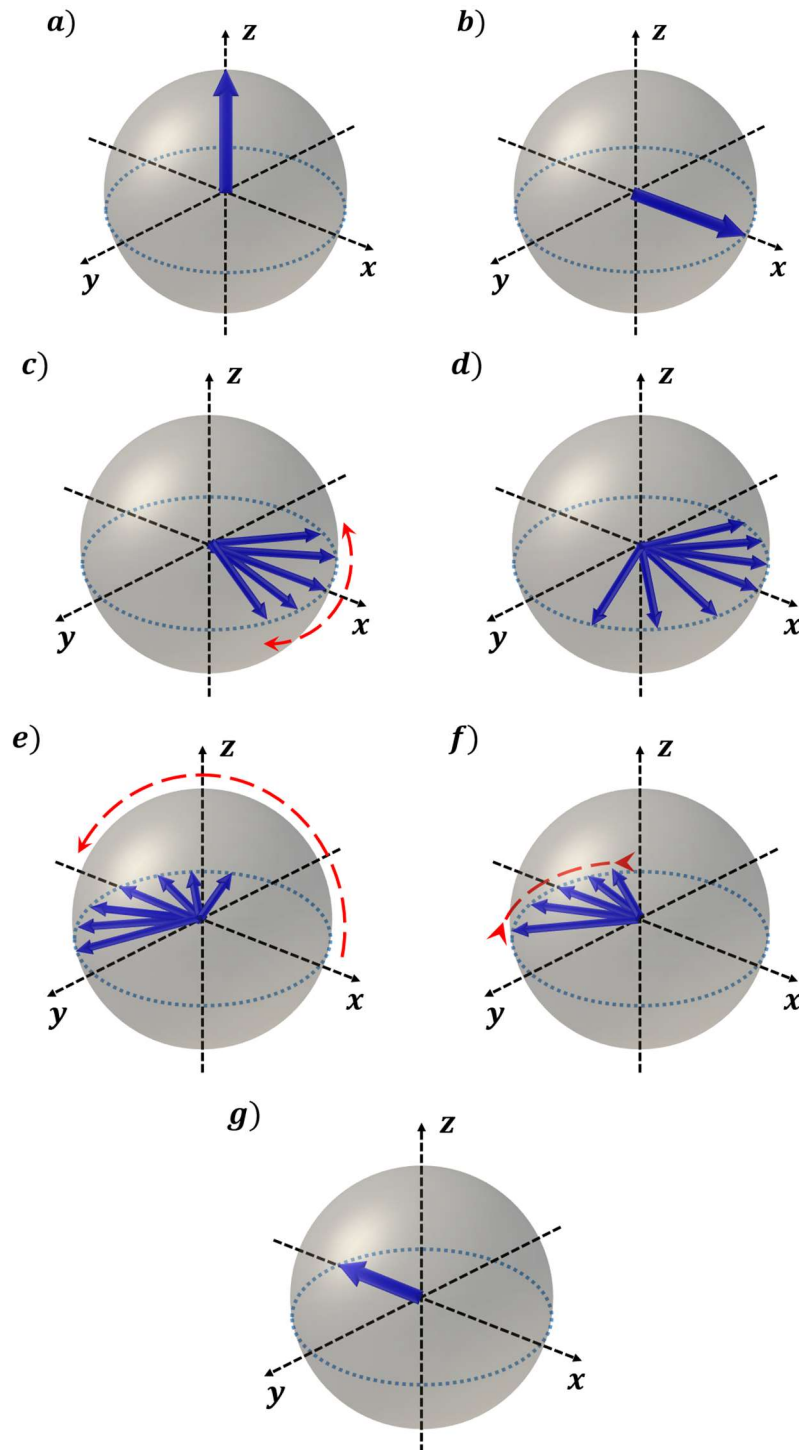


Figura 10 – Evolução da magnetização durante a implementação da sequência de eco de spin. Cada seta azul representa a magnetização total de grupos de spins nucleares que possuem valores próximos de magnetização. a) Magnetização de equilíbrio térmico. b) Magnetização após a primeira rotação. c) Magnetização durante o primeiro intervalo Δt . d) Magnetização ao final do primeiro intervalo Δt . e) Magnetização após a segunda rotação. f) Magnetização durante o segundo intervalo Δt . g) Magnetização ao final do segundo intervalo Δt .

Por meio do experimento de eco de spin, Hahn percebeu que o mecanismo de relaxação transversal é causado por dois grupos de processos físicos:

- O primeiro grupo é composto por processos físicos que ao aplicarmos uma sequência de eco de spin, não realizam nenhuma ação efetiva na magnetização da amostra. Em RMN, falamos que estes processos podem ser refocalizados;
- O segundo grupo é composto por processos físicos que não podem ser refocalizados, ou seja, os que fazem a magnitude da magnetização transversal diminuir mesmo após aplicarmos a sequência de eco de spin.

Hahn chamou de T_2^* a constante que caracteriza o tempo de relaxação transversal, devido aos processos físicos do segundo grupo. O valor de T_2^* pode ser muito maior que o valor de T_2 . Quando isso ocorre, o decaimento do sinal medido em RMN é predominantemente devido aos processos físicos pertencentes ao primeiro grupo.

2.6.2 Gradiente de Campo Magnético

Com os equipamentos de RMN atuais podemos aplicar em uma amostra líquida um gradiente de campo magnético. Ao aplicar esse gradiente, o campo magnético experimentado por uma molécula irá depender de sua posição. No equipamento que foi utilizado para realizar os experimentos que serão descritos nesta tese, podemos aplicar em uma amostra um gradiente de campo magnético que varia linearmente em função da coordenada z . Este gradiente de campo magnético pode ser descrito por:

$$\mathbf{G}(z) = B_g z \hat{z} \quad (2.53)$$

O parâmetro B_g é controlado no equipamento de RMN para podermos implementar um gradiente de campo magnético com a intensidade que desejamos.

Para entender a ação do gradiente $\mathbf{G}(z)$ na magnetização de uma amostra, dividimos a amostra em diversas regiões, conforme ilustrado na Figura 11(a). A magnetização total da amostra é dada pela soma da magnetização de todas as regiões. Os spins nucleares em cada uma das regiões irão experimentar campos magnéticos diferentes. Portanto, se antes de aplicarmos

o gradiente $G(z)$ a amostra possuir uma magnetização transversal, o valor dessa magnetização irá diminuir conforme o sistema evolui sobre a ação desse gradiente. Este comportamento está ilustrado nas Figuras 11(b-d). Vemos então que o gradiente $G(z)$ aumenta a inhomogeneidade do campo magnético experimentado por uma amostra. Como consequência disso, o processo de relaxação transversal é acelerado.

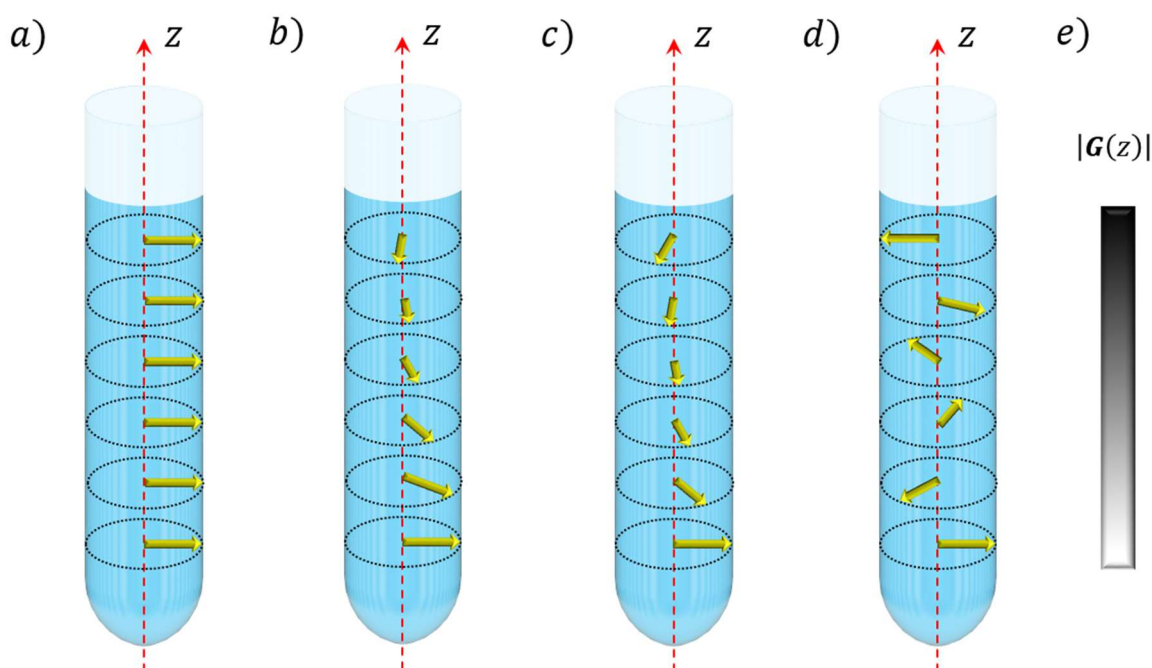


Figura 11 – Comportamento da magnetização transversal de uma amostra líquida, dividida em regiões, durante a ação de um gradiente de campo magnético. a) Magnetização antes da ação do gradiente. b) e c) Magnetização durante o início da ação do gradiente. d) Magnetização após a ação do gradiente. e) Escala de variação da intensidade do gradiente $G(z)$. A cor branca indica a região onde a intensidade do gradiente é nula. Enquanto isso, a cor preta indica a região onde a intensidade do gradiente é máxima. Para produzir as figuras só foi levado em conta o efeito do gradiente de campo magnético.

2.6.3 Difusão

As moléculas presentes em uma amostra líquida podem se mover durante um experimento de RMN. Esse movimento é conhecido como difusão. A distância média percorrida por uma molécula é caracterizada pelo seu coeficiente de difusão. Esse coeficiente depende da

massa, do tamanho e da forma da molécula. Além disso, esse coeficiente depende da diluição da amostra e da temperatura.

Devido à difusão, durante um experimento uma molécula percorre uma trajetória aleatória. Isto faz com que os spins nucleares experimentem diferentes valores de campos magnéticos, uma vez que o campo magnético usado em RMN não é totalmente homogêneo espacialmente. Dessa forma, o movimento de difusão contribui para o processo de relaxação transversal. Além disso, ao aplicarmos uma sequência de eco de spin, o efeito que a difusão causa na magnetização transversal não pode ser desfeito. Portanto, a difusão é uma das causas da relaxação transversal caracterizada pelo tempo T_2^* .

Em RMN, podemos medir o coeficiente de difusão de uma molécula implementando a sequência PGSE (do inglês “Pulsed Gradient Spin-Echo) [36]. Essa sequência de pulsos está ilustrada na Figura 12. A sequência inicia-se com a evolução livre por um tempo d_1 para a magnetização da amostra se aproximar de seu valor de equilíbrio térmico. Em seguida, um pulso é aplicado para fazer com que a magnetização de equilíbrio da amostra vá para o plano transversal. Após isso, um gradiente de campo magnético, com intensidade dada por (B_g) , é aplicado durante um intervalo de tempo δ . Após esse gradiente, os spins nucleares evoluem livremente durante um intervalo de tempo $\Delta/2$. Ao fim desse intervalo de tempo, uma rotação de 180° é aplicada para dar origem ao eco de spin. Para que o eco seja formado, devemos esperar um tempo $\Delta/2$ e aplicar novamente o gradiente por um tempo δ . Se não houver difusão, esperamos que a magnetização do eco de spin seja próxima ao valor da magnetização de equilíbrio, para diferentes valores de intensidade do gradiente de campo magnético. Uma vez que a sequência de eco de spin pode anular a ação do gradiente de campo magnético na ausência do movimento de difusão. Note que nesse experimento sempre escolhemos $\Delta \ll T_1$, caso contrário o processo de relaxação longitudinal contribuirá para a redução do valor da magnetização transversal.



Figura 12 – Sequência utilizada para medir o coeficiente de difusão de uma amostra. O símbolo $R_\beta(\theta)$ representa uma rotação por um ângulo θ em torno do eixo β . O símbolo $U(\Delta t)$ representa uma evolução livre durante um intervalo de tempo Δt . O símbolo $G_z(\Delta t)$ representa uma evolução livre por um tempo Δt sob a ação de um gradiente de campo magnético. O último símbolo da sequência representa uma medida da magnetização da amostra.

Para medir o coeficiente de difusão, implementamos a sequência PSGE várias vezes, modificando a intensidade do gradiente de campo magnético (B_g) em cada implementação. Ao fazer isso, veremos que o valor da magnetização transversal diminui quando o valor da intensidade do gradiente aumenta. Na Figura 13, estão ilustrados os espectros medidos em um experimento para determinar o coeficiente de difusão. Podemos ver na Figura 13 que a amplitude dos picos dos espectros diminui quando o valor da intensidade do gradiente aumenta. Vale lembrar que a amplitude do espectro é proporcional à magnetização transversal.

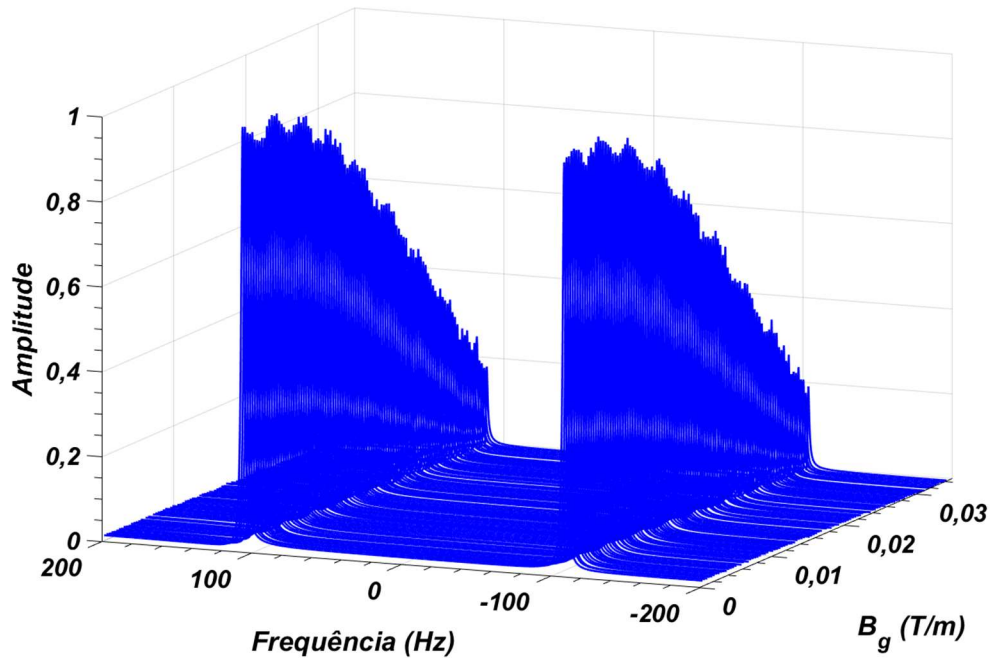


Figura 13 – Espectros medidos em um experimento para determinar o coeficiente de difusão de uma molécula de Clorofórmio. A amplitude do espectro foi normalizada utilizando o valor da magnetização de equilíbrio.

Após medirmos as magnetizações transversais, podemos encontrar o coeficiente de difusão (D) usando a Equação de Stejskal e Tanner [37],

$$M_{tr} = M_0 \exp \left(-\gamma^2 \delta^2 B_g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \right). \quad (2.54)$$

A Equação 2.54 descreve o valor da magnetização transversal (M_{tr}) medida ao final da sequência PSGE, quando o valor da intensidade do gradiente de campo magnético é igual a B_g . Na

Equação 2.54, o símbolo M_0 representa o valor de equilíbrio da magnetização da amostra, e γ é a razão giromagnética do núcleo. Ao construirmos um gráfico de $\ln(M_{tr}/M_0) \times B_g^2$, ajustamos a reta, $y(x) = ax + b$, que melhor descreve os resultados experimentais. O coeficiente angular dessa reta será dado por:

$$a = -\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D. \quad (2.55)$$

Como sabemos os valores de γ , δ e Δ , é possível determinar o valor do coeficiente de difusão

$$D = -\frac{a}{\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)}. \quad (2.56)$$

Na Figura 14, está ilustrado um exemplo de reta ajustada a partir dos dados experimentais apresentados na Figura 13.

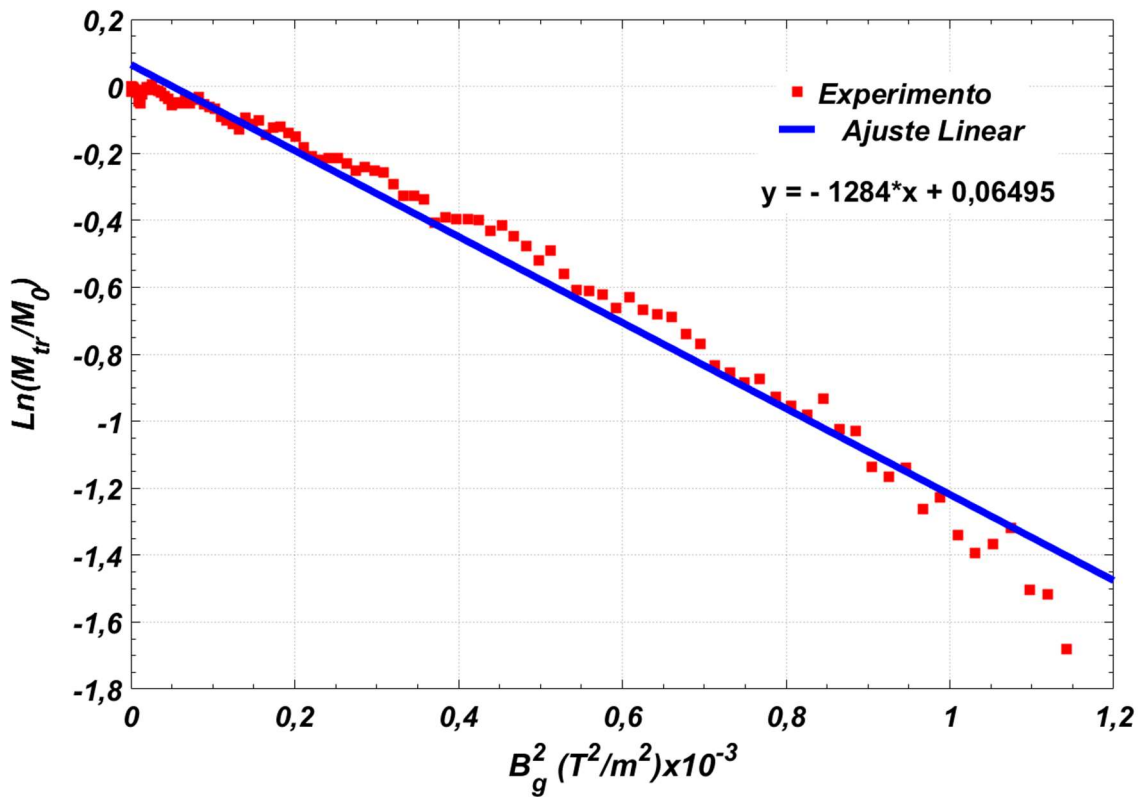


Figura 14 – Ajuste dos dados experimentais para determinar o coeficiente de difusão da molécula de Clorofórmio. No experimento foi utilizado $\Delta = 0,2$ s e $\delta = 0,02$ s. O valor do coeficiente de difusão é de $3,66 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

2.7 Descrição do Equipamento

2.7.1 Campo Magnético Estático

Para realizarmos experimentos de ressonância magnética nuclear, precisamos de um campo magnético estático de alta intensidade e homogêneo. Atualmente, para produzir esse campo magnético empregamos materiais supercondutores. Utilizando bobinas de fios supercondutores, podemos produzir campos magnético com intensidade de até 20 T . Para produzir um campo magnético dessa magnitude, é necessária uma corrente elétrica maior que 100 A . Uma das vantagens em usarmos supercondutores, é que esse material suporta correntes elétricas intensas, sem causar nenhuma resistência. Portanto, podemos usar uma bobina, composta por fio supercondutor, para produzir um campo magnético que perde magnitude lentamente ao longo do tempo. Se compararmos com o tempo necessário para realizar um experimento de RMN – tempo da ordem de segundos até alguns dias – veremos que magnitude do campo magnético decresce muito lentamente. Dessa forma, consideramos que esse campo magnético é aproximadamente estático. A homogeneidade espacial desse campo pode superar 1 parte em 10^9 . Para alcançar esta homogeneidade, usamos duas bobinas de fios para produzir campos magnéticos que corrigem as inhomogeneidade do campo magnético estático. Na literatura de RMN, essas duas bobinas são conhecidas como “shim”. Uma das bobinas é composta por fio supercondutor e fica posicionada próxima a bobina que gerar o campo magnético estático.

A desvantagem em usarmos supercondutores é que esse material deve ser resfriado a temperaturas próximas de 4 K . Com isso, a bobina de fio supercondutor é mergulhada em um reservatório contendo Hélio líquido, o qual possui ponto de ebulição de $4,18\text{ K}$. O reservatório de Hélio é termicamente isolado por um grande reservatório de Nitrogênio líquido, o qual possui ponto de ebulição de 77 K . Esses dois reservatórios são separados por barreiras de vácuo. Na Figura 15, podemos ver um esquema do equipamento utilizado para produzir o campo magnético estático.

Na Figura 15, podemos visualizar que existe um furo na região central do magneto. Neste furo colocamos uma sonda. A amostra é colocada dentro da sonda, na região onde o campo magnético apresenta a maior homogeneidade.

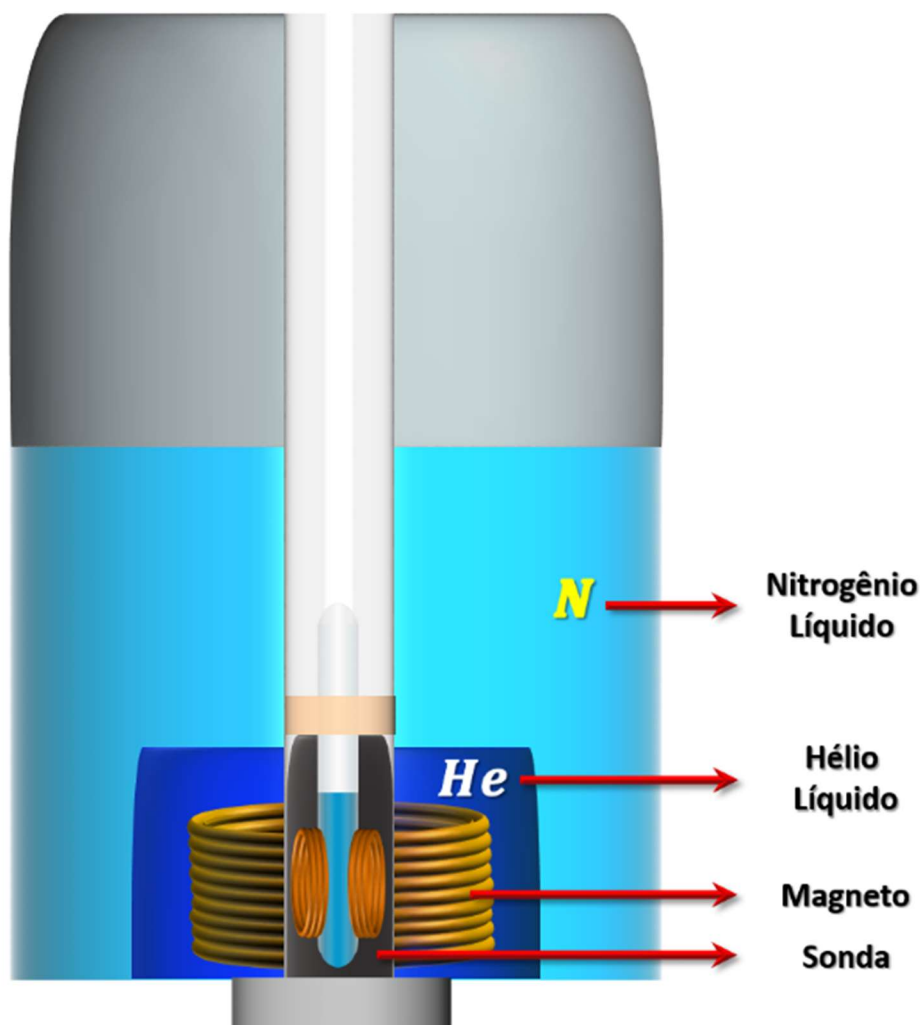


Figura 15 – Esquema do equipamento utilizado para produzir o campo magnético estático. O magneto é constituído por bobinas supercondutoras, as quais são resfriadas por um reservatório de Hélio líquido.

2.7.2 Pulsos de Radiofrequência

Para gerar um pulso de radiofrequência, determinamos em um computador a duração, a amplitude, a frequência de ressonância e a fase do pulso. As informações são transferidas do computador para o circuito eletrônico ilustrado na Figura 16.

O sintetizador do pulso, Figura 16(1), produz um sinal elétrico que oscila com uma frequência bem determinada. Essa frequência é próxima a frequência de Larmor do spin nuclear que queremos aplicar o pulso. Ao sair do sintetizador, o sinal elétrico passa por um circuito que ajusta sua fase, Figura 16(2). Em seguida, o tempo de duração do sinal elétrico é ajustado por

uma chave que pode abrir e fechar rapidamente, Figura 16(3). Por fim, o sinal elétrico tem sua amplitude ajustada por um amplificador, Figura 16(4).

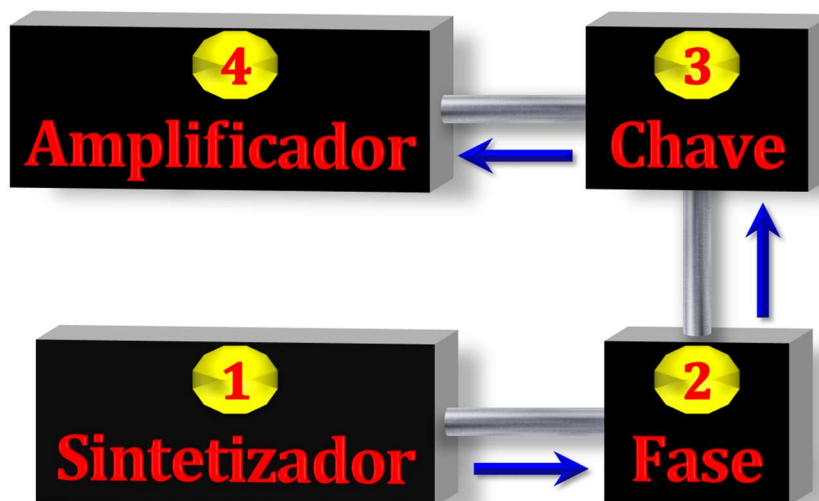


Figura 16 – Esquema do circuito que produz o sinal elétrico utilizado na implementação de um pulso de radiofrequência.

Após percorrer esse caminho, o sinal elétrico já possui uma fase, uma amplitude, uma frequência de oscilação e uma duração temporal. No entanto, esse circuito produz um sinal elétrico, mas os pulsos de radiofrequência utilizados em RMN são de campos magnéticos. Para produzir o campo magnético, utilizamos bobinas de fios que são colocadas dentro da sonda, Figura 17. Ao passar por essas bobinas, o sinal elétrico produz um campo magnético oscilante.

2.7.3 Sonda

Com a sonda utilizada em RMN, podemos aplicar pulsos de radiofrequência; detectar o sinal emitido por uma amostra ao fim de uma sequência de pulsos; podemos controlar a temperatura da amostra; e até mesmo girar a amostra. A sonda é constituída, predominantemente, por materiais não magnéticos, para não interferir nas medidas.

Para produzir os pulsos de radiofrequência são utilizadas bobinas de materiais que possuam suscetibilidade magnética próxima de zero. A amostra líquida é colocada em um tubo de vidro, o qual é inserido na sonda e posicionado entre as duas bobinas responsáveis por gerar o pulso (Figura 17). Após a implementação de uma sequência de pulsos, as bobinas que produzem

os pulsos também são utilizadas para medir o sinal oscilante proveniente da amostra (FID). As bobinas da sonda são perpendiculares ao campo magnético estático.

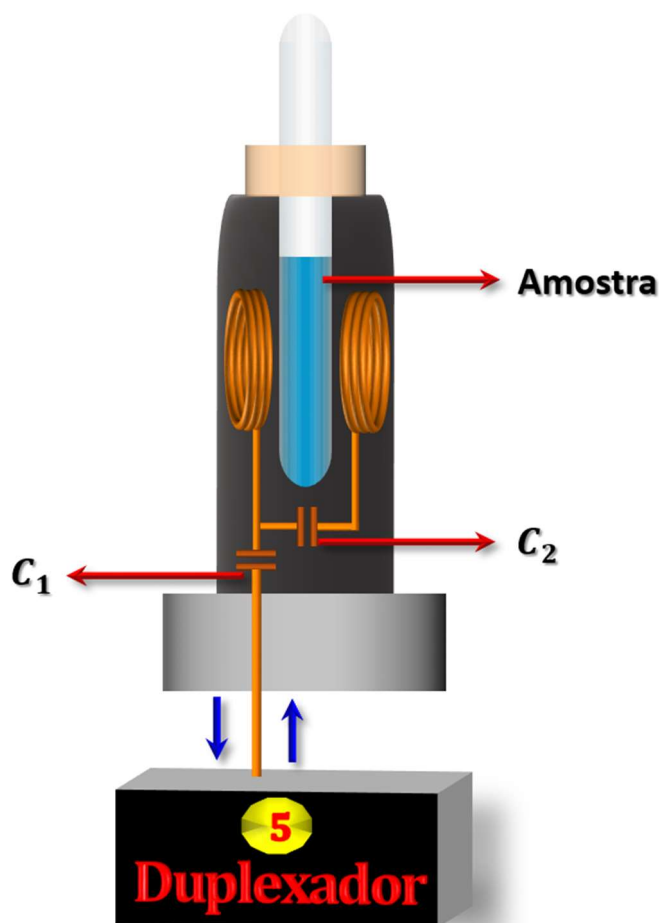


Figura 17 – Ilustração da sonda usada em RMN. A sonda recebe e envia sinais elétricos para o duplexador.

Como podemos ver na Figura 17, a sonda possui dois capacitores. O capacitor C_1 é utilizado para aperfeiçoar a transmissão do sinal elétrico, proveniente do circuito ilustrado na Figura 16, até as bobinas da sonda. O segundo capacitor C_2 é utilizado para aumentar o sinal elétrico que chega ou que sai das bobinas da sonda. O capacitor C_2 forma um oscilador eletromagnético com os fios da bobina que possuem uma indutância L . Antes de realizarmos um experimento, ajustamos o valor da capacitância do capacitor C_2 para o oscilador eletromagnético oscilar com uma frequência ν_c , a qual é dada por [31]:

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_2}}. \quad (2.57)$$

Quando a frequência de oscilação de um pulso é próxima à frequência ν_c , a ressonância faz com que o sinal medido pela bobina ou enviado para ela tenha sua amplitude aprimorada. Ao utilizarmos uma sonda moderna, podemos fazer experimentos com moléculas heteronucleares, as quais possuem spin nucleares com frequência de Larmor que se diferem por *MHz*. Nesse tipo de sonda, existe um conjunto de capacitores (C_1 e C_2) para cada tipo de núcleo.

2.7.4 Medida do Sinal

Muitas vezes queremos obter o FID logo após aplicarmos um pulso. Essa é uma árdua tarefa, porque mandamos para a bobina um intenso sinal elétrico para implementar o pulso, mas logo em seguida queremos medir um fraco sinal elétrico proveniente da amostra, sem deixar que o sinal enviado interfira na medida. O circuito que consegue separar esses dois sinais é chamado de duplexador.

O duplexador é responsável por receber o sinal proveniente do circuito que sintetiza o pulso, e mandar esse sinal para a sonda, sem permitir que o sinal vá para o circuito receptor. Além disso, o duplexador envia o sinal proveniente da amostra (FID) para o circuito receptor. O duplexador fica fora da sonda, conforme ilustrado na Figura 17(5).

O circuito receptor é responsável por receber o sinal da amostra, otimizar esse sinal e enviar para o computador um sinal digital. Um esquema do circuito receptor está apresentado na Figura 18 (itens 6; 7 e 8).

A amplitude do sinal elétrico que sai do duplexador é aprimorada por um amplificador, Figura 18(6). Em seguida, o sinal é enviado para o circuito receptor, Figura 18(7). Vale lembrar que o sinal medido oscila com uma frequência de centenas de *MHz*. Por apresentar essa rápida oscilação, não podemos transformar diretamente o sinal analógico em digital, com a tecnologia atual. Portanto, precisamos diminuir a frequência desse sinal, para realizarmos sua digitalização. Esta tarefa é realizada por um circuito receptor de quadratura. Esse circuito recebe o sinal elétrico proveniente da amostra, Figura 18(6), e uma parte do sinal que é enviado para implementar um pulso, Figura 18(2). Ao combinar os dois sinais, surge um sinal que oscila com uma frequência da ordem de 1 *MHz*. Esse sinal é dividido em duas partes, as quais são defasadas por 90°. Esse procedimento é chamado de medida em quadratura. Após esse procedimento, os dois sinais podem ser digitalizados.

Um circuito eletrônico conhecido como ADC (do inglês “analogue-to-digital converters”) é utilizado para converter um sinal elétrico analógico em digital, Figura 18(8). No caso de RMN, o sinal é dividido em duas partes e cada uma delas é digitalizada por um circuito ADC diferente. Cada circuito ADC envia um vetor, formado por uma sequência de 0 e 1, para o computador. O esquema do circuito eletrônico que recebe o sinal elétrico emitido pela amostra, digitaliza este sinal e envia os dados para o computador está ilustrado na Figura 18.

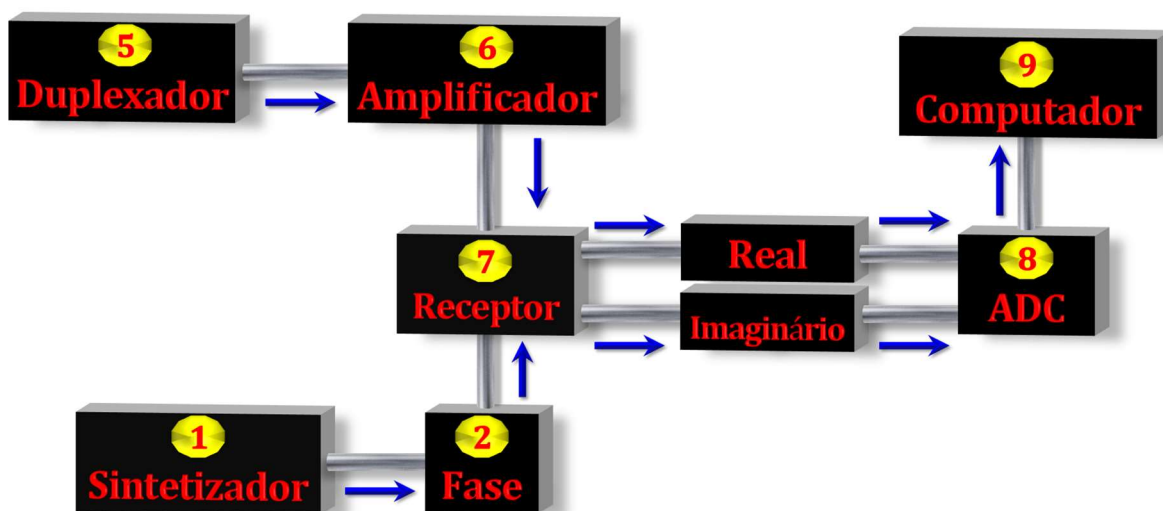


Figura 18 – Esquema do circuito eletrônico que recebe o sinal elétrico emitido pela amostra, digitaliza este sinal e envia os dados para o computador. Os sinais que saem do receptor são quantificados ou por números reais ou por números imaginários. Por convenção o sinal defasado é quantificado por números imaginários.

2.7.5 Gradiente de Campo Magnético

No equipamento que foi utilizado para realizar os experimentos que serão descritos nesta tese, podemos aplicar um gradiente de campo magnético que varia linearmente com a posição. Como já mencionado, esse gradiente pode ser matematicamente descrito pela equação

$$G(z) = B_g z \hat{z}. \quad (2.58)$$

O parâmetro B_g caracteriza a intensidade do gradiente de campo magnético. Esse parâmetro pode assumir valores entre $-2,00 \text{ T/m}$ até $2,00 \text{ T/m}$. Geralmente, uma amostra possui cerca de 3 cm de altura. Dessa forma, ao aplicarmos um gradiente de campo magnético com uma

intensidade de $2,00 \text{ T/m}$, a variação máxima do campo magnético na região da amostra será de $0,06 \text{ T}$.

O gradiente de campo magnético é formado ao passar uma corrente elétrica em espiras de fio que ficam posicionadas na sonda. Na Figura 19 está ilustrado o arranjo dos fios utilizado para gerar o gradiente de campo magnético. Note que o sentido da corrente elétrica que passa no fio superior é oposto ao do inferior. No exemplo ilustrado na Figura 19, o campo magnético gerado pela espira superior está no mesmo sentido do campo magnético estático. Logo, nessa região o campo magnético estático tem sua magnitude aumentada. Em quanto isso, o campo magnético gerado pela espira inferior está no sentido oposto ao campo magnético estático. Portanto, nessa região o campo magnético estático tem sua magnitude reduzida.

Ao modificar o sentido da corrente elétrica, o valor do parâmetro B_g troca de sinal. Além disso, podemos controlar o valor da corrente elétrica para variar o valor do parâmetro B_g . Dependendo do tempo de duração do gradiente, sua intensidade pode ser descrita por uma função dependente do tempo, $B_g(t)$. Isto permite a implementação de um gradiente que possua amplitude modulada.

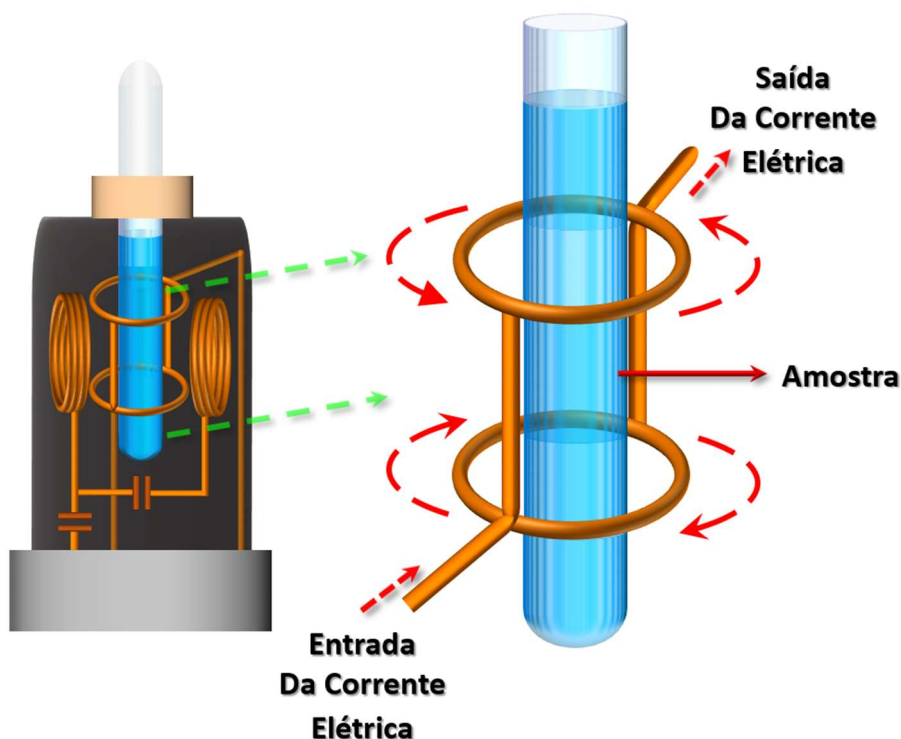


Figura 19 – Esquema da sonda com o arranjo de fios utilizado para gerar o gradiente de campo magnético. As setas vermelhas tracejadas indicam o sentido da corrente elétrica.

3 Computação e Informação Quântica via RMN

Em 1981, o conceito de computação quântica foi enunciado pelo físico Richard Feynman [38]. Em 1985, David Deutsch descreveu o primeiro computador quântico universal [39]. Após passarem nove anos, Peter Shor descobriu um algoritmo quântico que permite que um computador quântico fatore, rapidamente, um número inteiro grande [40]. Como os sistemas criptográficos atuais são baseados na impossibilidade de um computador clássico fatorar um grande número inteiro, o algoritmo de Shor acabará com os sistemas criptográficos atuais, assim que o primeiro computador quântico (com uma quantidade suficiente de recursos) for produzido. Devido ao algoritmo de Shor, a computação quântica passou a ter um papel de destaque na comunidade científica e diversos pesquisadores migraram para essa nova área. Além disso, diversos setores, como o militar e o comercial, passaram a investir no desenvolvimento da área da computação quântica.

Na década de 1990, além dos cientistas estudarem as propriedades de um computador quântico e o desenvolvimento de novos algoritmos quânticos, eles começaram a estudar como a teoria de informação se aplicaria a um sistema quântico [41]. Por conta disso, algoritmos como o de teleporte quântico, o qual envia a informação utilizando as propriedades quânticas de um sistema, foram desenvolvidos. A partir desses estudos foi criada a área da informação quântica, a qual estuda a informação contida em um sistema quântico (levando em conta as leis da mecânica quântica). Atualmente, a informação quântica é utilizada em outras áreas da física para solucionar diversos problemas, dentre estes podemos citar o demônio de Maxwell quântico (mais detalhes no Capítulo 5).

Desde a década de 1990, a técnica de ressonância magnética nuclear é utilizada para implementar algoritmos quânticos. Ao longo dos anos, diversos algoritmos foram testados por meio dessa técnica. Atualmente, com o uso da técnica de RMN, podemos solucionar problemas computacionais que alguns computadores clássicos não conseguem resolver [42]. Além disso, ao utilizarmos esta técnica, conseguimos implementar alguns algoritmos quânticos com uma boa fidelidade. Isto ocorre, porque a técnica de RMN sofreu diversos aperfeiçoamentos e diversos métodos de correção de erros foram desenvolvidos ao longo dos anos.

Neste Capítulo apresentamos alguns conceitos de computação e informação quântica. Além disso, descrevemos os elementos principais para implementar algoritmos quânticos via RMN. Mais detalhes sobre os temas desse Capítulo podem ser encontrados nas referências [32] e [40]. Os conceitos de mecânica quântica não serão apresentados nesse Capítulo, caso o leitor

não tenha familiaridade com esses conceitos é recomendado a leitura de uma das seguintes referências: o livro de mecânica quântica escrito por Cohen et. al. [30] ou o livro de mecânica quântica escrito por Sakurai et. al. [25]. Uma rápida revisão desses conceitos pode ser encontrada no Capítulo 2 do livro de computação e informação quântica escrito por Nielsen e Chuang [40].

3.1 O Bit Quântico

Quando salvamos fotos, músicas ou texto na memória de um computador, utilizamos uma certa quantidade de bits. Um bit é a menor quantidade de informação que pode ser armazenada ou transmitida. O bit é um objeto matemático que pode assumir apenas dois valores: 0 ou 1. Fisicamente, o bit é representado por algum sistema que possua dois estados distinguíveis, por exemplo, um LED. Nesse caso, podemos rotular que o LED apagado representa um bit com valor 0, já o LED aceso representa um bit com valor 1.

Na computação quântica, a qual segue as leis da mecânica quântica, fazemos uso de um bit quântico (q-bit). O q-bit é representado fisicamente por um sistema quântico com dois estados distinguíveis. Em RMN, o q-bit é representado pelo spin nuclear de um núcleo que tenha número quântico de spin igual a $1/2$. Geralmente, rotulamos o estado fundamental do sistema como sendo um q-bit com valor $|0\rangle$, conseqüentemente o estado excitado será um q-bit com valor $|1\rangle$. A base computacional é formada pelos estados $\{|0\rangle; |1\rangle\}$, os quais serão representados pelas matrizes

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

Ao utilizarmos dois q-bits, a base computacional será constituída pelos seguintes estados: $\{|00\rangle; |01\rangle; |10\rangle; |11\rangle\}$. Assim como o bit, o q-bit é um objeto matemático. No entanto, o q-bit pode estar em uma superposição dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$ escrita como:

$$|\varphi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle, \quad (3.2)$$

com α e β sendo números complexos quaisquer que obedeçam a condição $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, o que garante a normalização do estado $|\varphi\rangle$. Ao medirmos o estado do q-bit na base computacional, encontraremos este no estado $|0\rangle$ ou $|1\rangle$, com probabilidade $|\alpha|^2$ ou $|\beta|^2$ respectivamente.

3.2 Algoritmos Quânticos

Um algoritmo é um conjunto de instruções que devemos seguir para realizar uma determinada tarefa. Os algoritmos são amplamente utilizados no ramo da computação para divulgarmos os passos que devemos tomar para resolver um problema computacional.

Na computação quântica, os algoritmos são regidos por leis provenientes da mecânica quântica. A primeira instrução contida em um algoritmo quântico é a configuração do estado inicial dos q-bits. Se em um algoritmo quântico não houver a especificação do estado inicial dos q-bits, este algoritmo funcionará para qualquer estado inicial. A segunda parte de um algoritmo é composta por uma sequência de portas lógicas quânticas. Estas portas representam as transformações unitárias que devemos realizar no estado dos q-bits. Além das portas lógicas quânticas, um algoritmo também pode ser composto por medidas. Geralmente, utilizamos essas medidas para obter o resultado de um problema computacional que é resolvido após implementarmos um algoritmo.

A técnica de RMN vem sendo utilizada há alguns anos para implementar algoritmos quânticos. Até o presente momento, empregando RMN, só conseguimos implementar algoritmos quânticos que utilizam menos de 13 q-bits [42]. Mesmo utilizando um número restrito de q-bits, a técnica de RMN ajudou no desenvolvimento da área de computação e informação quântica. Uma das vantagens da técnica de RMN é seu controle preciso do estado do q-bit. Isto se deve ao aperfeiçoamento que o equipamento de RMN recebeu ao ser utilizado por décadas em outras áreas da ciência. Além disso, diversos métodos de correção de erros foram desenvolvidos visando uma atenuação dos erros causados durante a implementação das portas lógicas quânticas.

Nesta seção apresentamos algumas portas lógicas quânticas e como podemos implementá-las fisicamente (Seção 3.2.1). Para facilitar a divulgação dos algoritmos quânticos, uma representação gráfica foi criada. Atualmente, essa representação gráfica é utilizada em diversas áreas da física para descrever procedimentos experimentais. Na Seção 3.2.2 será introduzida essa representação gráfica. Na Seção 3.2.3 está descrito o processo de medida que podemos utilizar ao implementar algoritmos quânticos via RMN. Por fim, na Seção 3.2.4 está descrito como podemos preparar o estado inicial dos q-bits, exigido pela maioria dos algoritmos quânticos, utilizando a técnica de RMN.

3.2.1 Portas Lógicas Quânticas

As portas lógicas quânticas podem atuar em apenas um q-bit ou em um conjunto destes. Além disso, elas podem ser controladas por um ou mais q-bits. Por isso, vamos dividir as portas lógicas quânticas nos seguintes grupos: o grupo das portas que envolvem apenas um q-bit e o grupo das portas que envolvem mais de um q-bit.

Portas Lógicas Quânticas de um Q-bit

As portas lógicas quânticas de um q-bit são representadas por matrizes unitárias 2×2 , visto que o estado de um q-bit é descrito em um espaço de Hilbert bidimensional. Uma das portas mais utilizada na computação quântica é a porta hadamard (H). Esta porta implementa a seguinte transformação no estado de um q-bit:

$$H|0\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}; \quad (3.3)$$

$$H|1\rangle = \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (3.4)$$

A partir dos resultados apresentados nas equações 3.3 e 3.4, podemos ver que a porta hadamard pode ser empregada para criar uma superposição de estados quânticos. Outra propriedade da porta hadamard é que $H^2 = \text{identidade}$. A porta H é descrita pela seguinte matriz

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Outras portas lógicas quânticas relevantes são apresentadas a seguir, juntamente com as transformações que estas causam em um q-bit no estado $|\varphi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$.

$$X \text{ ou } NOT = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X|\varphi\rangle = \beta|0\rangle + \alpha|1\rangle; \quad (3.6)$$

$$Y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad Y|\varphi\rangle = -i\beta|0\rangle + i\alpha|1\rangle; \quad (3.7)$$

$$Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad Z|\varphi\rangle = \alpha|0\rangle - \beta|1\rangle. \quad (3.8)$$

Para implementar estas portas em RMN, devemos fazer uma composição de rotações que possuam eixo de rotação pertencente ao plano xy . A porta construída com o produto dessas rotações deve ser equivalente à porta que desejamos implementar. As portas quânticas apresentadas anteriormente são equivalentes às seguintes composições de rotações:

$$R_x(\pi)R_y(\pi/2) = iH; \quad (3.9)$$

$$R_x(\pi) = e^{-\frac{i\pi}{2}}X; \quad (3.10)$$

$$R_y(\pi) = iY; \quad (3.11)$$

$$R_x(\pi/2)R_y(\pi)R_x(-\pi/2) = iZ. \quad (3.12)$$

As fases globais que aparecem multiplicando as portas lógicas quânticas podem ser desprezadas. Sendo assim, as composições de rotações apresentadas acima são equivalentes às portas lógicas quânticas H , X , Y , Z .

Qualquer porta lógica quântica de um q-bit pode ser decomposta em um conjunto de rotações e uma fase global. Como exemplo, podemos decompor uma porta arbitrária U_q na seguinte sequência de rotações [40]:

$$U_q = e^{i\alpha}R_z(\beta)R_y(\gamma)R_z(\delta), \quad (3.13)$$

onde α, β, γ e δ são números reais. No caso de RMN, em algumas situações é interessante utilizar decomposições que apresentem apenas rotações em torno do eixo x ou y . Nesse caso, na equação anterior trocamos z por x para encontrar a decomposição de uma porta lógica quântica. Quando implementamos algoritmos quânticos e utilizamos alguns métodos de correção de erros, é preferível decompor as portas quânticas de um q-bit usando a Equação 3.13. O motivo disso será explicado na Seção 3.3.

Portas Lógicas Quânticas de Múltiplos Q-bits

Dentre as portas lógicas quânticas que envolvem mais de um q-bit, uma que se destaca é a porta *NOT* controlada, a qual é conhecida como *CNOT*. A porta *CNOT* e as rotações formam juntas um conjunto universal de portas [40], ou seja, com este conjunto podemos construir qualquer porta lógica quântica. A porta *CNOT* possui um q-bit de controle e um q-bit alvo da operação *NOT*. Se o q-bit de controle estiver no estado $|1\rangle$, a porta *NOT* é aplicada no q-bit alvo. Em contrapartida, se o q-bit de controle estiver no estado $|0\rangle$, nenhuma operação é realizada no q-bit alvo. A representação matricial da porta *CNOT* depende de qual é o q-bit alvo e o q-bit de controle. Por conta disso, quando o q-bit de controle for o primeiro, a porta será chamada de $CNOT_{12}$, caso contrário a porta será rotulada por $CNOT_{21}$. As representações matriciais das portas *CNOTs* são apresentadas nas equações 3.14 e 3.15.

$$CNOT_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad (3.14)$$

$$CNOT_{21} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

Outra porta quântica importante é o *SWAP*. Tal porta troca o estado de dois q-bits, ou seja, o estado do primeiro q-bit é enviado para o segundo q-bit, enquanto o estado deste último é enviado para o primeiro q-bit. A porta *SWAP* pode ser escrita como o produto de três portas *CNOTs*,

$$SWAP = CNOT_{12}CNOT_{21}CNOT_{12}. \quad (3.16)$$

A representação matricial da porta *SWAP* é dada por:

$$SWAP = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Em RMN, o acoplamento escalar é utilizado para implementar portas lógicas quânticas que envolvam mais de um q-bit. Dessa forma, o acoplamento escalar desempenha um papel fundamental na construção de um conjunto universal de portas lógicas quânticas. No entanto, apenas com o acoplamento escalar não é possível construir uma porta $CNOT$. Para realizar tal tarefa, também empregamos rotações sobre o estado dos q-bits. De forma análoga ao que foi realizado na decomposição das portas de um q-bit, construímos uma composição de rotações e evoluções livres (sob a ação do acoplamento escalar por um tempo t). Essa composição deve ser equivalente à porta lógica quântica que desejamos implementar. As composições que implementam as portas $CNOT_{12}$ e $CNOT_{21}$ são descritas a seguir.

$$R_z^2\left(-\frac{\pi}{2}\right)R_z^1\left(\frac{\pi}{2}\right)R_x^2\left(\frac{\pi}{2}\right)U\left(\frac{1}{2J}\right)R_y^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = CNOT_{12}\left(\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right); \quad (3.18)$$

$$R_z^1\left(-\frac{\pi}{2}\right)R_z^2\left(\frac{\pi}{2}\right)R_x^1\left(\frac{\pi}{2}\right)U\left(\frac{1}{2J}\right)R_y^1\left(\frac{\pi}{2}\right) = CNOT_{21}\left(\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right). \quad (3.19)$$

Nas equações 3.18 e 3.19 o símbolo $U(1/2J)$ representa uma evolução livre, sob a ação do acoplamento escalar dos spins nucleares que representam os q-bits 1 e 2, por um intervalo de tempo de $1/2J$. A letra J representa a magnitude do acoplamento escalar. Na representação da rotação, o índice superior indica o q-bit cuja a rotação é aplicada. Novamente, as fases globais que aparecem multiplicando as portas $CNOT$ s podem ser desprezadas.

3.2.2 Circuitos Quânticos

Os algoritmos quânticos são apresentados por meio de uma representação gráfica. Atualmente, essa representação gráfica é utilizada por várias áreas da física para descrever processos experimentais. Isso ocorre, porque essa representação gráfica pode ser facilmente compreendida por cientistas de diversas áreas. Sendo assim, cientistas de RMN (por exemplo) podem explicar o que foi realizado em um experimento de forma que cientistas de outras áreas possam entender e até mesmo reproduzir os resultados.

A representação gráfica de um algoritmo quântico é chamada de circuito quântico. Geralmente, no início de um circuito quântico é representado o estado inicial dos q-bits (Figura 20). Cada q-bit utilizado em um algoritmo quântico é representado por uma linha do circuito. A primeira linha representa o primeiro q-bit, a segunda linha o segundo q-bit e assim por diante.

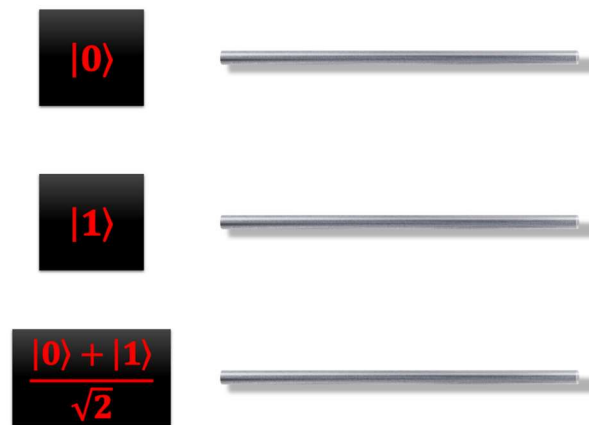


Figura 20 - Exemplo da representação do estado inicial dos q-bits utilizando a linguagem de circuitos quânticos.

As portas lógicas quânticas de um q-bit são representadas nos circuitos quânticos por caixas rotuladas por um símbolo. Este símbolo serve para identificar a porta lógica quântica que está sendo representada graficamente. A caixa com o símbolo é desenhada na linha correspondente ao q-bit no qual a porta lógica quântica atua. Em um circuito quântico, a ordem temporal na qual as portas são aplicadas é da esquerda para direita. Na Figura 21 estão ilustradas as representações gráficas das portas H , X , Y , Z , $CNOT_{12}$ e $SWAP$.

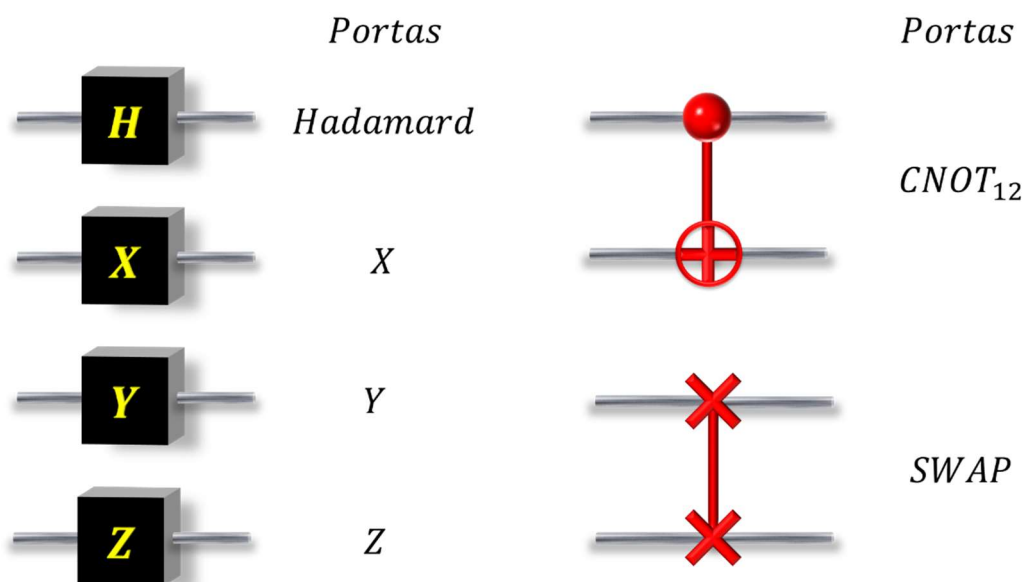


Figura 21 - Representação gráfica de algumas portas lógicas quânticas.

Em RMN, as portas lógicas quânticas são decompostas em uma sequência de rotações e evoluções livres sob o hamiltoniano do sistema. Após decompor todas as portas, quando possível, alguns conjuntos de rotações são alterados ou até mesmo anulados. Dessa forma, muitas vezes apresentamos circuitos quânticos simplificados compostos, basicamente, por rotações, outras portas quânticas fáceis de serem implementadas em RMN e gradientes de campos magnéticos.

Dentre as portas que são fáceis de serem implementadas em RMN, temos a porta de dois q-bits que representa uma evolução livre sob a ação do hamiltoniano que descreve o acoplamento escalar entre dois spins nucleares (Equação 2.23). Na linguagem de circuito quântico (Figura 22-a), esta porta é comumente rotulada pelo símbolo $U(\Delta t)$, onde Δt representa a duração da evolução livre.

Geralmente, aplicamos um gradiente de campo magnético com o intuito de extinguir as coerências de um estado quântico, sem alterar suas populações. Vale lembrar que as coerências são representadas pelos elementos fora da diagonal principal da matriz densidade que descreve o estado do sistema. Enquanto isso, as populações são representadas pelos elementos da diagonal principal da matriz densidade [25]. Na linguagem de circuito quântico (Figura 22-b), o gradiente de campo magnético é comumente rotulado pelo símbolo G_z , onde a letra z representa a direção do gradiente. Note que o gradiente não é uma operação unitária, e sim um mapa [40].

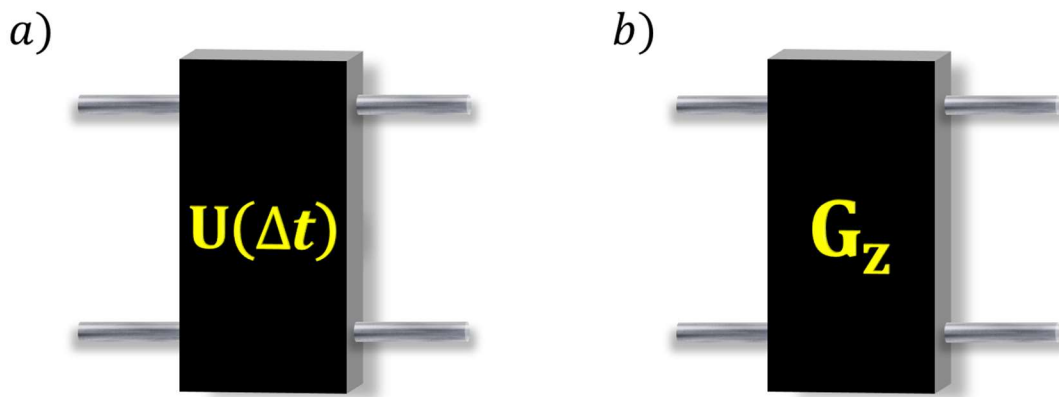


Figura 22 - Representação, utilizando a linguagem de circuito quântico, de a) uma porta de dois q-bits que representa uma evolução livre sob a ação do hamiltoniano que descreve o acoplamento escalar entre dois spins nucleares, por um tempo Δt ; b) um gradiente de campo magnético utilizado para extinguir as coerências de um estado quântico, sem alterar suas populações.

3.2.3 Tomografia de Estado Quântico

Com a tomografia de estado quântico podemos determinar a matriz densidade de um sistema quântico. A matriz densidade caracteriza completamente um estado quântico [40]. Nos experimentos que serão descritos nesta tese, a tomografia de estado quântico foi usada: para obter o estado do sistema ao final de um experimento, para verificar se as portas lógicas quânticas estão sendo bem implementadas durante um experimento e para acompanhar a dinâmica de um sistema.

Para tomografar um estado, é necessário realizar um grande número de medidas, pois a técnica da tomografia faz uso do valor médio de vários operadores. A princípio, para obter o valor médio de um certo operador, devemos preparar um determinado estado e realizar uma medida. Após repetirmos várias vezes o processo de preparar e medir o sistema, encontramos o valor médio do operador. No entanto, em RMN, com apenas uma medida, a qual dura alguns segundos, encontramos o valor médio de um operador. Isto ocorre, porque os experimentos de RMN são realizados com amostras que contêm uma grande quantidade de cópias do sistema de interesse. Consequentemente, o estado só precisa ser preparado e medido uma única vez. Além disso, o resultado de uma medida já informa a média dos resultados das várias cópias do sistema.

Para exemplificar o funcionamento do processo de tomografia, vamos considerar o caso de um q-bit em um estado qualquer (ρ_1). O estado do q-bit pode ser escrito na base formada pelas matrizes de Pauli e a identidade ($\mathbb{I}$) da seguinte forma:

$$\rho_1 = \frac{\mathbb{I} + A\sigma_x + B\sigma_y + C\sigma_z}{2}. \quad (3.20)$$

Em RMN, com uma medida em quadratura podemos obter os valores das componentes x e y da magnetização de uma amostra. Os valores das componentes x e y da magnetização da amostra são proporcionais aos valores das quantidades $\langle\sigma_x\rangle$ e $\langle\sigma_y\rangle$, respectivamente. Com isso, ao realizar uma medida em quadratura obtemos os valores de $\langle\sigma_x\rangle$ e $\langle\sigma_y\rangle$ ⁵. Com o resultado dessa medida podemos encontrar os valores de A e B , já que estas quantidades são dadas por

⁵ Na verdade, não podemos obter os valores de $\langle\sigma_x\rangle$ e $\langle\sigma_y\rangle$ com uma única medida, pois σ_x e σ_y não comutam. No entanto, lembre-se que na medida em quadratura realizada em RMN obtemos dois sinais (Capítulo 2). Dessa forma, ao realizar uma medida em quadratura, um sinal caracterizará o valor médio de um observável, por exemplo, $\langle\sigma_x\rangle$. Enquanto isso, o sinal defasado caracterizará o valor médio do outro observável, por exemplo, $\langle\sigma_y\rangle$.

$A = \text{Traço}(\rho_1 \sigma_x) = \langle \sigma_x \rangle$ e $B = \text{Traço}(\rho_1 \sigma_y) = \langle \sigma_y \rangle$. No entanto, não podemos medir diretamente o valor médio de σ_z , devido à geometria do equipamento de RMN. Para obter o valor de C , implementamos uma rotação no estado do q-bit, neste exemplo a rotação será $R_y(\pi/2)$. Ao implementar tal rotação, o estado do sistema será dado por:

$$\rho_2 = \frac{\mathbb{I} - A\sigma_z + B\sigma_y + C\sigma_x}{2}. \quad (3.21)$$

Ao medir o valor médio de σ_x , encontramos o valor de C , pois $\langle \sigma_x \rangle = \text{Traço}(\rho_2 \sigma_x) = C$. Juntando o resultado das duas medidas, podemos determinar a matriz densidade,

$$\rho_1 = \frac{\mathbb{I} + \text{Traço}(\rho_1 \sigma_x)\sigma_x + \text{Traço}(\rho_1 \sigma_y)\sigma_y + \text{Traço}(\rho_2 \sigma_x)\sigma_z}{2}. \quad (3.22)$$

Para realizar a tomografia de um sistema constituído por 2 ou 3 q-bits, o procedimento é análogo ao apresentado anteriormente. Escolhemos uma base para escrever a matriz densidade do sistema e medimos os valores médios de observáveis proporcionais a σ_x e σ_y . Para encontrar todos os elementos da matriz densidade, devemos aplicar rotações sobre o estado do sistema, de modo que o valor que desejamos determinar esteja contido em algum dos valores médios de um observável que seja proporcional a σ_x e σ_y . Na tabela 3 é apresentado o conjunto de rotações que deve ser aplicado para tomografar um estado quântico. Este conjunto é otimizado, logo requer um número menor de medidas para tomografar um estado. Mais detalhes podem ser encontrados em [43].

Geralmente, representamos uma matriz densidade utilizando um gráfico de barras, conforme ilustrado nas Figuras 23, 24 e 25. Por meio dessa representação gráfica da matriz densidade podemos visualizar, de forma rápida e simples, diversas características do estado quântico dos q-bits. O erro em cada elemento de uma matriz densidade de dois q-bits é de, aproximadamente, ± 0.02 [18]. O erro em cada elemento de uma matriz densidade aumenta com o número de q-bits tomografados, conforme podemos visualizar nas Figuras 23, 24 e 25. Isto ocorre, porque quanto maior o número de q-bits, mais pulsos devemos implementar para tomografar o estado. Além disso, experimentos com mais de um q-bit apresentam erros causados pelas interações entre os q-bits.

<i>Q-bits</i>	Rotações	Número Total De Medidas
1	$\mathbb{I}; R_x(90^\circ)$	2
2	$\mathbb{I} \otimes \mathbb{I}; \mathbb{I} \otimes R_x(90^\circ); \mathbb{I} \otimes R_y(90^\circ); R_x(90^\circ) \otimes R_x(90^\circ)$	8
3	$\mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I}; R_x(90^\circ) \otimes R_x(90^\circ) \otimes R_x(90^\circ); \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes R_y(90^\circ);$ $R_x(90^\circ) \otimes R_y(90^\circ) \otimes R_x(90^\circ); R_y(90^\circ) \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I};$ $R_x(90^\circ) \otimes R_x(90^\circ) \otimes R_y(90^\circ); \mathbb{I} \otimes R_y(90^\circ) \otimes R_y(90^\circ)$	21

Tabela 3. Conjunto de rotações que deve ser aplicado para tomografar um estado quântico. O conjunto de rotações deve ser aplicado e medido para cada q-bit da amostra. Nesse caso, medimos os valores das componentes x e y da magnetização da amostra, após a aplicação de uma das rotações apresentadas na tabela. Repetimos esse procedimento variando a rotação que devemos implementar. A matriz densidade é determinada utilizando os resultados de todas as medidas. O número de medidas que devemos realizar cresce com o número de q-bits que queremos tomografar.

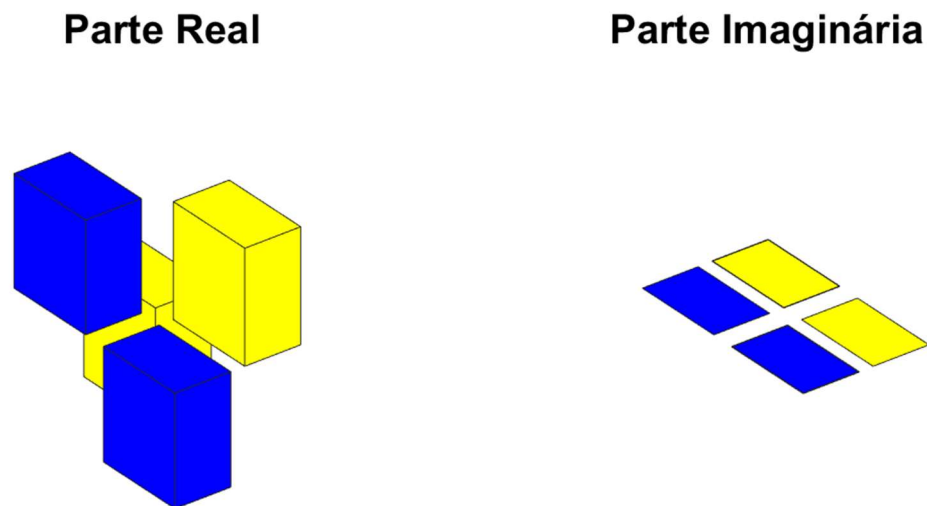


Figura 23 – Representação gráfica da matriz densidade determinada, experimentalmente, por meio da tomografia de estado quântico. O estado teórico que queríamos medir é o $\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}$.

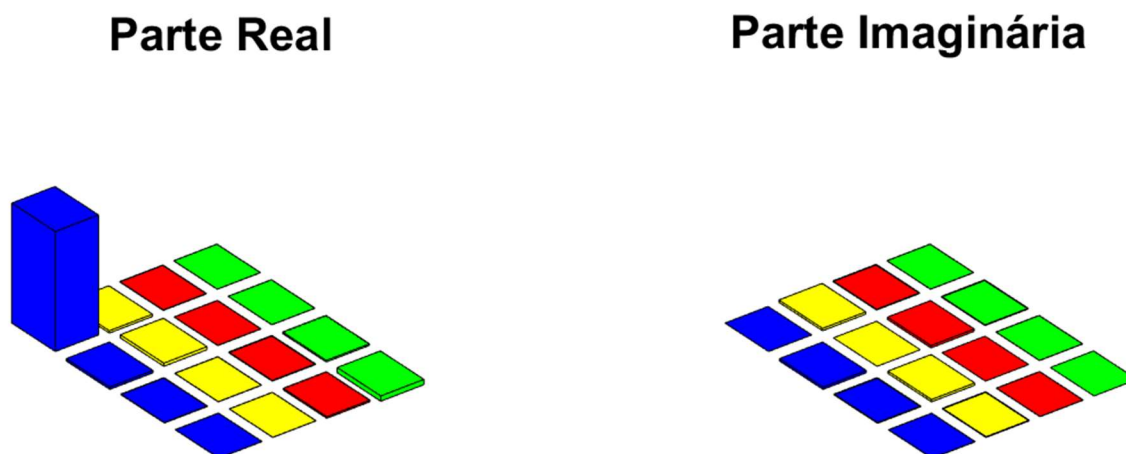


Figura 24 – Representação gráfica da matriz densidade determinada, experimentalmente, por meio da tomografia de estado quântico. O estado teórico que queríamos medir é o $|00\rangle$.

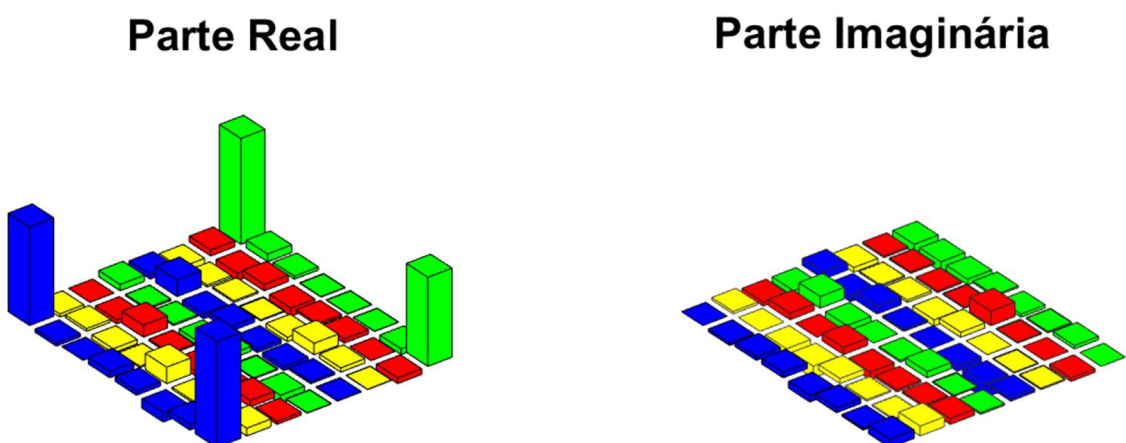


Figura 25 – Representação gráfica da matriz densidade determinada, experimentalmente, por meio da tomografia de estado quântico. O estado teórico que queríamos medir é o $\frac{|000\rangle+|111\rangle}{\sqrt{2}}$.

3.2.4 Estado Pseudo-Puro

Grande parte dos experimentos de computação e informação quântica necessitam de um estado inicial puro, ou seja, um estado quântico que satisfaça as seguintes condições: $\text{Traço}(\rho^2) = 1$; $\rho = \rho^m$, onde ρ representa a matriz densidade que caracteriza o estado quântico do sistema. No entanto, os estados das moléculas, de uma amostra utilizada em RMN, encontram-se em uma mistura estatística. Lembrando que as moléculas estão em contato térmico com um banho a temperatura T , o estado quântico do sistema é descrito por [1]:

$$\rho_{sis} = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}_{sis}}{k_B T}}}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}. \quad (3.23)$$

Na equação anterior, o símbolo $\mathcal{H}_{sis}$ representa o hamiltoniano do sistema que possui níveis energéticos dados por E_l . O símbolo k_B representa a constante de Boltzmann. Por ser uma mistura estatística, temos que $\text{Traço}(\rho_{sis}^2) \neq 1$ e $\rho_{sis} \neq \rho_{sis}^m$. Logo, o estado do sistema descrito pela matriz densidade ρ_{sis} não é um estado puro.

Partindo do estado ρ_{sis} é impossível obter um estado puro utilizando apenas operações unitárias [32]. Vale lembrar que os pulsos de radiofrequência e uma rápida⁶ evolução livre, sob a ação do hamiltoniano característico da amostra, implementam operações quase unitárias, ou seja, essas operações praticamente não alteram a pureza de um estado quântico. Portanto, para implementar uma operação não unitária, aplicamos na amostra um gradiente de campo magnético na direção z . Conforme mencionado no Capítulo anterior, esse gradiente acelera o processo de relaxação transversal. Dessa forma, ao aplicarmos um gradiente de campo magnético, o estado do sistema perde coerência e, consequentemente, sua pureza é alterada.

Atualmente, ainda não conseguimos construir um estado realmente puro em RMN, mas conseguimos construir um estado pseudo-puro [44]. Para construir o estado pseudo-puro, temos que realizar uma operação para levar o estado térmico em um estado caracterizado por uma matriz densidade que possa ser escrita da seguinte forma:

$$\rho_{pps} = \frac{(1 - \varepsilon)\mathbb{I}}{2^n} + \varepsilon \otimes_{i=1}^n [|0\rangle\langle 0|]_i, \quad (3.24)$$

onde n representa o número de q-bits do sistema. O valor de ε é da ordem de 10^{-5} [32]. A sequência que prepara o estado pseudo-puro é composta por rotações, evoluções sob o acoplamento escalar, $U(t)$, e evoluções sob a ação de um gradiente de campo magnético na direção z , $G_z(t)$. A sequência para construir o estado pseudo-puro, de um sistema com dois q-bits, está ilustrada na Figura 26. Vale ressaltar que a parte proporcional à identidade não sofre alterações durante um experimento para implementar um algoritmo quântico. Isto ocorre, porque os algoritmos quânticos implementados em RMN são traduzidos em sequências compostas por pulsos,

⁶ Neste caso, o termo “rápida” refere-se a uma evolução livre da ordem de $2/|J|$, onde $|J|$ representa a magnitude da maior constante de acoplamento escalar da amostra. Logicamente, se deixarmos o sistema evoluir livremente por um intervalo de tempo da ordem dos tempos de relaxação, a evolução livre implementará uma operação não unitária que pode alterar drasticamente a pureza de um estado quântico.

rápidas evoluções livres e gradientes de campo magnético, os quais não causam nenhum efeito na parte proporcional à identidade. Além disso, o tempo total de implementação dessas sequências costuma ser muito menor que os tempos de relaxação. Por fim, nos experimentos de RMN não conseguimos medir a parte proporcional à identidade.

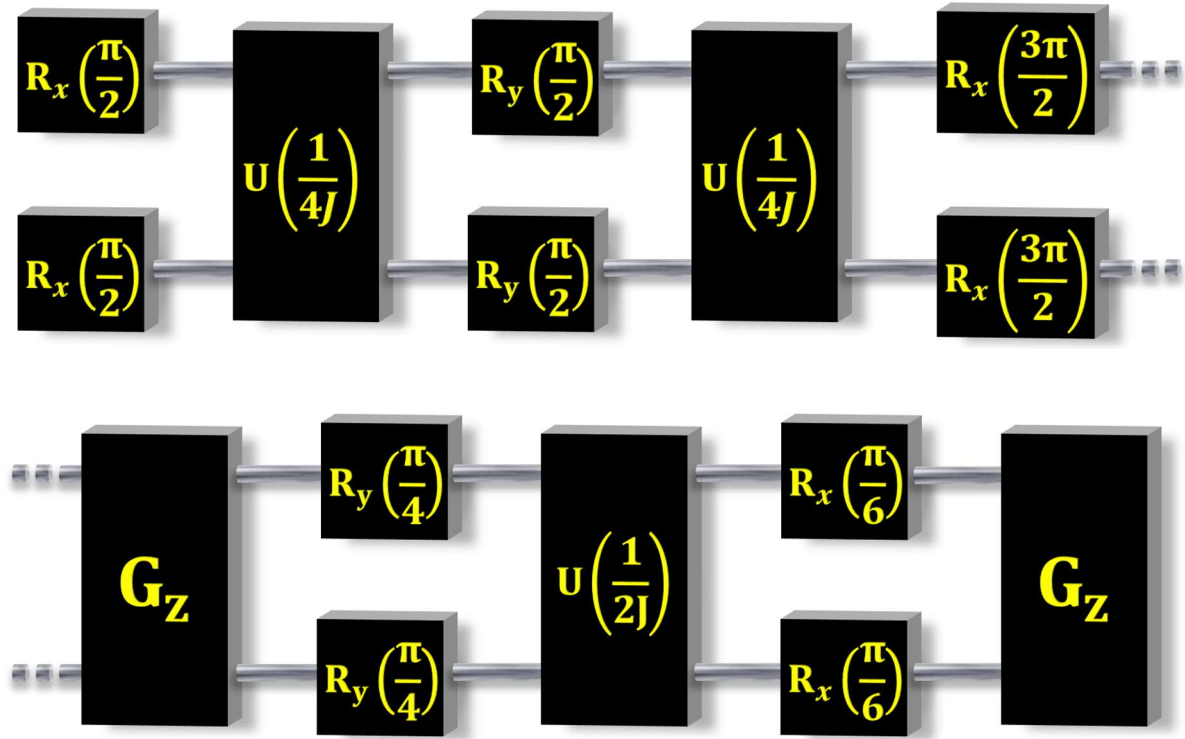


Figura 26 – Sequência de operações que deve ser implementada para preparar um estado pseudo-puro de dois q-bits. O gradiente de campo magnético é aplicado com o intuito de extinguir as coerências de um estado quântico, sem alterar suas populações.

3.3 Correção de Erros

Em 1950, Hahn publicou seu artigo sobre eco de spin [34]. Neste artigo, Hahn apresentou a sequência de pulsos para obter os ecos de spins e outras sequências para determinar os tempos de relaxação e o coeficiente de difusão de uma amostra. Ainda na década de 1950, alguns cientistas perceberam que ao modificar estas sequências, os resultados experimentais eram aperfeiçoados. Curiosamente, em alguns casos o aperfeiçoamento na sequência era alcançado se um dos pulsos era modificado. Como exemplo, podemos citar a sequência de eco de spin otimizada por Carr e Purcell, na qual o segundo pulso da sequência original, que implementa uma rotação de 90° no estado dos spins nucleares, é substituído por um pulso que implementa uma rotação de 180° no estado dos spins nucleares, sem alterar o eixo de rotação

[29]. Quando implementamos essa sequência aperfeiçoada, obtemos uma maior precisão experimental. Além disso, é mais fácil compreender o mecanismo de eco de spin com a sequência otimizada.

Ao longo dos anos, além das sequências apresentadas por Hahn, outras sequências foram e ainda são aperfeiçoadas. Isto ocorre, pois sempre queremos melhorar a precisão experimental, realizar um número menor de medidas, realizar um experimento da forma mais rápida possível, etc. Na literatura atual, podemos encontrar diversos métodos para aperfeiçoar as sequências de pulsos. Alguns desses métodos serão apresentados a seguir.

3.3.1 Otimizando Sequências de Pulsos

Para implementar um algoritmo quântico, devemos traduzir as operações presentes neste algoritmo em uma sequência de pulsos composta por: pulsos de radiofrequência, evoluções livres sob o hamiltoniano da amostra e gradientes de campos magnéticos. No entanto, existe um número infinito de sequências que implementam uma mesma operação. Portanto, devemos descobrir qual é a melhor sequência de pulso para implementar um algoritmo quântico.

Geralmente, uma boa sequência de pulsos é aquela que apresenta o menor número possível de gradientes de campos magnéticos. O erro experimental devido ao uso de um gradiente de campo magnético pode possuir várias fontes. Como exemplo podemos citar: a corrente utilizada para produzir o gradiente não é dissipada rapidamente; o gradiente pode não variar linearmente em função da posição; ao aplicar um gradiente aumentamos os erros devido ao movimento de difusão das moléculas; efeitos como o eco de spin podem aparecer se usarmos mais de um gradiente.

Após obtermos a sequência com o menor número de gradientes, devemos calcular o tempo total que gastamos para implementar essa sequência (sem contar o tempo necessário para medir a magnetização e o tempo de espera para a amostra voltar a configuração de equilíbrio térmico). Se esse tempo for maior ou da ordem do menor tempo de relaxação transversal da amostra, devemos otimizar a sequência para reduzir esse tempo. Em alguns casos, podemos fazer isso modificando as evoluções livres.

Considere que para implementar uma porta lógica quântica de dois q-bits, devemos deixar os spins nucleares evoluírem livremente sob a ação da interação de acoplamento escalar. Para simplificar, vamos considerar o caso de uma amostra de moléculas heteronucleares com dois spins nucleares distinguíveis. Nesse caso, podemos utilizar múltiplos referenciais girantes

para simplificar a descrição teórica do seu hamiltoniano. O operador de evolução temporal desse sistema, $U(t)$, é dado por:

$$U(t) = \text{Exp} \left[-i \left(\frac{\pi J t}{2} \right) \sigma_z \otimes \sigma_z \right], \quad (3.25)$$

onde a letra J representa o valor da constante de acoplamento escalar entre os dois spins nucleares da molécula. Como a matriz $\sigma_z \otimes \sigma_z$ é diagonal na base de σ_z , a exponencial será tomada sobre cada elemento da diagonal dessa matriz. Sendo assim, os elementos da matriz $U(t)$ serão descritos ou pela função $\text{Exp}(-i\pi J t/2)$ ou pela função $\text{Exp}(i\pi J t/2)$. Ao representamos graficamente a parte real e imaginária dessas duas funções (Figura 27), podemos visualizar facilmente que o operador de evolução temporal é periódico. Por conta disso, o tempo para implementar qualquer evolução livre pode ser menor que o período das funções $\text{Exp}(\pm i\pi J t/2)$.

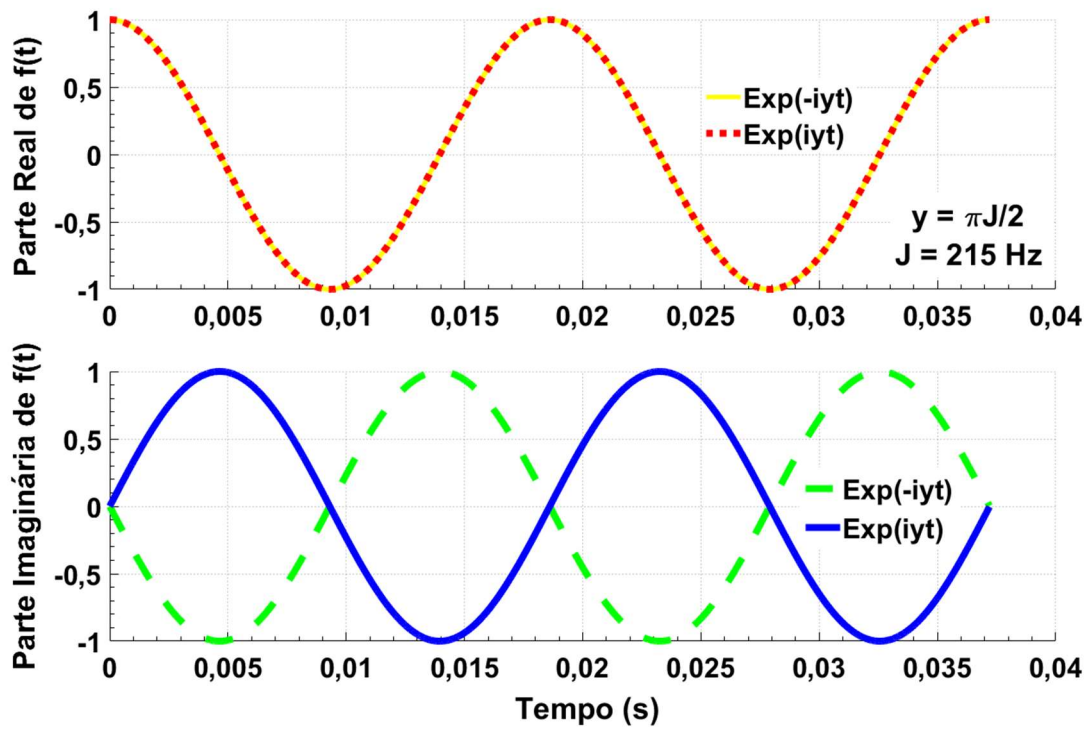


Figura 27 - Representação gráfica das funções $f(t) = \text{Exp}(\pm i\pi J t/2)$. Na confecção do gráfico utilizamos o valor da constante de acoplamento escalar entre o Hidrogênio e o Carbono, presentes na molécula de Clorofórmio, $J = 215 \text{ Hz}$.

Além da periodicidade, o operador de evolução temporal possui mais duas propriedades que são muito utilizadas durante a otimização de uma sequência de pulsos. A primeira delas é

que ao aplicarmos apenas duas rotações, uma antes e outra após a evolução livre, conseguimos obter o operador de evolução temporal $U^\dagger(t)$. Note que nesse caso $U^\dagger(t) = U(-t)$. As rotações devem ser de 180° e possuir o mesmo eixo de rotação (ou x ou y). Além disso, as duas rotações devem ser aplicadas em apenas um dos q-bits.

A outra propriedade é que esse operador comuta com rotações em torno do eixo z . Para entender por que isso é importante, precisamos primeiro conhecer duas propriedades das rotações: uma rotação em torno do eixo z não altera um estado que seja descrito por uma matriz densidade diagonal na base computacional; as rotações satisfazem a seguinte equação:

$$R_\alpha(\phi)R_z(\theta) = R_z(\theta)R_{\alpha-\theta}(\phi), \quad (3.26)$$

onde θ e ϕ são os ângulos das rotações em torno dos eixos z e α , respectivamente. O valor de α pode variar de 0° até 360° , para $\alpha = \{0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ\}$ teremos $\{R_x(\phi), R_y(\phi), R_x(-\phi), R_y(-\phi)\}$. Ao utilizar a Equação 3.26, podemos trocar a ordem em que duas rotações são aplicadas, desde que uma mudança de fase seja realizada. Na verdade, como as rotações em torno do eixo z comutam com o operador $U(t)$ (Equação 3.25), podemos utilizar a Equação 3.26 para deslocar (no tempo) estas rotações para o início da sequência de pulsos. Por fim, ao lembrarmos que antes de implementar um algoritmo quântico, geralmente, preparamos um estado pseudo-puro (o qual é descrito por uma matriz densidade diagonal na base computacional), concluímos que as rotações em torno do eixo z podem ser retiradas da sequência de pulsos, uma vez que tais rotações não alteram o estado pseudo-puro. As rotações em torno do eixo z apenas definem as fases das outras rotações.

Uma sequência de pulsos também pode ser otimizada ao modificarmos as rotações. Inicialmente, devemos procurar a sequência com o maior número de rotações em torno do eixo z , pois estas rotações não introduzem erros experimentais. Se conhecermos diferentes composições de rotações que equivalem a mesma porta lógica quântica, podemos escolher uma composição que elimine as rotações que vêm antes ou após essa porta, e assim a sequência de pulsos será reduzida.

Amostras com Moléculas Homonucleares

Os aperfeiçoamentos na sequência de pulsos, relatados anteriormente, são aplicados para a maioria das amostras utilizadas para implementar algoritmos quânticos. No caso da molécula de Clorofórmio, se empregarmos as otimizações, anteriormente relatadas, podemos alcançar bons resultados experimentais. Contudo, para implementar um algoritmo quântico usando uma amostra com moléculas homonucleares, como o C_2F_3I , precisamos realizar outras correções na sequência de pulsos. Atualmente, existe mais de um tipo de correção que podemos utilizar para realizar experimentos com as moléculas de C_2F_3I . Por conta disso, só será descrita a correção que foi utilizada para implementar os algoritmos quânticos descritos nesta tese.

Para implementar uma porta lógica quântica de dois q-bits, deixamos os spins nucleares evoluírem livremente sob a ação do acoplamento escalar. Todavia, ao implementar um algoritmo quântico que exija mais de dois q-bits, devemos cancelar os efeitos causados devido ao acoplamento entre os spins nucleares que representam os q-bits que não sofrem a ação da porta lógica quântica. Para realizar tal tarefa, aplicamos rotações de 180° (em torno do eixo x ou y) nos q-bits que não sofrem a ação da porta lógica quântica de dois q-bits.

Suponha que para implementar uma porta lógica quântica de dois q-bits, devemos deixar os spins nucleares evoluírem livremente por um tempo τ . Vamos considerar que essa porta faz parte de um algoritmo quântico de três q-bits, o qual desejamos implementar via RMN. Nesse caso, para cancelar os efeitos do acoplamento escalar, devido ao acoplamento com um spin nuclear que representa o q-bit que não sofre a ação dessa porta, aplicamos duas rotações de 180° . Estas rotações são aplicadas no q-bit que não sofre a ação da porta lógica de dois q-bits. Além disso, as duas rotações devem ser em torno do mesmo eixo. A primeira rotação é aplicada após os spins nucleares evoluírem livremente por um tempo $\tau/2$. Basicamente, o efeito dessa rotação é similar a uma mudança nos sinais das constantes de acoplamento escalar do spin nuclear que sofre a rotação. Se após esta rotação os spins nucleares evoluírem livremente por um tempo $\tau/2$, os efeitos devido ao acoplamento escalar com o spin nuclear que sofreu a rotação de 180° serão cancelados, já que os efeitos causados durante a primeira evolução livre cancelam os efeitos causados durante a segunda evolução⁷. Para finalizar, devemos aplicar uma segunda rotação de 180° , após a segunda evolução livre. Essa rotação faz com que o q-bit, que teve seu estado invertido pela primeira rotação, volte ao estado que possuía antes da primeira evolução livre.

⁷ Este comportamento é semelhante ao que ocorre nos ecos de spins, onde algumas das interações que causam a relaxação transversal são refocalizadas por uma rotação de 180° .

Além de corrigir as evoluções livres, precisamos corrigir as rotações (pulsos). Inicialmente, as rotações devem ser implementadas utilizando os pulsos soft apresentados no Capítulo anterior. Ao utilizar um pulso soft, reduzimos as perturbações nos estados dos spins nucleares que não são os alvos desse pulso. Se as frequências de Larmor (incluindo o desvio causado pelo deslocamento químico) dos spins nucleares de uma molécula diferem por alguns quilohertz, podemos encontrar pulsos seletivos que causam perturbações desprezíveis no estado dos spins nucleares que não são seus alvos⁸. Logo, para prosseguir com as correções devemos primeiro encontrar esses pulsos seletivos. Isto pode ser realizado com simulações e alguns testes experimentais. Para realizar as simulações são necessários os seguintes dados experimentais: os valores dos deslocamentos químicos; os valores das constantes de acoplamento escalar; os valores dos tempos de relaxação. Após obtermos esses dados, simulamos o operador de evolução temporal do pulso procurando a duração temporal e a modulação da amplitude que resulte em um pulso seletivo. Por exemplo, se modularmos a amplitude do pulso por uma função *sinc*, os pulsos aplicados nas moléculas de C_2F_3I serão seletivos se suas durações forem da ordem de $100\ \mu s$. Para reduzir os efeitos causados pelos mecanismos de relaxação, sempre buscamos o pulso seletivo que possui o menor tempo total de duração.

Mesmo sendo possível encontrar um pulso seletivo que não perturbe, significativamente, os estados dos spins nucleares que não são seus alvos, esses estados sofrem algumas alterações durante a implementação do pulso. Para os pulsos apresentados no Capítulo anterior, as principais fontes dessas alterações são:

- [O acoplamento escalar entre os spins nucleares](#) - durante a implementação de um pulso, os spins nucleares também interagem via acoplamento escalar. Como os pulsos seletivos são longos (podem ter até $3\ ms$ de duração), o acoplamento entre os spins pode causar uma quantidade significativa de erro.
- [O deslocamento químico](#) - como em amostras com moléculas homonucleares utilizamos apenas um referencial girante, apenas um dos termos devido ao deslocamento químico é cancelado no hamiltoniano da amostra, descrito nesse referencial girante. Portanto, durante

⁸ Ao implementar algoritmos quânticos de três q-bits, aplicamos uma rotação por vez. Caso contrário, ao aplicarmos rotações simultâneas, damos origem a um efeito conhecido como Bloch-Siegert. Basicamente, este efeito faz com que os spins nucleares saiam da ressonância durante pulsos que são aplicados simultaneamente em spins nucleares diferentes. Ainda que esse efeito exista, podemos encontrar pulsos seletivos, para serem aplicados simultaneamente, que causam perturbações desprezíveis nos estados dos spins nucleares que não são seus alvos. Para tanto, devemos otimizar a forma da amplitude, a duração temporal e a fase do pulso [76].

a implementação de um pulso seletivo, esses termos não cancelados irão influenciar na dinâmica dos spins nucleares.

Note que os erros cuja as principais fontes foram citadas acima, podem ocorrer até mesmo no spin nuclear que é o alvo do pulso seletivo.

Após encontrarmos um pulso seletivo que cause alterações desprezíveis nos estados dos spins nucleares que não são seus alvos, devemos quantificar os erros causados pela evolução dos spins nucleares durante a aplicação desse pulso. Por conhecermos a forma do hamiltoniano que descreve as interações responsáveis pelos erros, esperamos que as matrizes que representam os erros devido ao deslocamento químico (M_{dq}) e ao acoplamento escalar (M_{ac}) possuam as seguintes formas:

$$M_{dq} = \prod_k e^{-i\alpha_k Z_k}; \quad (3.27)$$

$$M_{ac} = \prod_{k < l} e^{-i\beta_{kl} Z_k \otimes Z_l}.$$

Na equação anterior, o símbolo Z_k representa a componente z do operador de spin nuclear do k -ésimo spin nuclear. Os símbolos α_k e β_{kl} representam, respectivamente, os erros causados pela evolução sob a ação do deslocamento químico e do acoplamento escalar.

Nosso objetivo é encontrar os valores de α_k e β_{kl} . C. A. Ryan et. al. [45] mostraram que isso pode ser realizado se compararmos o operador evolução temporal (simulado) do pulso que queremos implementar, U_{sim} , com um operador que é composto pelas matrizes que representam os erros e pelo operador de evolução temporal ideal, U_{id} , que representa a operação ideal que queremos implementar. Isto pode ser feito porque existem valores de α_k e β_{kl} que satisfazem à equação

$$U_{sim} \simeq U_{erro} = \prod_k e^{-i\alpha_k^{pos} Z_k} \prod_{k < l} e^{-i\beta_{kl}^{pos} Z_k \otimes Z_l} U_{id} \prod_k e^{-i\alpha_k^{pre} Z_k} \prod_{k < l} e^{-i\beta_{kl}^{pre} Z_k \otimes Z_l}, \quad (3.28)$$

onde os índices *pre* e *pos* são utilizados, respectivamente, para rotular os erros causados antes e após a ação da operação ideal. Vale ressaltar que na equação anterior utilizamos quatro matrizes diferentes para quantificar os dois tipos de erros. Ao fazermos isso, melhoramos a aproximação, mas temos que encontrar os valores do dobro de variáveis.

Podemos encontrar os valores de α_k^{pos} , β_{kl}^{pos} , α_k^{pre} e β_{kl}^{pre} utilizando a seguinte função:

$$f(\alpha_k^{pos}, \beta_{kl}^{pos}, \alpha_k^{pre}, \beta_{kl}^{pre}) = 1 - \frac{|\text{Traço}(U_{sim}, U_{erro})|^2}{N^2}, \quad (3.29)$$

onde o símbolo N representa a dimensão do espaço de Hilbert que utilizamos para descrever o sistema. Note que a quantidade $|\text{Traço}(U_{sim}, U_{erro})|^2/N^2$ representa a fidelidade de Hilbert-Schmidt [45]. As fases globais dos operadores não influenciam no resultado dessa fidelidade. Quando dois operadores são equivalentes, essa fidelidade será igual a 1. Caso contrário, seu valor será menor que um e maior ou igual a zero. Aqui a fidelidade é utilizada como uma medida da distância entre dois operadores. Portanto, quando dois operadores forem equivalentes, a função apresentada na Equação 3.29 assumirá seu valor mínimo, o qual é igual a zero. Logo, os valores de α_k^{pos} , β_{kl}^{pos} , α_k^{pre} e β_{kl}^{pre} , que satisfazem à Equação 3.28, são encontrados ao minimizarmos a função $f(\alpha_k^{pos}, \beta_{kl}^{pos}, \alpha_k^{pre}, \beta_{kl}^{pre})$. A princípio, os valores de α_k^{pos} , β_{kl}^{pos} , α_k^{pre} e β_{kl}^{pre} são diferentes para cada pulso.

Para corrigir uma sequência de pulso, devemos primeiro encontrar os erros associados a cada pulso dessa sequência. Após isso, podemos cancelar esses erros introduzindo evoluções livres entre dois pulsos, e utilizando as evoluções livres dessa sequência. Ao introduzirmos evoluções livres, procuramos o tempo de evolução que cancele os erros entre dois pulsos. Geralmente, essas evoluções podem durar de dezenas de microssegundo até alguns milissegundos. Ao utilizar as evoluções livres presentes na sequência, modificamos a duração da evolução livre que antecede a primeira rotação de 180° (utilizada para cancelar efeitos devido aos acoplamentos entre os spins nucleares) sem alterar o tempo total das duas evoluções livres. Ao fazer isso, conseguimos reduzir consideravelmente os erros. Para otimizar a correção, só corrigimos os erros no estado de um q-bit que for sofrer a ação de uma porta lógica quântica. Caso contrário, os erros são rastreados e acumulados durante a sequência. Podemos fazer isso, porque o hamiltoniano dos spins que não são alvos dos pulsos seletivos comuta com as matrizes que descrevem os erros, M_{dq} e M_{ac} .

3.4 Entropia

3.4.1 Entropia de Shannon

Atualmente, podemos facilmente enviar para qualquer pessoa uma mensagem contendo, por exemplo, um texto, uma foto e até mesmo um vídeo com alguns segundos de duração. Até mesmo quando a pessoa está em outro país, ela consegue receber a mensagem poucos segundos após enviarmos. Certamente, não seríamos capazes de enviar mensagens de forma tão fácil sem o desenvolvimento das áreas da comunicação, da informação e da computação. Sem dúvida alguma, um dos cientistas que mais contribuiu para o desenvolvimento dessas áreas foi Claude E. Shannon. Uma das contribuições desse cientista foi justamente um estudo sobre o envio de mensagens (um texto em inglês) utilizando a menor quantidade possível de recurso (bits no caso do computador) [7] e [46].

Shannon sabia que cada mensagem continha uma certa quantidade de informação. No entanto, não era claro na época como quantificar a menor quantidade necessária de recursos para armazenar a informação de uma mensagem. Foi exatamente esta questão que impulsionou a formulação da entropia de Shannon.

Para derivar a forma da equação da entropia, Shannon utilizou alguns resultados de outros cientistas que apontavam que a entropia deveria ser uma função logarítmica [7]. A partir disso, ele considerou um conjunto de eventos, no qual um evento n possuía uma probabilidade p_n de ocorrer. A única informação acessível sobre cada evento era sua probabilidade de ocorrência. Shannon questionou se seria possível medir a quantidade de incerteza que teríamos sobre a ocorrência de um evento. Por fim, ele observou que se existisse uma medida de incerteza, esta deveria satisfazer a três propriedades razoáveis:

- 1. A medida da incerteza deve ser descrita por uma função contínua, a qual depende das probabilidades p_n de ocorrência de cada evento.*
- 2. Quando todos os eventos tiverem a mesma probabilidade de ocorrência, a função que descreve a medida da incerteza assumirá seu valor máximo e deve crescer monotonicamente se o número de eventos aumentar.*

3. Para qualquer número ε no intervalo $[0, 1)$, a função que descreve a quantidade de incerteza deve satisfazer à seguinte condição:

$$\mathbb{H}(p_1, \dots, p_{m-1}, \varepsilon p_m, (1 - \varepsilon)p_m) = \mathbb{H}(p_1, \dots, p_m) + p_m \mathbb{H}(\varepsilon, 1 - \varepsilon). \quad (3.30)$$

Shannon concluiu que uma função logarítmica irá satisfazer a todas as condições anteriores se, e somente se, está função possuir a seguinte forma:

$$\mathbb{H} = -\xi \sum_{n=1}^m p_n \log p_n, \quad (3.31)$$

onde m representa o número total de eventos e ξ representa uma constante positiva. O valor de ξ está relacionado com a escolha da unidade de medida da entropia. Em sistemas binários, como os computadores, a entropia será medida em bits. Com isso, o logaritmo será tomado na base 2 e teremos $\xi = 1$. Logo, a entropia de um conjunto de probabilidades $\{p_1, p_2, \dots, p_m\}$ será dada por:

$$\mathbb{H} = -\sum_{n=1}^m p_n \log_2 p_n. \quad (3.32)$$

Podemos utilizar a Equação 3.32 para medir a incerteza que temos sobre uma variável aleatória X , antes de conhecermos seu valor. Nesse caso, a quantidade de incerteza será rotulada por $\mathbb{H}(X)$. Note que a variável X é apenas um rotulo da função $\mathbb{H}(X)$. O argumento dessa função são as probabilidades de ocorrência dos valores da variável aleatória X . Alternativamente, podemos dizer que a entropia de Shannon quantifica a informação que obtemos, em média, ao medirmos o valor da variável aleatória X . Vale ressaltar que Shannon comentou em seu artigo [7] que, em alguns casos, a Equação 3.32 daria o mesmo resultado que a entropia de Boltzmann [1].

Entropia Binária

Na computação clássica, se inicialmente não soubermos o valor de um bit, ao medir o seu valor podemos obter 0 ou 1, com probabilidades p_0 e p_1 , respectivamente. Como a soma das probabilidades deve ser normalizada, encontramos que $p_1 = 1 - p_0$. Consequentemente, a entropia de Shannon será dada por

$$\mathbb{H}(p_0) = -p_0 \log_2 p_0 - (1 - p_0) \log_2 (1 - p_0). \quad (3.33)$$

A função $\mathbb{H}(p_0)$ é chamada de entropia binária. A partir dessa entropia podemos visualizar algumas características da entropia de Shannon. Por exemplo, quando o valor de p_0 for igual a 1 ou 0, a incerteza sobre o valor do bit é nula, pois conhecemos seu valor. Logo, o valor de $\mathbb{H}(p_0)$ será nulo. Também podemos verificar se a entropia binária satisfaz as duas primeiras propriedades, apresentadas por Shannon, que uma medida de entropia deve satisfazer. Para verificar as duas primeiras propriedades, representamos graficamente a Equação 3.33 em função de p_0 . Ao visualizarmos o gráfico da Figura 28, podemos concluir facilmente que a entropia binária é uma função contínua, o que satisfaz a primeira propriedade. Além disso, na Figura 28, podemos ver que o valor máximo da entropia ocorre quando $p_0 = p_1 = 1/2$, o que satisfaz a segunda propriedade. Como escolhemos a base 2 para o logaritmo e a unidade de bits para medir a entropia, o máximo da entropia binária será igual a 1 bit.

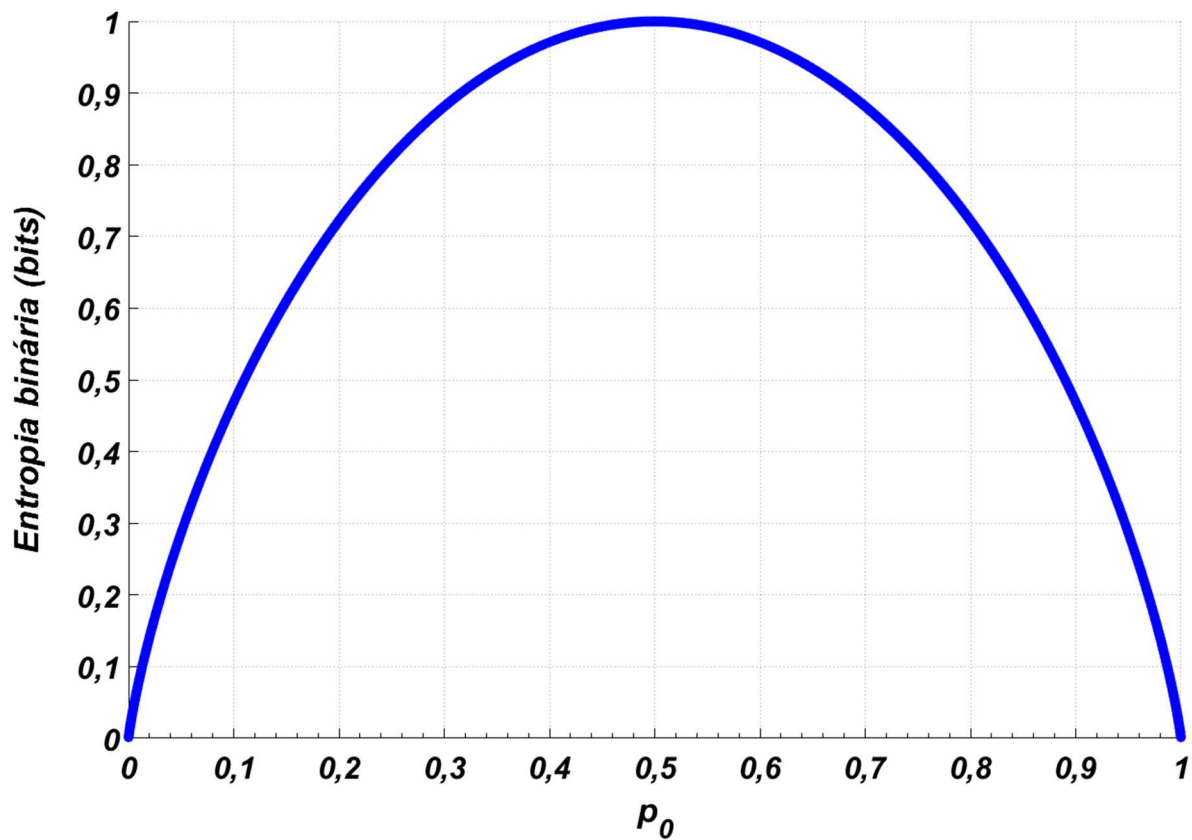


Figura 28 - Representação gráfica da função $\mathbb{H}(p_0)$, a qual descreve a entropia binária.

Outras Quantidades Entrópicas

Podemos utilizar a entropia de Shannon para definir outras quantidades entrópicas. Para tanto, vamos considerar duas variáveis aleatórias, representadas pelas letras X e Y . As distribuições de probabilidades associadas às variáveis aleatórias X e Y , são rotuladas por $p(x)$ e $p(y)$, respectivamente. Nessa situação, será natural tentarmos descobrir como medir a incerteza de um conjunto formado por essas duas variáveis, $\mathbb{H}(X, Y)$. Para tanto, vamos utilizar que a probabilidade conjunta de obtermos simultaneamente dois valores, um valor de X e um de Y , é descrita por $p(x, y)$. Nesse caso, a medida da incerteza do conjunto de variáveis aleatórias (X, Y) será descrita por:

$$\mathbb{H}(X, Y) = - \sum_{x,y} p(x, y) \log_2 p(x, y). \quad (3.34)$$

Por medir a incerteza referente a um conjunto de variáveis aleatórias, a quantidade $\mathbb{H}(X, Y)$ recebe o nome de entropia conjunta.

Outras quantidades entrópicas que são muito utilizadas na teoria da informação clássica estão listadas a seguir.

- [Entropia condicional](#) - Utilizamos esta entropia para quantificar a incerteza que temos sobre o valor de uma variável aleatória X , uma vez que conhecemos o valor de uma outra variável aleatória Y . Seu valor é dado por: $\mathbb{H}(X|Y) = \mathbb{H}(X, Y) - \mathbb{H}(Y)$.
- [Informação mútua](#) - Esta quantidade entrópica mede a quantidade de informação que duas variáveis aleatórias têm em comum. O valor da informação mútua é dado por: $\mathbb{H}(X : Y) = \mathbb{H}(X) + \mathbb{H}(Y) - \mathbb{H}(X, Y)$.
- [Entropia relativa](#) - Esta quantidade entrópica pode ser utilizada para verificar a proximidade entre duas distribuições de probabilidades de uma variável aleatória X . Se rotularmos as distribuições de probabilidades por $p(x)$ e $q(x)$, o valor da entropia relativa será dado por: $\mathbb{H}(p(x)||q(x)) = - \sum_x p(x) \log_2 [p(x)/q(x)]$.

Geralmente, utilizamos um diagrama de Venn para facilitar a compreensão das definições de algumas relações entrópicas e suas propriedades. Na Figura 29 está ilustrado o diagrama de Venn da entropia.

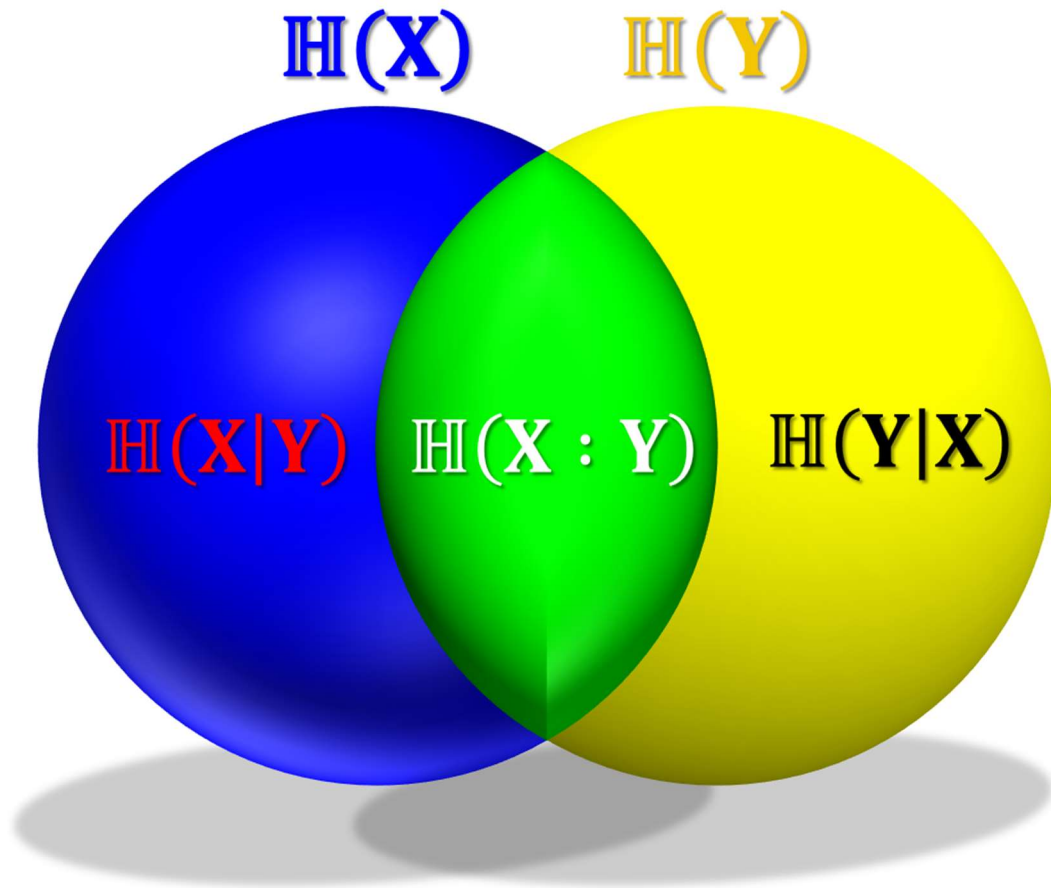


Figura 29 - Diagrama de Venn da entropia.

3.4.2 Entropia de von Neumann

A entropia de Shannon foi formulada sem levar em conta a Termodinâmica. Sendo assim, podemos questionar por que Shannon chamou sua medida de incerteza de entropia. Na verdade, foi von Neumann que sugeriu o nome entropia. Ele disse para Shannon [47]:

“Você deveria chamar isto de entropia, por dois motivos. Em primeiro lugar sua função de incerteza vem sendo utilizada na mecânica estatística com esse nome, logo isto já tem um nome. Em segundo lugar, e mais importante, ninguém sabe o que é realmente entropia, então em um debate você sempre terá a vantagem.”

Muito tempo antes de Shannon apresentar sua medida de incerteza, von Neumann já estava familiarizado com essa quantidade. Mais precisamente, em 1927, von Neumann publicou um artigo contendo seus estudos sobre a Termodinâmica em sistemas quânticos [48]. Nesse artigo, von Neumann mostrou que quando um sistema quântico realiza um processo termodinâmico específico, sua entropia é descrita por uma equação semelhante a equação da entropia de Shannon. Atualmente, esta equação da entropia apresentada por von Neumann é considerada o análogo quântico da entropia de Shannon [40].

Em 1932, von Neumann publicou um livro onde os resultados de seu artigo são abordados com mais detalhes [49]. No Capítulo 5 desse livro, von Neumann imagina um experimento com um gás de partículas quânticas em uma caixa. Uma determinada partícula do gás está em um dos estados pertencentes a um conjunto de estados puros ortogonais. Dessa forma, o estado do gás será uma mistura estatística dos estados de cada partícula. Podemos descrever o estado desse gás com uma matriz densidade. No experimento imaginado por von Neumann, as partículas do gás são separadas formando gases compostos por partículas que possuem o mesmo estado físico. Para realizar tal tarefa, von Neumann utilizou paredes semipermeáveis, as quais só permitem a passagem de partículas que estejam em um estado físico específico. Considerando a possibilidade de alterar o volume da caixa e usar um conjunto de paredes semipermeáveis, von Neumann conseguiu arquitetar um procedimento para separar as partículas dentro da caixa sem realizar trabalho ou ter troca de calor. Por fim, ele pensou em um processo isotérmico para comprimir o volume da caixa, até que a caixa retornasse ao seu volume inicial. Nesse processo isotérmico, um reservatório térmico é utilizado para trocar calor com os gases. Von Neumann estudou o comportamento da entropia nesse experimento imaginário e a partir desse estudo a famosa equação da entropia de von Neumann foi elaborada.

A expressão da entropia de von Neumann sofreu algumas alterações com o passar dos anos. Além disso, essa expressão ganhou outros significados e passou a ser utilizada em outras áreas da ciência, por exemplo, na informação quântica. Atualmente, na teoria da informação quântica, a entropia de von Neumann é dada pela seguinte equação:

$$\mathbb{S}(\rho) = -\text{Traço}(\rho \log_2 \rho), \quad (3.35)$$

onde o símbolo ρ representa a matriz densidade de um sistema quântico. Na base em que a matriz densidade do sistema é diagonal, a entropia de von Neumann pode ser descrita por:

$$\mathbb{S}(\rho) = - \sum_n \alpha_n \log_2 \alpha_n, \quad (3.36)$$

onde o símbolo α_k representa o n -ésimo autovalor da matriz densidade ρ . A entropia de von Neumann é utilizada na teoria de informação quântica para medir a incerteza sobre um estado quântico, descrito por uma matriz densidade ρ .

Após definirmos a entropia de von Neumann, podemos definir outras quantidades entrópicas. Como exemplo, podemos definir a entropia relativa da seguinte forma:

- [Entropia relativa](#) - Considere dois sistemas quânticos com estados descritos pelas matrizes ρ_a e ρ_b . Nesse caso, a entropia relativa será dada pela seguinte equação:
 $\mathbb{S}(\rho_a \| \rho_b) = \text{Traço}(\rho_a \log_2 \rho_a) - \text{Traço}(\rho_a \log_2 \rho_b)$.

Para definir outras quantidades entrópicas, vamos considerar um sistema quântico composto por duas componentes, rotuladas por a e b. Os estados dessas componentes podem ser descritos pelas matrizes densidades ρ_a e ρ_b , respectivamente. Enquanto isso, o estado global⁹ desse sistema é descrito pela matriz densidade ρ_c . Utilizando estas matrizes densidades, podemos definir as seguintes quantidades entrópicas:

- [Entropia conjunta](#) - $\mathbb{S}(\rho_a, \rho_b) = -\text{Traço}(\rho_c \log_2 \rho_c)$.
- [Entropia condicional](#) - $\mathbb{S}(\rho_a | \rho_b) = \mathbb{S}(\rho_a, \rho_b) - \mathbb{S}(\rho_b)$.
- [Informação mútua](#) - $\mathbb{S}(\rho_a : \rho_b) = \mathbb{S}(\rho_a) + \mathbb{S}(\rho_b) - \mathbb{S}(\rho_a, \rho_b)$.

As quantidades definidas acima são os análogos quânticos das quantidades entrópicas clássicas. No entanto, essas quantidades entrópicas quânticas podem apresentar propriedades que não fazem sentido do ponto de vista clássico. Um exemplo disso será apresentado na próxima seção.

⁹ Ao realizarmos a operação de traço parcial sobre a matriz densidade que descreve o estado global de um sistema quântico, conseguimos obter as matrizes densidades que descrevem cada um de seus estados locais. Mais detalhes sobre a operação de traço parcial podem ser encontrados no livro escrito por Nielsen e Chuang [40].

3.5 Emaranhamento

Para ilustrar como utilizar a expressão da entropia de von Neumann, vamos medir a incerteza do seguinte estado quântico:

$$|\varphi_{00}\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (3.37)$$

Vamos primeiro calcular a entropia conjunta dos dois q-bits e em seguida a entropia associada a cada q-bit desse estado. Para calcular a entropia conjunta, utilizamos o fato desse estado ser puro, o que implica na existência de uma base em que a matriz densidade do estado é diagonal e com apenas um elemento diferente de zero. Esse elemento não nulo é igual a 1, pois o estado $|\varphi_{00}\rangle$ é normalizado. Logo, o estado $|\varphi_{00}\rangle$ possui um autovalor igual a 1 e os demais iguais a zero. Uma vez conhecidos os autovalores do estado $|\varphi_{00}\rangle$, podemos calcular o valor da entropia conjunta

$$\mathbb{S}(\varphi_{00}) = -1 * \log_2(1) - 3[0 * \log_2(0)] = 0 \text{ bit}. \quad (3.38)$$

Para calcular o valor de $0 * \log_2(0)$, utilizamos o seguinte resultado: $\lim_{x \rightarrow 0} x \log_2 x = 0$.

Para obter o valor da entropia de von Neumann de cada q-bit, que compõe o estado $|\varphi_{00}\rangle$, precisamos determinar a matriz densidade que descreve o estado de cada q-bit. Após realizarmos a operação de traço parcial sobre a matriz densidade que descreve o estado quântico $|\varphi_{00}\rangle$, encontramos a matriz densidade de cada q-bit, a qual é dada por:

$$\varrho_{local} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.39)$$

Note que na equação anterior, ϱ_{local} é descrito na base computacional. A partir da Equação 3.39, vemos que o estado local de cada um dos q-bits é descrito por uma mistura estatística dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Utilizando a Equação 3.36, encontramos que a entropia de von Neumann do estado ϱ_{local} é dada por:

$$\mathbb{S}(\varrho_{local}) = -2[0,5 * \log_2(0,5)] = 1 \text{ bit}. \quad (3.40)$$

A partir da Equação 3.40, podemos observar que o estado ϱ_{local} atinge o valor máximo da entropia de von Neumann.

Ao calcular a entropia do estado global, $|\varphi_{00}\rangle$, encontramos um valor nulo. Isto significa que não temos nenhuma incerteza sobre o estado global desse sistema de dois q-bits. No entanto, ao calcularmos a entropia dos estados locais de $|\varphi_{00}\rangle$, chegamos a um valor máximo de entropia. Consequentemente, podemos dizer que a incerteza de cada estado local de $|\varphi_{00}\rangle$ é máxima. Do ponto de vista clássico, o resultado que encontramos não faz sentido, pois ao mesmo tempo que conhecemos o estado do sistema como um todo, temos uma máxima incerteza associada ao estado de cada componente do sistema.

O estado $|\varphi_{00}\rangle$ é conhecido como estado de Bell. Além dele, existem mais três estados de Bell, os quais são dados por:

$$\begin{aligned} |\varphi_{01}\rangle &= \frac{|01\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}} ; \\ |\varphi_{10}\rangle &= \frac{|00\rangle - |11\rangle}{\sqrt{2}} ; \\ |\varphi_{11}\rangle &= \frac{|01\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}} . \end{aligned} \tag{3.41}$$

No caso dos estados de Bell, possuímos uma incerteza nula sobre seus estados globais, mas a incerteza sobre seus estados locais é máxima. Podemos questionar por que isso ocorre com alguns estados quânticos. Para responder essa questão devemos analisar o que esses estados têm em comum. Os estados de Bell possuem em comum uma correlação puramente quântica, a qual é conhecida como emaranhamento. Para ser mais preciso, sabemos que os estados de Bell possuem um valor máximo de emaranhamento. Além dos estados de Bell, outros estados quânticos possuem essa correlação quântica. Alguns estados quânticos possuem menos emaranhamento que os estados de Bell. Nesse caso, se o estado quântico for puro, não teremos uma máxima incerteza sobre os seus estados locais. Antes de introduzir uma medida de emaranhamento, precisamos compreender um pouco mais sobre a definição de emaranhamento e sua importância na área da computação e informação quântica.

Na década de 1930, alguns cientistas começaram a estudar os estados emaranhados. Em 1935, o termo emaranhamento foi enunciado pela primeira vez por Schrödinger [50]. Ainda

nesse ano, devido ao estudo de algumas propriedades do emaranhamento, o paradoxo da EPR foi criado [51]. Este paradoxo só foi resolvido em 1964, por John Bell [52]. A partir do trabalho de Bell, a comunidade científica começou a entender o que é o emaranhamento. No entanto, o emaranhamento só é bem definido matematicamente na década de 1990 [41].

Por definição, o estado de um sistema (composto por n componentes) será emaranhado se ele não puder ser escrito como uma combinação convexa de estados produtos. Isso significa que a matriz densidade que descreve um estado emaranhado não pode ser escrita na forma

$$\sum_i p_i \rho_1^i \otimes \dots \otimes \rho_n^i. \quad (3.42)$$

Na Equação 3.42, a soma apresentada descreve uma mistura estatística de estados, e o símbolo p_i representando a probabilidade do sistema estar no estado i dessa mistura.

Na computação e informação quântica, o emaranhamento é utilizado como um recurso para realizarmos diversos processos. Dentre estes processos podemos citar, o teleporte quântico, a criptografia quântica e a codificação superdensa [40]. Dessa forma, o avanço no estudo do emaranhamento contribui para o desenvolvimento da área da computação e informação quântica. Atualmente, ainda estudamos como quantificar o emaranhamento de um sistema quântico qualquer. Devido a esses estudos, hoje sabemos como quantificar o emaranhamento entre dois q-bits. Na verdade, podemos encontrar na literatura diversas formas de fazer isso. Nesta tese, será apresentada somente uma medida de emaranhamento, a qual é denominada Negatividade.

Negatividade

Em 1996, Peres apresentou uma condição necessária e suficiente para descobrirmos se o estado de um sistema pode ser separável ou não [53]. Esta condição ficou conhecida como critério de Peres. Segundo esse critério, se os autovalores da matriz densidade transposta parcialmente não forem negativos, o estado quântico de um sistema, de dimensão 2×2 ou 2×3 , será separável. Baseado no critério de Peres, Vidal e Werner desenvolveram uma medida de emaranhamento, a qual foi chamada de Negatividade [54].

Para calcular a Negatividade um estado quântico, composto por dois q-bits e descrito por uma matriz densidade ρ_{12} , seguimos os seguintes passos:

1. Realizamos uma transposição parcial no primeiro q-bit da matriz densidade do sistema. Em um sistema de dois q-bits, a mudança que a transposição parcial causa na matriz densidade será:

$$\rho_{12} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{bmatrix} \Rightarrow \rho_{12}^{T_1} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{31} & a_{41} \\ a_{21} & a_{22} & a_{32} & a_{42} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{34} \\ a_{14} & a_{24} & a_{43} & a_{44} \end{bmatrix}, \quad (3.43)$$

onde o símbolo a_{ij} representa o elemento da linha i e coluna j da matriz densidade ρ_{12} .

2. Após realizarmos a transposição parcial, encontramos os autovalores da matriz resultante, $\rho_{12}^{T_1}$.
3. Com os autovalores da matriz $\rho_{12}^{T_1}$, podemos calcular a Negatividade, $N(\rho_{12})$, utilizando a equação:

$$N(\rho_{12}) = 2 \text{Max}\{0; -\lambda_{\min}\}, \quad (3.44)$$

onde o símbolo $\lambda_{\min}$ representa o menor autovalor da matriz $\rho_{12}^{T_1}$, e Max representa a operação de encontrar, dentre os elementos de um conjunto, o elemento que possui o maior valor.

Se a matriz $\rho_{12}^{T_1}$ não possuir autovalor negativo, o valor da Negatividade será nulo. Vemos então que a Negatividade satisfaz o critério de Peres. Para um estado maximamente emaranhado, como os de Bell, o valor da Negatividade será igual a um. Portanto, para um determinado estado quântico, a Negatividade assumirá um dos valores do intervalo $[0; 1]$. Mais detalhes sobre a Negatividade podem ser encontrados no artigo de Vidal e Werner [54] ou no livro escrito por Chandra e Ghosh [55].

4 O Elo entre a Termodinâmica e a Informação

A memória de um computador (clássico) armazena uma quantidade finita de informação (bits), a qual é codificada em uma sequência de números binários (0 ou 1). Por conta disso, para continuarmos implementando algoritmos em um computador, em algum momento teremos que apagar da memória do computador os resultados dos algoritmos já implementados. Logo, o ato de apagar a informação, contida na memória de um computador, é fundamental para podermos implementar algoritmos, em sequência, utilizando apenas um computador.

Atualmente, a memória de um computador quântico tem a capacidade de armazenar os estados lógicos de poucos q-bits. Por conta disso, sempre que queremos implementar um novo algoritmo, apagamos o resultado do algoritmo anterior. Além disso, em equipamentos como o de RMN, a informação fica armazenada na memória por apenas alguns milissegundos.

Para apagar a informação contida em um bit (q-bit) da memória de um computador clássico (quântico), devemos realizar uma operação sobre esse bit (q-bit) para modificar seu estado lógico. Essa operação não pode depender do estado lógico inicial do bit (q-bit), ou seja, para qualquer estado inicial, após aplicarmos essa operação, encontramos o mesmo estado lógico final. Além disso, esse estado lógico final que o bit (q-bit) assume, após implementarmos essa operação, é conhecido. Na computação clássica, para apagar a informação de um bit, implementamos uma operação no estado físico do sistema que representa o bit para que o estado lógico desse bit assuma o valor 0 [8]. Em RMN, para apagar as informações contidas nos q-bits, deixamos a amostra termalizar com o ambiente. Após essa termalização, o estado dos q-bits será descrito pela matriz densidade que caracteriza um estado térmico (Seção 3.2.4, Equação 3.23).

Em 1961, Rolf Landauer publicou um artigo que continha seus estudos sobre o processo de apagar a informação da memória de um computador [8]. Landauer mostrou que para apagar a informação contida na memória de um computador, devemos gastar uma certa quantidade de energia. Em seu artigo, Landauer apresenta o mínimo de energia necessária para apagar um bit de informação (essa quantidade de energia é conhecida na literatura como limite de Landauer). Além desse resultado, Landauer demonstrou, teoricamente, que para implementar alguns tipos de portas lógicas temos que gastar uma certa quantidade de energia. Na literatura, o resultado apresentado no artigo escrito por Landauer [8] é conhecido como “*Princípio de Landauer*”.

O objetivo do trabalho que será descrito nesse Capítulo foi estudar o princípio de Landauer na computação quântica. Para tanto, implementamos alguns algoritmos quânticos e

medimos a quantidade de energia necessária para apagar a informação contida em um q-bit. Além disso, verificamos (experimentalmente) a quantidade de energia necessária para implementar algumas portas lógicas quânticas. Para realizar esses estudos, utilizamos um novo método para medir a energia liberada ou absorvida por um spin nuclear ao apagar a informação contida em um q-bit, o qual é representado fisicamente por este spin nuclear. Os resultados deste trabalho foram publicados em 2016 [13]. Antes de apresentarmos mais detalhes sobre este trabalho, devemos conhecer claramente a definição matemática do princípio de Landauer.

4.1 Princípio de Landauer

Segundo o princípio de Landauer, ao apagarmos a informação de um bit, uma quantidade de calor Q é dissipada em um componente físico de um computador. Além disso, essa quantidade de calor está relacionada com a variação na entropia de Shannon do bit apagado. Esta relação é dada pela seguinte equação:

$$\frac{Q}{k_B T} \geq \Delta \mathbb{H}, \quad (4.1)$$

onde o símbolo $\Delta \mathbb{H}$ representa a variação na entropia de Shannon do bit (após ele ser apagado), o símbolo k_B representa a constante de Boltzmann e o símbolo T representa a temperatura do meio onde a quantidade de calor Q é dissipada. Note que antes de apagar o bit, a incerteza sobre seu valor era máxima, já que não temos qualquer informação sobre seu valor. Conforme apresentado no Capítulo anterior (Figura 28), o valor máximo da entropia binária é igual a 1 *bit*. Após apagar o bit, sabemos que seu valor é igual a 0, consequentemente, a incerteza será nula. Dessa forma, a variação da entropia de Shannon será dada por: $\Delta \mathbb{H} = 1 - 0 = 1 \text{ bit}$. Portanto, a menor quantidade de calor dissipada ao apagar um *bit* de informação será igual a $k_B T$. Vale ressaltar, que Landauer calculou a entropia de Shannon usando a unidade de *nats* ao invés de *bits*. Nessas unidades o valor da variação da entropia ($\Delta \mathbb{H}$) será igual a $\ln(2)$ e o calor dissipado para apagar $\ln(2)$ *nats* de informação será igual a $k_B T \ln(2)$.

O princípio de Landauer faz uma ligação entre duas áreas da ciência, já que na Equação 4.1, algumas quantidades provenientes da Termodinâmica (calor e temperatura) estão relacionadas com uma quantidade proveniente da teoria de Informação (entropia de Shannon). No próximo Capítulo, veremos que devido ao princípio de Landauer foi possível resolver um problema centenário da Termodinâmica, o qual ficou conhecido como Demônio de Maxwell.

Além do processo de apagar a informação, a Equação 4.1 pode ser empregada para estudar o custo energético mínimo para aplicar uma porta lógica clássica. Ao utilizar a Equação 4.1 para calcular a quantidade (teórica) mínima de calor dissipado ao implementar uma porta lógica clássica, descobrimos que algumas portas lógicas, a princípio, podem ser implementadas sem dissipar calor. Logo, descobrimos que existe uma classe de portas lógicas que, teoricamente, podem ser implementadas sem gastar energia. Essas portas são conhecidas na literatura como portas lógicas reversíveis. Enquanto isso, as portas que necessitam de uma quantidade não nula de energia para serem implementadas são chamadas de portas lógicas irreversíveis.

Se não soubermos qual é o estado inicial de um sistema formado por um grupo de bits, e aplicarmos uma porta irreversível nesse sistema, mesmo se conhecermos o estado final desse sistema (estado após a porta ser aplicada), não poderemos determinar o seu estado inicial. No entanto, ao aplicarmos uma porta reversível, ao invés da irreversível, se conhecermos o estado final do sistema, poderemos determinar seu estado inicial.

Em 2014, usando como base a teoria de Informação Quântica, uma versão quântica do princípio de Landauer foi desenvolvida. Além disso, foram determinados os casos onde o princípio de Landauer pode ser utilizado para determinar a mínima energia dissipada devida à implementação de uma operação computacional [12]. O trabalho que será descrito nesse Capítulo foi esquematizado levando em conta essa versão quântica do princípio de Landauer.

Princípio de Landauer Quântico

A versão quântica do princípio de Landauer é utilizada para determinarmos, teoricamente, a menor quantidade de energia necessária para implementar uma operação no estado quântico de um sistema $\mathcal{S}$, o qual é composto por q-bits. No entanto, para podermos utilizar o princípio de Landauer com essa finalidade, quatro condições devem ser satisfeitas [12].

- 1) A operação deve envolver apenas o sistema $\mathcal{S}$ e um reservatório “térmico” $\mathcal{R}$, onde ambos são descritos em um espaço de Hilbert de dimensão finita.
- 2) O reservatório $\mathcal{R}$ deve estar em um estado “térmico”, o qual é descrito pela seguinte matriz densidade: $\rho_{\mathcal{R}} = e^{-\mathcal{H}_{\mathcal{R}}/k_B T} / \text{Traço}(e^{-\mathcal{H}_{\mathcal{R}}/k_B T})$, onde $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$ é um operador hermitiano e o parâmetro T representaria a “temperatura” desse reservatório.

- 3) Inicialmente, os estados do sistema $\mathcal{S}$ e do reservatório $\mathcal{R}$ não podem estar correlacionados. Logo, o estado inicial global (sistema mais reservatório) será descrito pela seguinte matriz densidade: $\rho_{\mathcal{RS}} = \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}}$, onde o símbolo $\rho_{\mathcal{S}}$ representa a matriz densidade do sistema $\mathcal{S}$.
- 4) A operação tem que implementar, globalmente, uma evolução unitária (U_L) no estado $\rho_{\mathcal{RS}}$. Com isso, o estado global após essa operação será dado pela seguinte matriz densidade: $\rho'_{\mathcal{RS}} = U_L \rho_{\mathcal{RS}} U_L^\dagger$. O estado local do sistema ($\rho'_\mathcal{S}$) e do reservatório ($\rho'_\mathcal{R}$), após a evolução unitária, podem ser determinados se tomarmos o traço parcial da matriz densidade $\rho'_{\mathcal{RS}}$, $\rho'_\mathcal{S} = \text{Traço}_\mathcal{R}(\rho'_{\mathcal{RS}})$ e $\rho'_\mathcal{R} = \text{Traço}_\mathcal{S}(\rho'_{\mathcal{RS}})$.

Se as quatro condições apresentadas anteriormente forem satisfeitas, a versão quântica do princípio de Landauer será matematicamente descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\bar{Q}}{k_b T} = \Delta \mathbb{S}(\mathcal{S}) + \mathbb{S}(\rho'_\mathcal{S} : \rho'_\mathcal{R}) + \mathbb{S}(\rho'_\mathcal{R} \| \rho_\mathcal{R}), \quad (4.2)$$

onde o símbolo $\Delta \mathbb{S}(\mathcal{S})$ representa a variação da entropia de von Neumann do sistema $\mathcal{S}$, $\Delta \mathbb{S}(\mathcal{S}) = \mathbb{S}(\rho_\mathcal{S}) - \mathbb{S}(\rho'_\mathcal{S})$, e o símbolo $\bar{Q}$ representa o calor médio dissipado por causa da implementação da evolução livre U_L . O calor médio pode ser calculado utilizando a seguinte equação: $\bar{Q} = \text{traço}[\mathcal{H}_\mathcal{R}(\rho'_\mathcal{R} - \rho_\mathcal{R})]$. Ao invés de descrever o princípio de Landauer como uma inequação, Reeb e Wolf conseguiram descrever esse princípio com uma igualdade [12]. Isto foi um feito marcante, já que agora sabemos exatamente a relação entre algumas quantidades provenientes da Termodinâmica com algumas medidas entrópicas provenientes da teoria da Informação Quântica.

Reeb e Wolf também mostraram que a partir da Equação 4.2 podemos obter uma equação semelhante a que Landauer obteve,

$$\frac{\bar{Q}}{k_B T} \geq \Delta \mathbb{S}(\mathcal{S}). \quad (4.3)$$

Nesse caso, é utilizada a entropia de von Neumann, ao invés da entropia de Shannon. Para provar o resultado anterior para $T \neq 0$, basta notar que tanto a informação mútua ($\mathbb{S}(\rho'_\mathcal{S} : \rho'_\mathcal{R})$),

como a entropia relativa ($\mathbb{S}(\rho'_{\mathcal{R}}\|\rho_{\mathcal{R}})$) são sempre positivas. Para $T = 0$, a prova é um pouco mais complexa [12], e como nosso objetivo será estudar a Equação 4.2, esta prova não será abordada aqui.

4.2 Verificando o Princípio de Landauer em um Sistema Quântico

O princípio de Landauer foi formulado na década de 1960, mas por causa de diversas dificuldades experimentais e algumas limitações tecnológicas, somente nesta década foram desenvolvidos os primeiros experimentos (com sistemas clássicos) para apagar a informação de um bit, com um custo energético próximo ao custo mínimo previsto por Landauer [56] e [10].

No caso quântico, mesmo que não tenhamos o intuito de alcançar o limite de Landauer, somente o ato de estudar, experimentalmente, esse princípio é extremamente desafiador. Isto ocorre, porque os métodos para controlar com precisão os sistemas quânticos ainda estão sendo desenvolvidos. Além disso, ainda estamos desenvolvendo uma extensão teórica da Termodinâmicas para sistemas quânticos fora do equilíbrio. Por fim, a própria versão quântica do princípio de Landauer só foi publicada em 2014 [12].

A princípio, poderíamos utilizar a tomografia de estado quântico para determinar o estado global (sistema $\mathcal{S}$ mais reservatório $\mathcal{R}$) antes ($\rho_{\mathcal{RS}}$) e após ($\rho'_{\mathcal{RS}}$) a implementação da evolução unitária U_L . Após isso, utilizando as definições apresentadas no Capítulo 3, poderíamos calcular $\Delta\mathbb{S}(\mathcal{S})$, $\mathbb{S}(\rho'_{\mathcal{S}} : \rho'_{\mathcal{R}})$ e $\mathbb{S}(\rho'_{\mathcal{R}}\|\rho_{\mathcal{R}})$. Ainda utilizando o mesmo conjunto de dados (as matrizes $\rho_{\mathcal{RS}}$ e $\rho'_{\mathcal{RS}}$), poderíamos determinar o calor médio, já que este pode ser calculado se usarmos a seguinte equação: $\overline{Q} = \text{traço}[\mathcal{H}_{\mathcal{R}}(\rho'_{\mathcal{R}} - \rho_{\mathcal{R}})]$. Mas como queremos testar, experimentalmente, a versão quântica do princípio de Landauer, devemos calcular os dois lados da Equação 4.2 de forma independente. Por conta disso, escolhemos determinar o calor médio sem utilizar o método da tomografia de estado quântico. Sendo assim, empregamos um novo método para determinar o calor médio dissipado por um spin nuclear [57]. A principal vantagem desse método é que ele não exige o uso de medidas projetivas, e sim medidas dos valores médios de alguns observáveis.

Calor Médio e a Função Característica

Em nosso sistema de spins nucleares, tanto as flutuações térmicas quanto as flutuações quânticas devem ser consideradas ao estudarmos o calor médio dissipado por um spin nuclear

[58]. Para determinar o calor médio, dissipado ao implementarmos a evolução unitária U_L , utilizamos a seguinte equação [1]:

$$\overline{Q} = \int P(Q) Q dQ. \quad (4.4)$$

onde $P(Q)$ representa a distribuição de probabilidade do calor. A partir da equação anterior, podemos ver que para obtermos o valor de $\overline{Q}$, precisamos primeiro encontrar a distribuição de probabilidade do calor, $P(Q)$.

Em nosso sistema quântico, o calor é uma variável estocástica [58]. Portanto, antes de uma implementação da evolução unitária U_L , o reservatório $\mathcal{R}$ pode estar em um estado inicial $|r_m\rangle$, de energia E_m , com probabilidade

$$p_m = \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{\text{Traço}\left[e^{\left(-\frac{\mathcal{H}_{\mathcal{R}}}{k_B T}\right)}\right]}. \quad (4.5)$$

Após implementarmos a evolução unitária U_L , podemos encontrar o reservatório $\mathcal{R}$ em um estado $|r_n\rangle$, de energia E_n , com probabilidade

$$p_{n|m} = \text{Traço}[U_L |r_m\rangle \langle r_m| \otimes \rho_S U_L^\dagger |r_n\rangle \langle r_n|]. \quad (4.6)$$

Dessa forma, com uma probabilidade $p_m p_{n|m}$, o reservatório $\mathcal{R}$ troca uma quantidade de calor igual a $E_n - E_m$. Nesse caso, a distribuição de probabilidade do calor será dada por [57]:

$$P(Q) = \sum_{m,n} p_m p_{n|m} \delta(Q - (E_n - E_m)). \quad (4.7)$$

Se conseguirmos determinar, experimentalmente, a distribuição de probabilidade do calor, poderemos calcular o calor médio dissipado - ao implementar a evolução unitária U_L - usando a Equação 4.4. No entanto, para determinar $P(Q)$ teríamos que realizar diversas medidas projetivas, o que não é uma tarefa fácil se usarmos a técnica de RMN. Para contornar esse problema, utilizamos um método para determinar experimentalmente a função característica,

$\Theta(t)$. Essa função é dada pela transformada de Fourier da distribuição de probabilidade do calor,

$$\Theta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(Q) e^{itQ} dQ. \quad (4.8)$$

Após calcularmos a transformada de Fourier, encontramos que a função característica pode ser escrita como [57]:

$$\begin{aligned} \Theta(t) &= \sum_{m,n} p_m p_{n|m} e^{-i(E_n - E_m)t} \\ &= \sum_{g,m,n} \frac{e^{\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)} e^{-i(E_n - E_m)t}}{\text{Traço} \left[e^{\left(-\frac{\mathcal{H}_{\mathcal{R}}}{k_B T}\right)} \right]} \text{Traço} [U_L |r_g\rangle \langle r_g| r_m\rangle \langle r_m| \otimes \rho_S U_L^\dagger |r_n\rangle \langle r_n|] \\ &= \text{Traço} [U_L \rho_{\mathcal{R}} v^\dagger(t) \otimes \rho_S U_L^\dagger v(t)], \end{aligned} \quad (4.9)$$

com $v(t) = e^{-i\mathcal{H}_{\mathcal{R}}t}$.

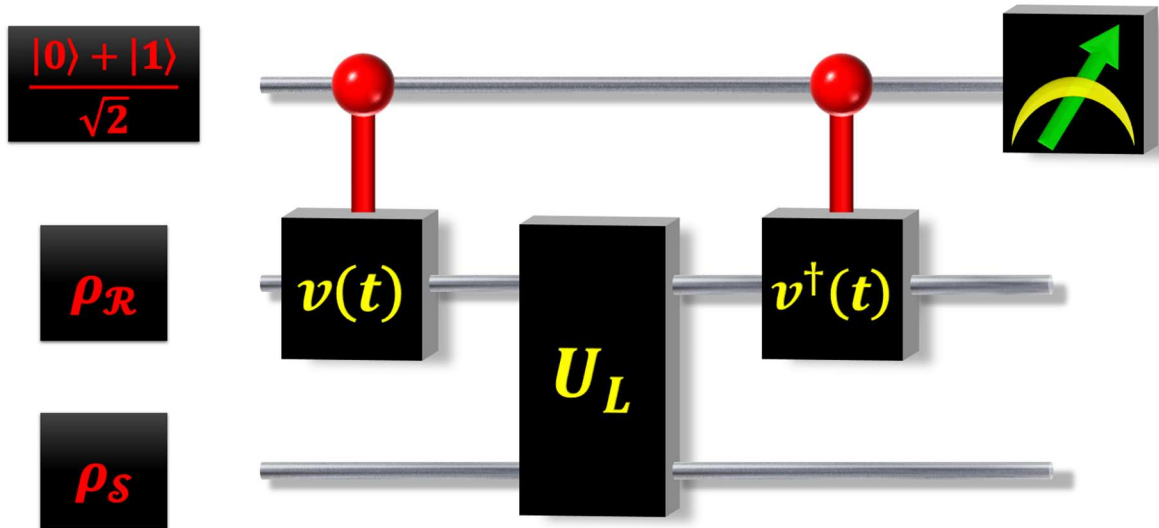


Figura 30 - Circuito quântico utilizado para determinar a função característica. O q-bit auxiliar está representado na primeira linha do circuito, na segunda linha está representado o reservatório $\mathcal{R}$ e na terceira linha está representado o sistema $\mathcal{S}$. No circuito, temos que $v(t) = e^{-i\mathcal{H}_{\mathcal{R}}t}$.

Para determinar a função característica, experimentalmente, sem realizar medidas projetivas, utilizamos um q-bit auxiliar ($\mathcal{A}$). Inicialmente, o q-bit auxiliar deve ser preparado no estado $|+\rangle_x = [|0\rangle + |1\rangle]/\sqrt{2}$. Duas portas lógicas (controladas pelo q-bit auxiliar) devem ser aplicadas no reservatório $\mathcal{R}$, conforme ilustrado na Figura 30. A primeira porta controlada é aplicada antes da evolução unitária U_L , e implementa a evolução unitária $v(t)$ no estado do reservatório $\mathcal{R}$ se o q-bit auxiliar estiver no estado $|1\rangle$. Enquanto isso, a segunda porta controlada é aplicada após a evolução unitária U_L , e implementa a evolução unitária $v^\dagger(t)$ no estado do reservatório $\mathcal{R}$ se o q-bit auxiliar estiver no estado $|1\rangle$.

Para ilustrar como a função característica pode ser determinada, ao utilizarmos o circuito quântico apresentado na Figura 30, vamos analisar o estado global do sistema, formado pelo q-bit auxiliar, pelo reservatório $\mathcal{R}$ e pelo sistema $\mathcal{S}$, após a implementação de cada porta lógica quântica. O estado global inicial do sistema é dado por:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(0)} = \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} + |0\rangle\langle 1| \otimes \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} + |1\rangle\langle 0| \otimes \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} + |1\rangle\langle 1| \otimes \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}}). \quad (4.10)$$

Portanto, a matriz $\rho_{\mathcal{ARS}}^{(0)}$ pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(0)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} & \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} \\ \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} & \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} \end{bmatrix}. \quad (4.11)$$

Após a primeira porta lógica controlada, $v(t)$, ser aplicada no estado do reservatório $\mathcal{R}$, o estado global do sistema será dado por:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(1)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} & \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} \\ v(t) \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} & v(t) \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

Em seguida, o sistema $\mathcal{S}$ e o reservatório $\mathcal{R}$ sofrem a evolução unitária U_L . Após essa evolução, o estado global do sistema será dado por:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(2)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} U_L \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger & U_L \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger \\ U_L v(t) \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger & U_L v(t) \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger \end{bmatrix}. \quad (4.13)$$

Para finalizar, a segunda porta lógica controlada, $v(t)^\dagger$, é aplicada no estado do reservatório $\mathcal{R}$. Com isso, o estado global do sistema será descrito pela seguinte matriz densidade:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(3)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} U_L \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger & U_L \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger v(t) \\ v(t)^\dagger U_L v(t) \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger & v(t)^\dagger U_L v(t) \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger v(t) \end{bmatrix}. \quad (4.14)$$

O circuito apresentado na Figura 30 termina com uma medida no q-bit auxiliar. Para descobrirmos qual medida devemos implementar, realizarmos a operação de traço parcial na matriz $\rho_{\mathcal{ARS}}^{(3)}$. Ao fazer isso, encontramos que o estado do q-bit auxiliar é descrito pela seguinte matriz densidade:

$$\rho_{\mathcal{A}}^{(3)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \text{Traço}[U_L \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger v(t)] \\ \text{Traço}[v(t)^\dagger U_L v(t) \rho_{\mathcal{R}} \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger] & 1 \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

Ao multiplicarmos a matriz $\rho_{\mathcal{A}}^{(3)}$ por uma matriz formada pela soma de duas matrizes de Pauli (σ_x e σ_y), obtemos o seguinte resultado:

$$(\sigma_x - i\sigma_y) \rho_{\mathcal{A}}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & \text{Traço}[U_L \rho_{\mathcal{R}} v(t)^\dagger \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger v(t)] \end{bmatrix}. \quad (4.16)$$

Com a equação anterior e a Equação 4.9 concluímos que após tomarmos o traço da matriz $(\sigma_x - i\sigma_y) \rho_{\mathcal{A}}^{(3)}$ poderemos determinar a função característica, já que

$$\Theta(t) = \text{Traço}[U_L \rho_{\mathcal{R}} v^\dagger(t) \otimes \rho_{\mathcal{S}} U_L^\dagger v(t)] = \text{Traço}[(\sigma_x - i\sigma_y) \rho_{\mathcal{A}}^{(3)}]. \quad (4.17)$$

Logo, após medirmos os valores médios de σ_x e σ_y , é possível determinar a função característica. Uma vez conhecida essa função, calculamos sua transformada de Fourier inversa. Ao fazer isso, obtemos a distribuição de probabilidade do calor e, em seguida, podemos calcular o calor médio usando a Equação 4.4.

4.2.1 O Experimento

Estado Inicial

Para realizar o experimento, utilizamos um q-bit para cada componente: $\mathcal{A}$, $\mathcal{R}$ e $\mathcal{S}$. Esses q-bits são representados fisicamente pelos spins nucleares dos átomos de Flúor da molécula de $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$. O estado inicial foi preparado após implementarmos o circuito quântico apresentado na Figura 31. Esse estado inicial é descrito, teoricamente, pela seguinte matriz densidade:

$$\rho_{\mathcal{ARS}}^{(0)} = |+\rangle\langle +|_x \otimes \rho_{\mathcal{R}} \otimes \frac{|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|}{2}, \quad (4.18)$$

onde a matriz densidade que descreve o estado do reservatório $\mathcal{R}$ é dada por:

$$\rho_{\mathcal{R}} = \begin{bmatrix} \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) & 0 \\ 0 & 1 - \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \end{bmatrix}. \quad (4.19)$$

Na equação anterior, o símbolo α representa o ângulo da rotação $R_y(\alpha)$ presente no circuito quântico ilustrado na Figura 31. Já que sabemos como a matriz densidade do reservatório $\mathcal{R}$ depende de T e de $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$ (item 2, Seção 4.1), podemos descrever o valor de T em função do ângulo de rotação α ,

$$T = \frac{E_1 - E_2}{k_B \log \left[\tanh^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right]}, \quad (4.20)$$

onde os símbolos E_1 e E_2 representam, respectivamente, o menor e o maior autovalor de $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$. Podemos usar a equação anterior para determinar a “temperatura” do reservatório $\mathcal{R}$.

No trabalho, o spin nuclear de um dos átomos de flúor da molécula de $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ foi utilizado para ser o reservatório térmico $\mathcal{R}$. Note que isso não será um problema, já que no desenvolvimento do princípio de Landauer quântico é utilizado um reservatório de dimensão finita (item 1, Seção 4.1). Além disso, a “temperatura” (T) é apenas um parâmetro que em conjunto com o operador $\mathcal{H}_{\mathcal{R}}$, que representa um hamiltoniano fictício do reservatório, e a constante de Boltzmann (k_B) caracterizam o estado quântico desse reservatório (item 2, Seção 4.1).

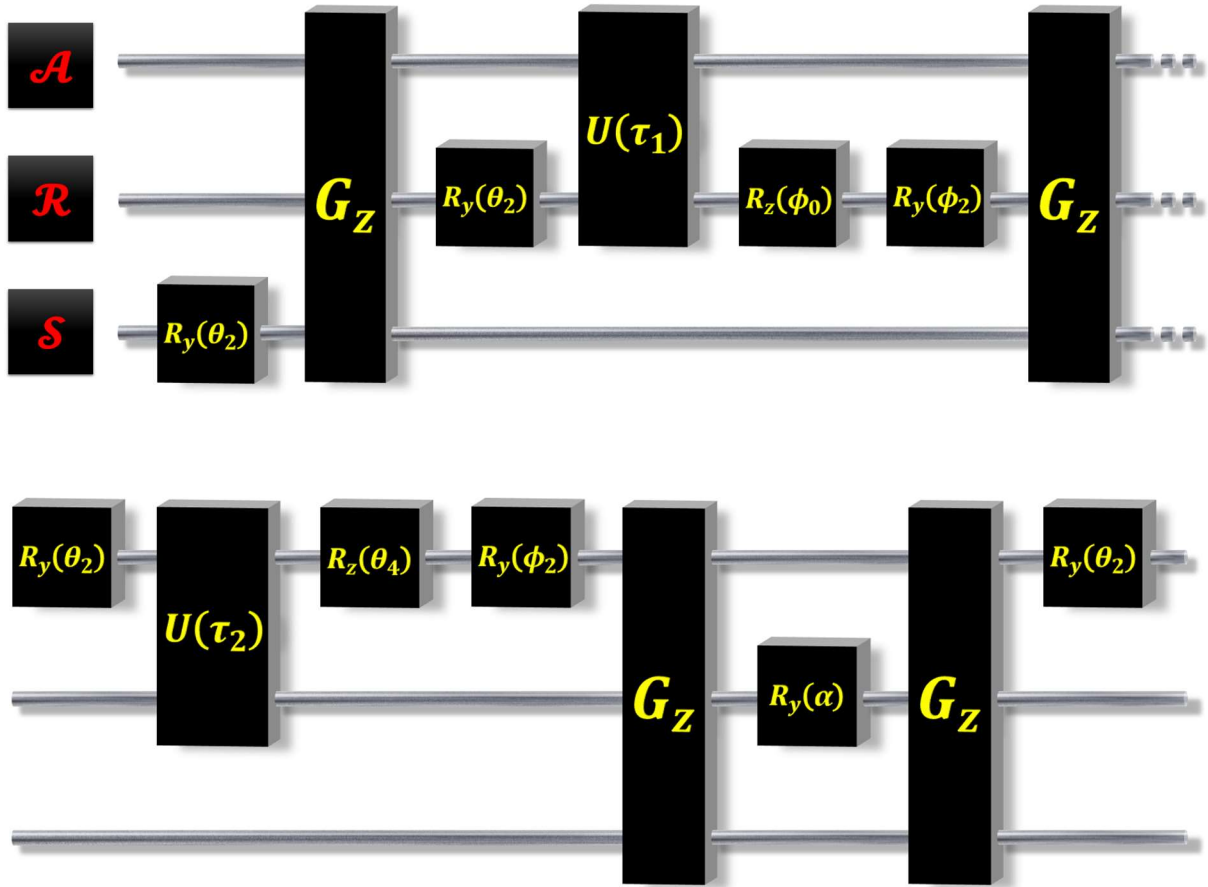


Figura 31 - Circuito quântico que deve ser implementado para preparar o estado inicial. No circuito anterior temos que $\phi_0 = 35,25^\circ$, $\phi_n = -\pi/n$ para $(n > 0)$ e $\phi_n = -\theta_n$. Considerando que o valor da constante de acoplamento escalar entre os spins nucleares que representam o primeiro e o segundo q-bit é dado por J_{12} , teremos que $\tau_1 = \frac{360^\circ - 2\phi_0}{180^\circ * J_{12}}$ e $\tau_2 = \frac{1}{4J_{12}}$.

O estado inicial do sistema $\mathcal{S}$ foi escolhido para ser maximamente misto, o que representa a situação na qual o sistema $\mathcal{S}$ contém um bit de informação, e consequentemente atua como uma memória. Uma escolha diferente para o estado inicial do sistema $\mathcal{S}$ pode resultar em uma quantidade diferente de calor médio dissipado. Contudo, a validade do princípio de Landauer é independente dessa escolha.

Circuito Implementado

Inicialmente, realizamos uma tomografia de estado para determinar o estado inicial do reservatório $\mathcal{R}$ e do sistema $\mathcal{S}$ ($\rho_{\mathcal{RS}}$). Além disso, realizamos um outro tipo de experimento,

onde o estado inicial era preparado, a operação U_L era aplicada e em seguida uma tomografia de estado era realizada para determinar o estado final do reservatório $\mathcal{R}$ e do sistema $\mathcal{S}$ ($\rho'_{\mathcal{RS}}$). Com os dados destas tomografias de estado foi possível determinar as quantidades entrópicas presentes na Equação 4.2.

Para determinar a função característica, implementamos o circuito quântico ilustrado na Figura 31 (para preparar o estado inicial) e após isto, implementamos o circuito quântico ilustrado na Figura 30, variando o valor do parâmetro t . Para uma dada operação U_L , usamos 256 valores diferentes e igualmente espaçados do parâmetro t . Ao fazer isso, quando tomamos a transformada de Fourier inversa da função característica, os erros numéricos foram reduzidos.

Fizemos dois tipos de experimento. Em um deles, escolhemos diferentes valores para a “temperatura” do reservatório $\mathcal{R}$ e escolhemos uma porta $CNOT$ para ser a operação U_L . No outro tipo de experimento, fixamos um valor para a “temperatura” do reservatório $\mathcal{R}$ e variamos a operação U_L .

No segundo tipo de experimento, a operação U_L era equivalente a uma evolução livre sob a ação do seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{swap} = \frac{\pi J_{\mathcal{RS}}(\sigma_x \otimes \sigma_x + \sigma_y \otimes \sigma_y + \sigma_z \otimes \sigma_z)}{2}, \quad (4.21)$$

onde $J_{\mathcal{RS}}$ representa o valor da constante de acoplamento escalar entre os spins nucleares que representam o reservatório $\mathcal{R}$ e o sistema $\mathcal{S}$. Essa evolução livre foi simulada ao implementarmos o circuito quântico ilustrado na Figura 32. Ao variar o valor do parâmetro Δt , que aparece na Figura 32, foi possível implementar seis operações U_L distintas. Para $\Delta t = 10,5 \text{ ms}$, a operação U_L é equivalente a uma porta $SWAP$. Enquanto isso, para $\Delta t = 5,25 \text{ ms}$, a operação U_L é representada, matricialmente, pela raiz quadrada da matriz que representa a porta $SWAP$.

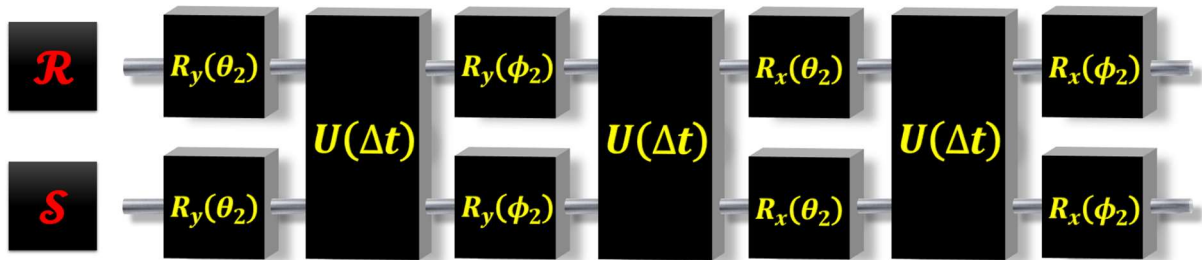


Figura 32 - Circuito quântico para simular uma evolução livre sob a ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{swap}$, por um tempo Δt . No circuito anterior temos que $\phi_n = -\pi/n$ e $\phi_n = -\theta_n$.

4.2.2 Resultados

CNOT

Na Figura 33 estão ilustradas algumas das funções características determinadas ao implementarmos a porta *CNOT* e variarmos a “temperatura” do reservatório $\mathcal{R}$. O controle da porta *CNOT* foi o sistema $\mathcal{S}$ e o alvo o reservatório $\mathcal{R}$.

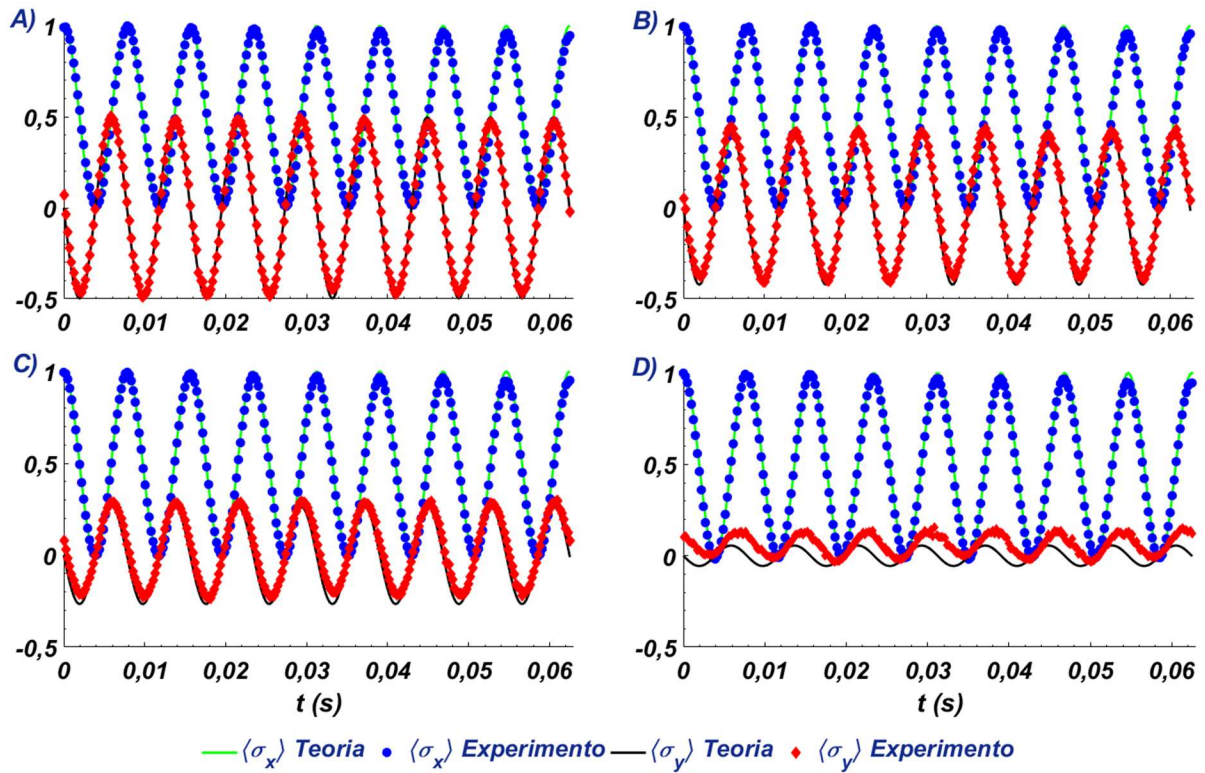


Figura 33 - Funções características medidas ao fazer $U_L = \text{CNOT}_{\mathcal{S}\mathcal{R}}$ e considerar as seguintes “temperaturas” para o reservatório $\mathcal{R}$: A) $k_B T / \hbar = 123$ Hz; B) $k_B T / \hbar = 324$ Hz; C) $k_B T / \hbar = 678$ Hz; D) $k_B T / \hbar = 3573$ Hz.

Ao tomarmos a transformada de Fourier inversa das funções características ilustradas na Figura 33, obtivemos as distribuições de probabilidades do calor para diferentes valores da “temperatura” do reservatório $\mathcal{R}$ (Figura 34). O pico central (em $Q = 0$) da distribuição de probabilidade de calor corresponde a probabilidade de não haver troca de calor. Quando $Q > 0$, ocorre uma transição do estado fundamental para o estado excitado, e $Q < 0$ representa a situação reversa. No caso da porta $\text{CNOT}_{\mathcal{S}\mathcal{R}}$, a previsão teórica diz que $\Delta S(\mathcal{S}) = 0$. No entanto,

podemos ver na Figura 34 que existe a possibilidade de obtermos $Q < 0$, o que seria uma violação do Princípio de Landauer. Essa aparente violação é causada pelas flutuações quânticas. Por isso, para estudarmos o limite de Landauer devemos considerar o calor médio, o qual será sempre positivo e não violará esse limite.

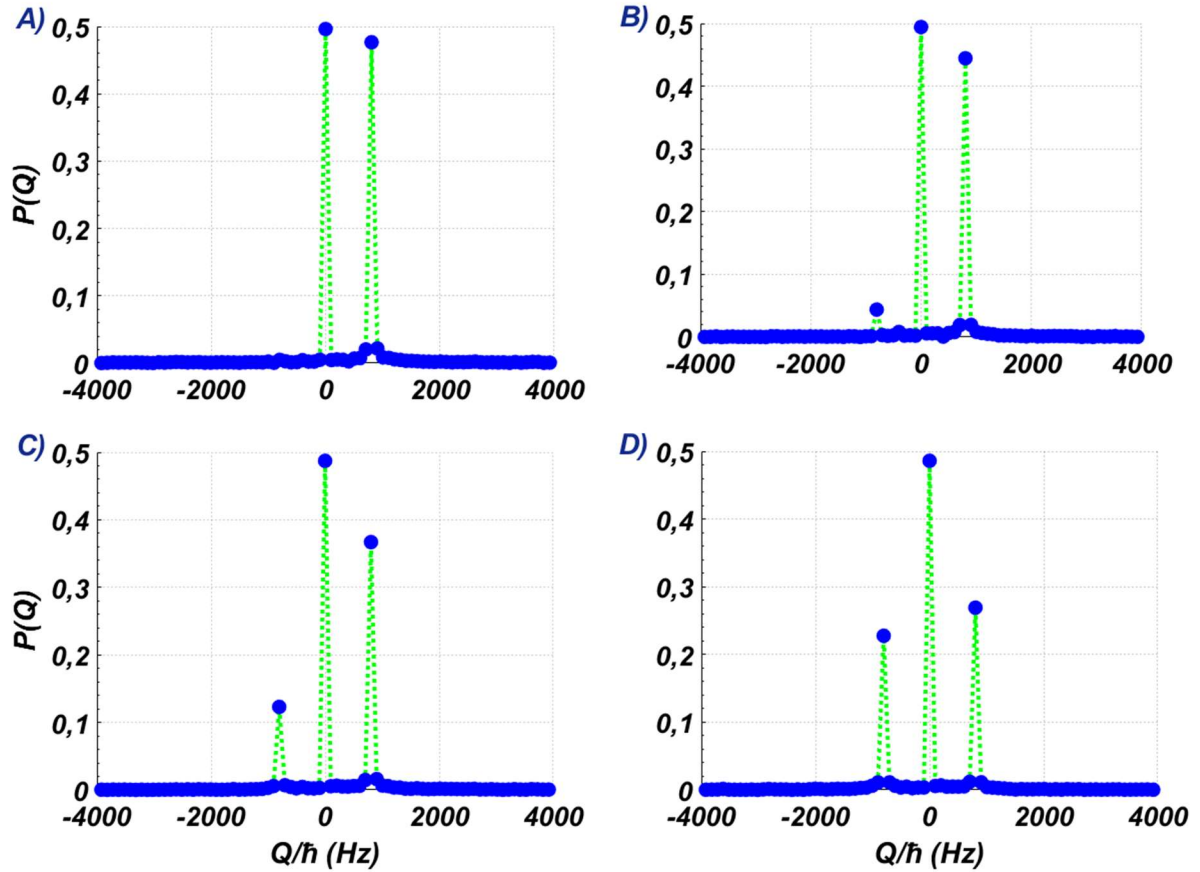


Figura 34 - Distribuições de probabilidades do calor obtidas ao aplicarmos a porta $U_L = CNOT_{\mathcal{S}\mathcal{R}}$ e prepararmos o reservatório $\mathcal{R}$ com as seguintes “temperaturas”: A) $k_B T/\hbar = 123$ Hz; B) $k_B T/\hbar = 324$ Hz; C) $k_B T/\hbar = 678$ Hz; D) $k_B T/\hbar = 3573$ Hz.

Após realizarmos todas as tomografias de estados e calcularmos todas as quantidades entrópicas presentes na Equação 4.2, utilizamos as distribuições de probabilidade do calor para calcular o calor médio dissipado ao implementar a porta $CNOT_{\mathcal{S}\mathcal{R}}$. Para verificarmos a validade da versão quântica do princípio de Landauer, construímos o gráfico apresentado na Figura 35. No eixo x desse gráfico está representado o valor da quantidade entrópica $Y = \Delta\mathbb{S}(\mathcal{S}) + \mathbb{S}(\rho'_{\mathcal{S}} : \rho'_{\mathcal{R}}) + \mathbb{S}(\rho'_{\mathcal{R}} \parallel \rho_{\mathcal{R}})$. Enquanto isso, no eixo y está representado o valor de $\bar{Q}/k_B T$.

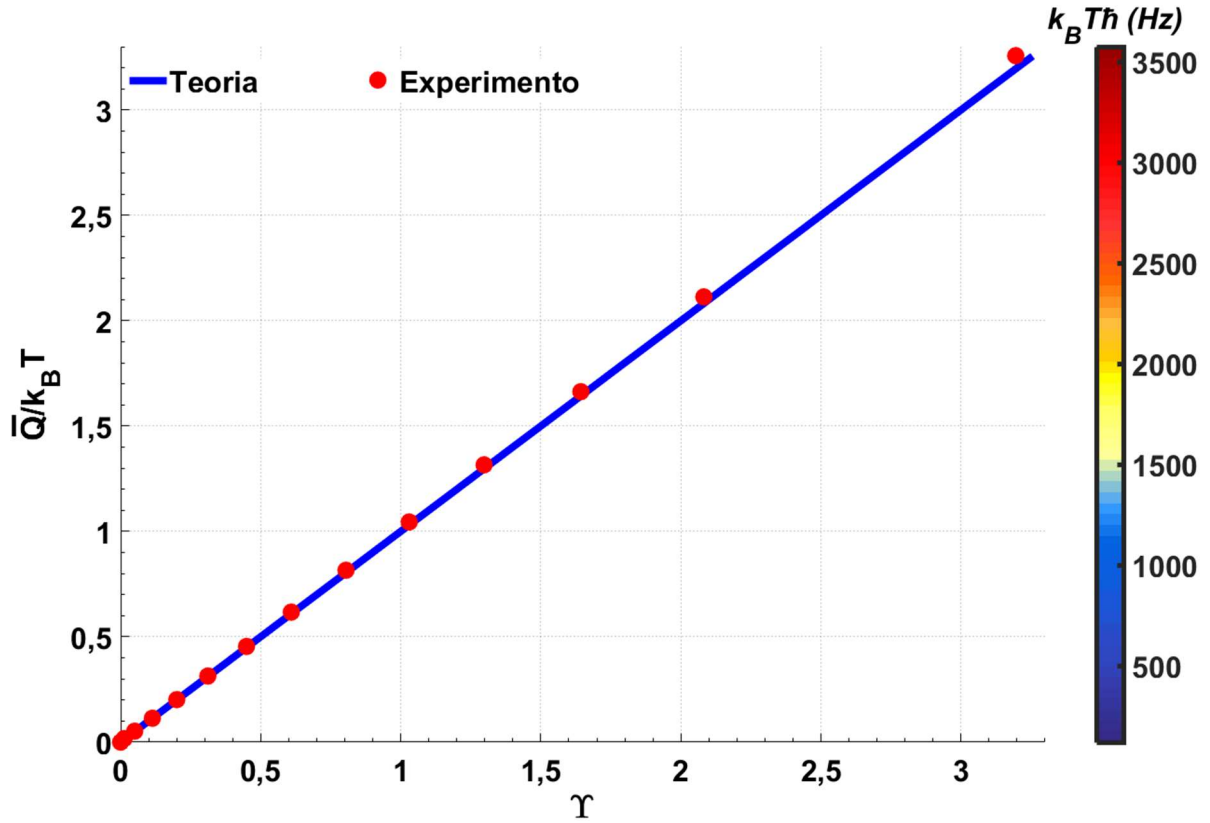


Figura 35 - Verificação experimental do princípio de Landauer quântico. Após variar a “temperatura” do reservatório e aplicarmos a porta $CNOT_{\mathcal{SR}}$, construímos (com os dados experimentais) o gráfico apresentado acima. Nesse gráfico, está ilustrada a relação entre a quantidade termodinâmica $\bar{Q}/k_B T$ e a quantidade entrópica $\Upsilon = \Delta S(\mathcal{S}) + S(\rho'_S : \rho'_R) + S(\rho'_R \| \rho_R)$.

SWAP

Ao fixarmos a “temperatura” do reservatório e simularmos uma evolução sob a ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{swap}}$, determinamos 6 funções característica. O parâmetro Δt , que aparece na Figura 32, assumiu os seguintes valores $\{1,75; 3,50; 5,25; 7,00; 8,75; 10,50\}$ ms. Para $\Delta t = 10,50$ ms, uma porta *SWAP* é implementada. Nesse caso, essa porta irá simular o processo de apagar a informação de um q-bit, já que após aplicarmos tal porta, qualquer que seja estado inicial do sistema $\mathcal{S}$, seu estado final será igual ao estado térmico ρ_R do reservatório $\mathcal{R}$, o qual é um estado conhecido.

Assim como foi realizado no caso do $CNOT_{\mathcal{SR}}$, tomografamos os estados e calculamos todas as quantidades entrópicas presentes na Equação 4.2. Feito isso, determinamos, experimentalmente, as funções características e com elas obtivemos o calor médio dissipado. Por fim,

para verificarmos a validade da versão quântica do princípio de Landauer, construímos o gráfico apresentado na Figura 36, o qual é semelhante ao gráfico apresentado na Figura 35.

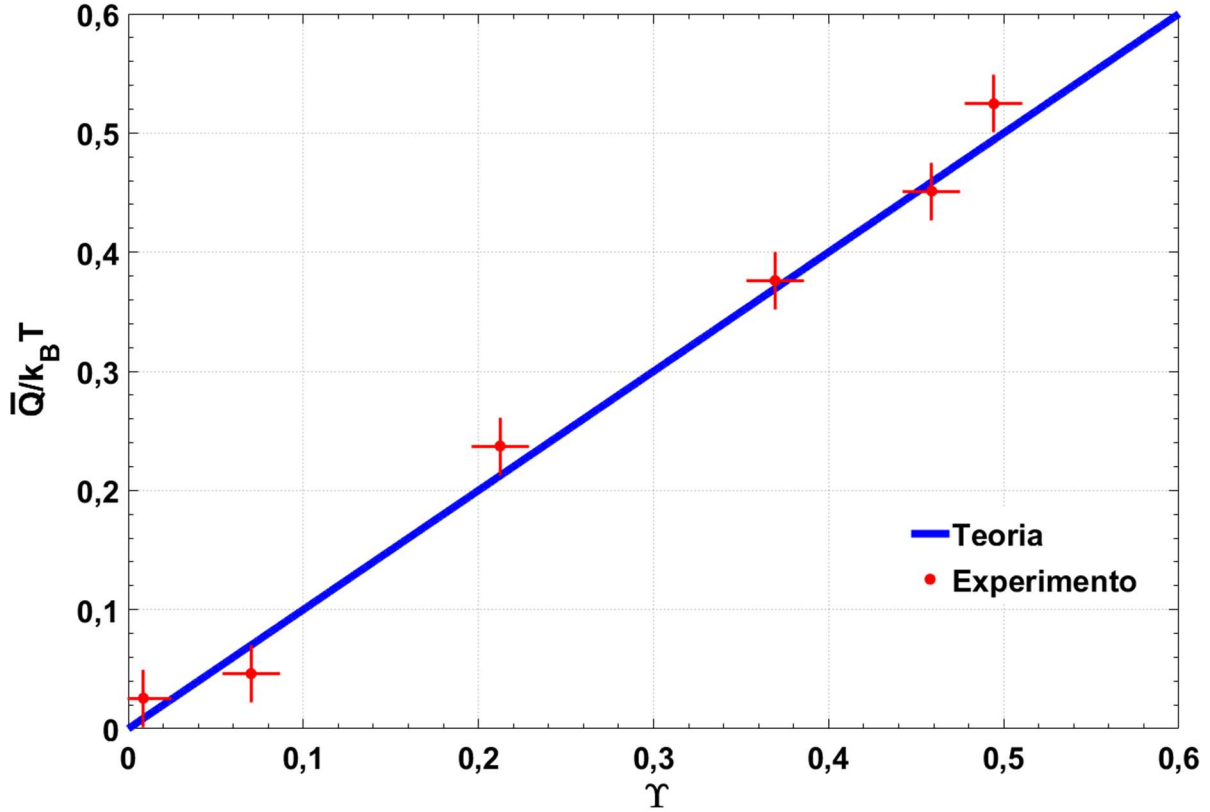


Figura 36 - Verificação experimental do princípio de Landauer quântico. Após fixarmos a “temperatura” do reservatório em $k_B T/\hbar = 484 \text{ Hz}$ e aplicarmos o circuito quântico ilustrado na Figura 32, construímos (com os dados experimentais) o gráfico apresentado acima. Nesse gráfico, está ilustrada a relação entre a quantidade termodinâmica $\bar{Q}/k_B T$ e a quantidade entrópica $\Upsilon = \Delta \mathcal{S}(\mathcal{S}) + \mathcal{S}(\rho'_S : \rho'_R) + \mathcal{S}(\rho'_R || \rho_R)$. O primeiro ponto vermelho foi obtido ao usarmos $\Delta t = 1,75 \text{ ms}$, o segundo ponto corresponde a uma evolução de $\Delta t = 3,50 \text{ ms}$ e assim por diante.

4.2.3 Conclusão

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 35 e 36, foi possível afirmar, experimentalmente, a validade da versão quântica do princípio de Landauer. Com esse trabalho, também implementamos um novo método para determinar, experimentalmente, o calor dissipado por um spin nuclear. Esse método pode ser aplicado em outras plataformas e irá contribuir significativamente para avanços no estudo das propriedades termodinâmicas de sistemas fora do equilíbrio.

5 Demônio de Maxwell

Em 1871, James C. Maxwell publicou um livro que foi intitulado de “Teoria do calor” [3]. Em um trecho de seu livro, Maxwell fez a seguinte reflexão sobre a segunda lei da Termodinâmica:

“Se concebermos um ser cujas faculdades são tão aguçadas que ele consegue acompanhar cada molécula em seu curso, esse ser, cujos atributos são ainda essencialmente tão finitos quantos os nossos, seria capaz de fazer o que atualmente nos é impossível fazer. Sabemos que as moléculas em um recipiente cheio de ar, a uma temperatura uniforme, movem-se com velocidades que não são de modo algum uniformes. Suponhamos agora que tal recipiente é separado em duas porções, A e B, por meio de uma divisória na qual há um pequeno orifício, e que um ser, que pode ver as moléculas individuais, pode abrir e fechar este orifício, de forma a permitir que somente as moléculas mais rápidas passem de A para B, e somente as mais lentas passem de B para A. Este ser irá, portanto, sem nenhum trabalho, elevar a temperatura de B e baixar a de A, contradizendo a segunda lei da Termodinâmica. ”

Vários cientistas tentaram resolver a aparente violação da segunda lei da Termodinâmica que foi apresentada por Maxwell. Em 1874, em um artigo sobre a dissipação de energia, Sir William Thomson (Lorde Kelvin) descreveu sobre essa aparente violação e chamou o ser inteligente, o qual é responsável pela violação, de demônio de Maxwell [4]. Em 1929, Szilard reformulou o problema proposto por Maxwell [59]. Nesta reformulação, o demônio é acoplado com uma máquina térmica. Esta máquina é formada por um cilindro e uma partícula, a qual está em equilíbrio térmico com um reservatório térmico à temperatura T e se comporta como um gás dentro do cilindro. Cada extremidade do cilindro é fechada por um pistão. Além disso, uma fina partição pode ser inserida e retirada no meio do cilindro. Em seu artigo [59], Szilard argumentou que o trabalho necessário para inserir ou retirar essa fina partição pode ser considerado. A máquina de Szilard realiza o seguinte ciclo:

- 1) *Inicialmente, a partícula está em equilíbrio térmico com um reservatório térmico (Figura 37-A). Este banho térmico é separado da parede do cilindro e a fina partição é inserida no meio do cilindro (Figura 37-B).*

- 2) *No segundo estágio do ciclo, o demônio determina em qual metade do cilindro está a partícula. A posição da partícula fica armazenada na memória do demônio (Figura 37-C). Essa memória possui três configurações: a memória pode estar em branco se nenhuma medida foi realizada ou se a memória foi apagada; a memória pode armazenar a letra D ou a letra E, indicando que a molécula foi observada, respectivamente, no lado direito ou no lado esquerdo do cilindro;*
- 3) *No terceiro estágio do ciclo, um processo é implementado dependendo do resultado da medida realizada no estágio anterior (em inglês, chamamos esse processo de “feedback”). Nesse estágio, o pistão do lado oposto ao que a partícula está é movido até tocar na fina partição móvel que foi colocada no meio do cilindro (Figura 37-D). Note que não realizamos trabalho para fazer essa compressão, já que não existe nenhuma partícula no lado do cilindro no qual a compressão ocorre.*
- 4) *No quarto estágio do ciclo, a fina partição é removida (Figura 37-E). Logo, a molécula poderá colidir com o pistão que foi movido para o meio do cilindro e a pressão exercida pelas colisões na superfície do pistão poderá movê-lo para sua posição inicial.*
- 5) *No quinto estágio do ciclo, o reservatório térmico é colocado em contato com a superfície do cilindro (Figura 37-F). A energia, em forma de calor, que esse reservatório perde é usada pela molécula para empurrar o pistão para sua posição original (Figura 37-G). Nesse estágio, todo calor recebido do reservatório térmico é convertido em trabalho para mover o pistão.*
- 6) *Para o ciclo ficar completo, a memória do demônio é apagada. Dessa forma, a máquina térmica voltará para seu estado inicial (Figura 37-H).*

A princípio, verificando os estágios do ciclo dessa máquina, vemos que todo o calor proveniente do reservatório térmico é convertido em trabalho, o que contradiz a segunda lei da Termodinâmica [1]. Mesmo ao repetirmos o ciclo várias vezes e tomarmos a média, ainda veremos essa aparente violação. Para explicar a não violação da segunda lei da Termodinâmica, Szilard postulou que no segundo estágio do ciclo é necessária uma certa quantidade de energia para o demônio determinar a posição da molécula. Segundo Szilard, essa quantidade de energia explicaria a não violação da segunda lei. Alguns anos depois, em 1951, Brillouin reforçou a conclusão de Szilard ao mostrar que se o demônio usasse fótons para determinar a posição da molécula, uma quantidade de energia muito maior que $k_B T$ deveria ser utilizada [6].

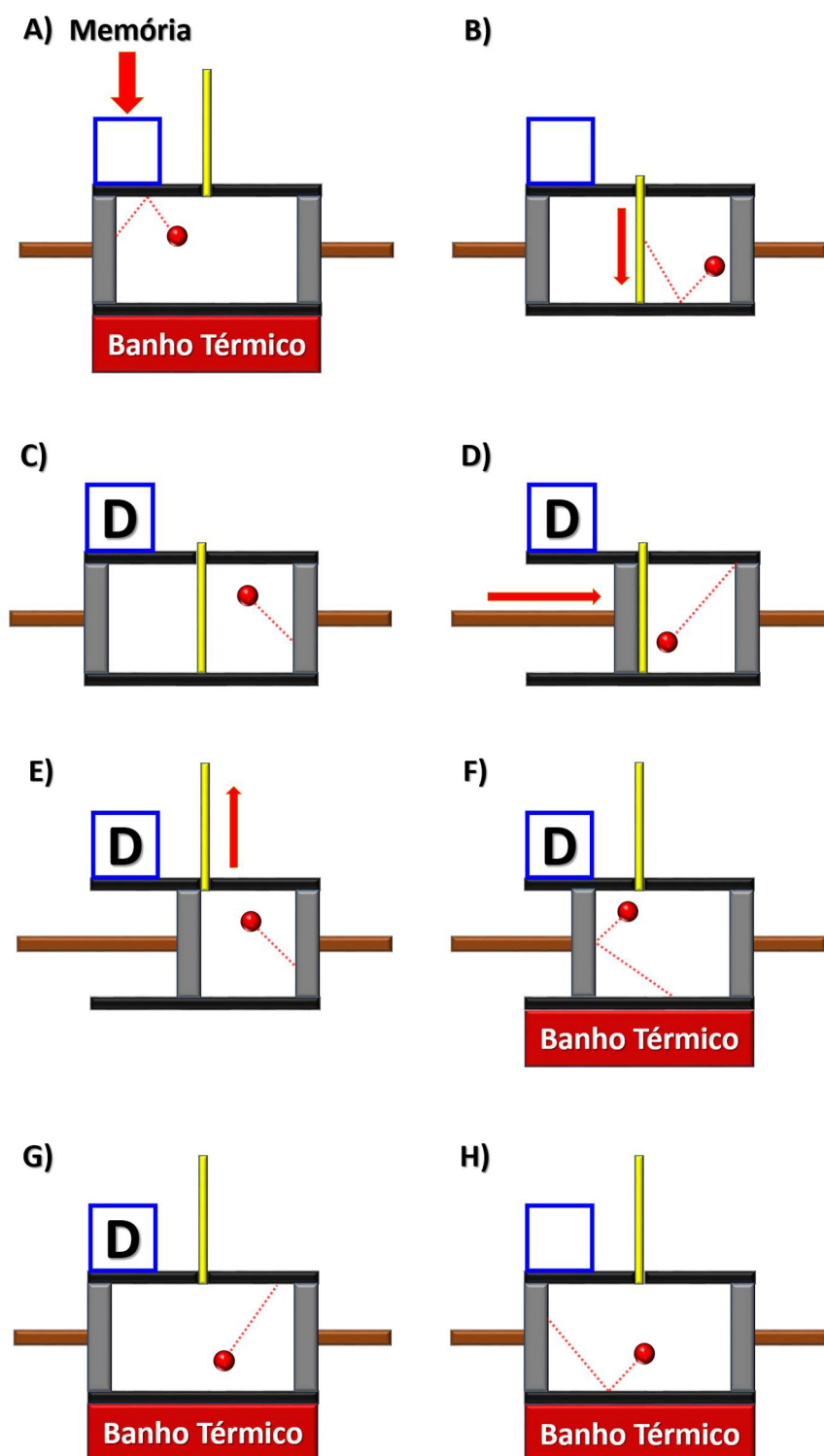


Figura 37 - Esquema da máquina de Szilard.

Em 1961, Landauer mostrou que não podemos apagar a informação armazenada em uma memória sem gastar energia (ver Capítulo 4 ou [8]). Em 1987, Bennett usou o resultado de Landauer para explicar a não violação da segunda lei da Termodinâmica pelo demônio de

Maxwell [5]. Bennett observou que ao apagarmos a informação da memória do demônio (sexto estágio do ciclo), dissipamos uma certa quantidade de energia (no mínimo $k_B T \ln 2$) e, consequentemente, a segunda lei da Termodinâmica não é violada. Além disso, Bennett apresentou um exemplo de como determinar a posição da molécula sem gastar energia.

Durante algum tempo, a solução apresentada por Bennett foi amplamente aceita pela comunidade científica. No entanto, em 2009, Sagawa e Ueda apresentaram um exemplo onde a solução de Bennett não era válida [60] e [9], e nesta proposta seria possível apagar a informação da memória do demônio gastando menos energia do que o previsto por Landauer. Nesse exemplo, a segunda lei não era violada porque era necessária uma certa quantidade de energia para medir a posição da molécula. Resumidamente, o sistema físico, utilizado como memória, que Sagawa e Ueda consideraram era mais geral que o sistema estudado por Landauer. Quando o sistema utilizado por Sagawa e Ueda era igual ao sistema que Landauer estudou, o limite de Landauer era recuperado, caso contrário, eles verificaram que era possível apagar a informação armazenada na memória gastando menos energia que o previsto pelo limite de Landauer. Nesse mesmo período, Sagawa e Ueda generalizaram as leis da Termodinâmica para solucionar o problema do demônio de Maxwell [9] e [61]. Esta generalização adiciona um termo que leva em conta a informação sobre o estado do sistema. Por fim, em 2011, Morikuni e Tasaki apresentaram uma generalização do trabalho de Sagawa e Ueda para sistemas quânticos que realizam processos fora do equilíbrio termodinâmico [14].

O objetivo do trabalho que será descrito nesse Capítulo foi implementar um demônio de Maxwell quântico, utilizando a teoria de Morikuni e Tasaki, e descobrir uma forma de maximizar a eficiência do demônio, ou seja, queríamos determinar as condições experimentais nas quais o demônio faria a melhor correção na produção de entropia após um processo térmico.

5.1 O Demônio de Maxwell Quântico

5.1.1 Descrição Teórica

Em nosso trabalho, consideramos um sistema quântico que realiza um processo fora do equilíbrio termodinâmico. Por conta disso, para estudarmos o trabalho realizado no sistema e a entropia produzida durante tal processo, utilizamos as equações proveniente da mecânica estatística de não-equilíbrio. Mais especificamente, a equação que utilizamos nesse trabalho é uma generalização da equação de Jarzynski [62].

Relação Quântica de Jarzynski-Sagawa-Ueda

Para um sistema clássico finito em contato com um reservatório térmico à temperatura T , o trabalho realizado nesse sistema é caracterizado pela mudança de algum de seus parâmetros externos (por exemplo, o seu volume). Quando tal parâmetro é alterado seguindo um processo reversível, o trabalho total realizado no sistema (W) será igual a variação da energia livre de Helmholtz ΔF entre a configuração inicial e final do sistema [1]. Isto pode ser descrito pela seguinte equação:

$$W = \Delta F = F_f - F_i, \quad (5.1)$$

onde F_i e F_f são as energias livres de Helmholtz calculadas, respectivamente, com as configurações iniciais e finais do sistema. Note que na equação anterior e no restante desse Capítulo os valores de F_i e F_f são calculados para as configurações nas quais o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Se consideramos a situação onde os parâmetros externos do sistema são modificados durante um processo irreversível, o trabalho W passará a depender da configuração microscópica inicial do sistema e do reservatório, e na média teremos

$$\overline{W} \geq \Delta F, \quad (5.2)$$

onde $\overline{W}$ é calculado após repetirmos várias vezes o mesmo processo e determinarmos o valor de W ao final de cada repetição. Vale ressaltar que ao final do processo irreversível o sistema pode estar em um estado de não-equilíbrio, contudo, usamos tal estado para determinar o valor do trabalho, W . O valor $\overline{\Sigma} = (\overline{W} - \Delta F)/k_B T$ caracteriza o aumento médio da entropia do sistema durante o processo irreversível.

Em 1997, Jarzynski apresentou uma equação, em forma de igualdade, envolvendo as mesmas quantidades que aparecem na Equação 5.2 (W e ΔF) [62]. A equação de Jarzynski pode ser aplicada para o processo irreversível descrito anteriormente. Nesse caso, tal equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$e^{-\frac{\overline{W}}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}, \quad (5.3)$$

onde T representa a temperatura do reservatório térmico. Na Equação 5.3, o valor de W pode ser calculado mesmo quando o sistema não termina em um estado de equilíbrio, mas para calcularmos o valor de ΔF , usamos estados nos quais o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, a Equação 5.3 relaciona a energia livre de Helmholtz, para dois estados de equilíbrio termodinâmico, com uma quantidade que depende do trabalho realizado durante um processo que parte de um estado de equilíbrio, mas que pode ter os demais estados (incluindo o final) fora do equilíbrio termodinâmico.

Sagawa e Ueda perceberam que a equação de Jarzynski não podia ser aplicada para processos com feedback (processos nos quais medimos o estado do sistema e baseado no resultado, realizamos uma operação sobre o estado do sistema). Por conta disso, eles generalizaram a equação de Jarzynski para sistemas clássicos. A nova equação, apresentada por Sagawa e Ueda, trazia um novo termo relacionado à entropia do sistema. Esse novo termo foi chamado de “QC-informação mútua” (o símbolo QC significa quântica-clássica) [9]. Logo em seguida, Morikuni e Tasaki apresentaram a versão quântica da equação de Jarzynski-Sagawa-Ueda. Nessa versão quântica, no lugar do termo referente a QC-informação mútua, temos a informação mútua sem a média ($I_{k,l}$), a qual pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I_{k,l} = \ln \left[\frac{p(k,l)}{p(k)p(l)} \right], \quad (5.4)$$

onde $p(l)$ representa a probabilidade de fazermos uma medida no estado do sistema, após a realização de um determinado processo, e obtermos um resultado l . Enquanto isso, $p(k)$ representa a probabilidade de implementarmos, após a medida que deu um resultado l , o processo de feedback que está associado com um resultado k . Se tivermos $k \neq l$, cometemos um erro ao implementar o processo de feedback, já que deveríamos ter aplicado o processo de feedback associado ao resultado l . A versão quântica da equação de Jarzynski-Sagawa-Ueda pode ser escrita da seguinte forma [14]:

$$\overline{\exp \left[- \left(\frac{W - \Delta F_k}{k_B T} \right) - I_{k,l} \right]} = 1, \quad (5.5)$$

Na equação anterior, para calcular o valor de $\Delta F_k = F_k - F_i$ usamos que $F_i = -k_B T \ln(Z_i)$ e $F_k = -k_B T \ln(Z_k)$, onde Z_i e Z_k são as funções de partição do sistema calculadas quando este está em um estado de equilíbrio. Nesse caso, essas funções são dadas por:

$$Z_i = \text{traço} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}_i}{k_B T}} \right), \quad (5.6)$$

$$Z_k = \text{traço} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}_k}{k_B T}} \right), \quad (5.7)$$

onde o símbolo $\mathcal{H}_i$ representa o hamiltoniano inicial do sistema, antes de qualquer operação ser realizada e quando o sistema estava em equilíbrio com o reservatório térmico à temperatura T , já o símbolo $\mathcal{H}_k$ representa o hamiltoniano do sistema após a realização do processo de feedback. Vale ressaltar que para calcular F_k , devemos esperar o sistema ficar, novamente, em equilíbrio com o reservatório térmico.

Podemos usar a Equação 5.5 e a inequação de Jensen para funções convexas para determinar um limite inferior para o valor médio da entropia produzida no processo fora do equilíbrio [15], este limite é dado por:

$$\bar{\Sigma} = \frac{\overline{W - \Delta F_k}}{k_B T} \geq -\overline{I_{k,l}}. \quad (5.8)$$

Na ausência do processo de feedback, a Equação 5.8 será igual à inequação de Clausius, $\bar{\Sigma} \geq 0$. Dessa forma, a Equação 5.8 é uma generalização da segunda lei da Termodinâmica para processos envolvendo um mecanismo de feedback. A partir da Equação 5.8, vemos que um mecanismo de feedback, como o demônio de Maxwell, pode ser utilizado para reduzir a produção média de entropia além do limite tradicional imposto pela segunda lei da Termodinâmica.

A Proposta

Nessa proposta, vamos utilizar um sistema quântico que será rotulado pela letra $\mathcal{S}$. Inicialmente, esse sistema está em equilíbrio termodinâmico com um reservatório térmico que possui uma temperatura T . Nessas condições, o estado do sistema $\mathcal{S}$ pode ser descrito pela seguinte matriz densidade:

$$\rho_i^{eq} = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}_i}{k_B T}}}{Z_i}, \quad (5.9)$$

onde o símbolo $\mathcal{H}_i$ representa o hamiltoniano inicial do sistema $\mathcal{S}$ e Z_i é a função de partição apresentada na Equação 5.6. Vamos aplicar, durante um intervalo de tempo τ_1 , uma operação unitária dependente do tempo (rotulada pela letra $\mathcal{U}$) para que o sistema $\mathcal{S}$ deixe seu estado de equilíbrio. Ao fazermos isso, o hamiltoniano do sistema $\mathcal{S}$ é alterado rapidamente, e passa a ser descrito por $\mathcal{H}_{\tau_1}$. Para implementar a operação $\mathcal{U}$, na média, uma certa quantidade de trabalho deve ser realizada no sistema $\mathcal{S}$. Como desejamos implementar um processo que tire o sistema do equilíbrio, na média, uma certa quantidade de entropia ($\bar{\Sigma}$) é produzida durante esse processo. Nosso objetivo é utilizar um demônio de Maxwell, para obter informação sobre o estado do sistema $\mathcal{S}$, após a operação $\mathcal{U}$, e reduzir a produção média de entropia.

O demônio de Maxwell será representado por um sistema quântico que irá interagir com o sistema $\mathcal{S}$. Na Figura 38 está ilustrado um esquema do processo que será realizado, incluindo o processo de feedback. Após a implementação da operação unitária $\mathcal{U}$, o demônio irá obter informação sobre o estado do sistema $\mathcal{S}$ por meio de uma medida projetiva, a qual possui o seguinte conjunto de projetores $\{M_l\}$. Após fazer essa medida, o demônio irá obter um resultado l com probabilidade $p(l) = \text{traço}[M_l \mathcal{U} \rho_i^{eq} \mathcal{U}^\dagger]$. Baseado no resultado dessa medida, uma evolução controlada é aplicada no estado do sistema $\mathcal{S}$. Essa evolução, que será descrita por $\mathcal{F}_k$, poderá levar o hamiltoniano do sistema $\mathcal{S}$ de $\mathcal{H}_{\tau_1}$ para $\mathcal{H}_{\tau_2}$, durante um tempo $\tau_2 - \tau_1$. Note que a operação $\mathcal{F}_k$ deve ser unitária e satisfazer a seguinte condição: $\mathcal{F}_k(\mathbb{I}) = \mathbb{I}$, onde $\mathbb{I}$ representa a matriz identidade. Além disso, se tivermos $k \neq l$ significa que aplicamos a operação controlada errada, já que deveríamos ter aplicado a operação $\mathcal{F}_l$ e não a operação $\mathcal{F}_k$. Considerar esse erro é importante, já que tais erros estarão presentes em um experimento. Após a operação $\mathcal{F}_k$ ser implementada, podemos (na média) reduzir a entropia produzida durante a implementação da operação unitária $\mathcal{U}$. Quanto maior for a redução no valor de $\bar{\Sigma}$, mais eficiente será o demônio de Maxwell.

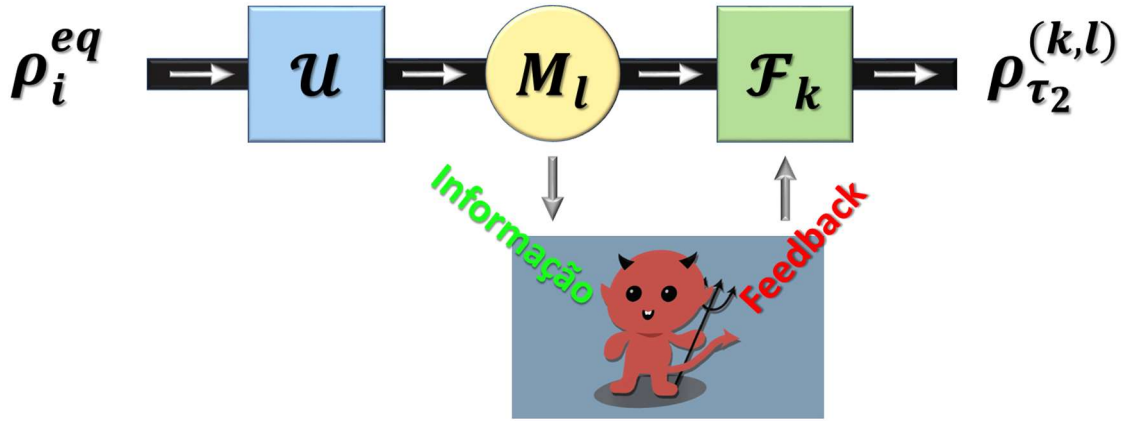


Figura 38 - Esquema do demônio de Maxwell quântico. O sistema $\mathcal{S}$ começa no estado ρ_i^{eq} e sofre uma evolução unitária $\mathcal{U}$ que o tira do estado de equilíbrio. O demônio realiza uma medida projetiva, $\{M_l\}$, e baseado no resultado dessa medida um processo de feedback $\mathcal{F}_k$ é implementado no estado do sistema $\mathcal{S}$.

Aumentado a Eficiência do Demônio de Maxwell

Podemos utilizar a Equação 5.8 para determinar a quantidade de entropia produzida, na média, durante a implementação do processo ilustrado na Figura 38. Como a Equação 5.8 não envolve as operações $\mathcal{F}_k$, se usarmos apenas esta equação, não vamos conseguir determinar o conjunto de operações $\mathcal{F}_k$ que aumenta a eficiência do demônio de Maxwell. Sendo assim, para conseguirmos projetar um demônio de Maxwell eficiente, devemos primeiro expressar a produção média de entropia em termos de quantidades que envolvam as operações $\mathcal{F}_k$.

Para obtermos a equação que poderá ser utilizada para aumentar a eficiência do demônio de Maxwell, vamos partir da equação

$$\bar{\Sigma} = \beta \overline{(W - \Delta F)}, \quad (5.10)$$

com $\beta = (k_B T)^{-1}$. Em seguida, vamos usar que o trabalho médio pode ser descrito por [15]:

$$\bar{W} = \sum_{k,l} p(k,l) U_{in}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) - U_{in}(\rho_i^{eq}). \quad (5.11)$$

Na equação anterior, $\rho_{\tau_2}^{(k,l)}$ é a matriz densidade do sistema $\mathcal{S}$ ao final do processo ilustrado na Figura 38. Além disso, temos que $U_{in}(\rho) = \text{traço}[\mathcal{H}\rho]$, onde $\mathcal{H}$ representa o hamiltoniano do

sistema que está no estado ρ . Substituindo o valor de $\overline{W}$ (Equação 5.11) na Equação 5.10, obtemos o seguinte resultado:

$$\overline{\Sigma} = \beta \left[\sum_{k,l} p(k,l) U_{in}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) - U(\rho_i^{eq}) - (F_k - F_i) \right]. \quad (5.12)$$

Para prosseguir, vamos utilizar que a entropia relativa, entre um estado ρ e um estado de equilíbrio ρ^{eq} , pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbb{S}(\rho \parallel \rho^{eq}) = \beta [U_{in}(\rho) - F] - \mathbb{S}(\rho), \quad (5.13)$$

onde $\mathbb{S}(\rho)$ é a entropia de von Neumann e F é a energia livre de Helmholtz do sistema que está no estado de equilíbrio ρ^{eq} .

Demonstração da Equação 5.13

Conforme apresentado no Capítulo 3, a entropia relativa entre um estado ρ e um estado de equilíbrio ρ^{eq} é dada por:

$$\mathbb{S}(\rho \parallel \rho^{eq}) = \text{traço}\{\rho[\ln(\rho) - \ln(\rho^{eq})]\}. \quad (5.14)$$

Para demonstrar a Equação 5.13, vamos levar em conta que um sistema em equilíbrio com um reservatório térmico à temperatura T e que pode ser descrito pelo hamiltoniano $\mathcal{H}$, estará no estado $\rho^{eq} = e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$, onde Z é a função de partição desse sistema. Substituindo o valor de ρ^{eq} na Equação 5.14, conseguimos demonstrar a Equação 5.13,

$$\begin{aligned} \mathbb{S}(\rho \parallel \rho^{eq}) &= \text{traço}[\rho \ln(\rho)] - \text{traço}\left[\rho \ln\left(\frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}\right)\right] \\ &= \beta\{\text{traço}[\rho\mathcal{H}]\} - \ln(Z) + \text{traço}[\rho \ln(\rho)] \\ &= \beta[U_{in}(\rho) - F] - \mathbb{S}(\rho). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Podemos utilizar a Equação 5.13 para expressar o valor de $U_{in}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)})$ e $U_{in}(\rho_i^{eq})$ em função de quantidades entrópicas e da energia livre de Helmholtz,

$$U_{in}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) = \frac{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) + \mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})}{\beta} + F_k, \quad (5.16)$$

$$U_{in}(\rho_i^{eq}) = \frac{\mathbb{S}(\rho_i^{eq})}{\beta} + F_i. \quad (5.17)$$

Na Equação 5.16, o símbolo $\rho_{\tau_2}^{(k,eq)}$ representa a matriz densidade do sistema $\mathcal{S}$ após o processo de feedback ser implementado e o sistema entrar em equilíbrio com o reservatório térmico. Substituindo o valor de $U_{in}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)})$ e $U_{in}(\rho_i^{eq})$ na Equação 5.12, encontramos a seguinte equação:

$$\bar{\Sigma} = -\mathbb{S}(\rho_i^{eq}) + \sum_{k,l} p(k,l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) + \sum_{k,l} p(k,l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)}). \quad (5.18)$$

Em seguida, adicionamos e subtraímos o termo $\sum_l p(l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_1}^{(l)})$ na Equação 5.18, onde $\rho_{\tau_1}^{(l)}$ representa o estado do sistema $\mathcal{S}$ após a medida projetiva ser realizada e o demônio obter um resultado l . Ao fazer isso, obtemos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma} = & -\mathbb{S}(\rho_i^{eq}) + \sum_l p(l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_1}^{(l)}) + \sum_{k,l} p(k,l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)}) \\ & + \sum_{k,l} p(k,l) [\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) - \mathbb{S}(\rho_{\tau_1}^{(l)})]. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Por fim, podemos reescrever a Equação 5.19 da seguinte forma:

$$\bar{\Sigma} = -J_{gain} + \overline{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})} + \overline{\Delta \mathbb{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}}. \quad (5.20)$$

Na equação anterior, o termo $J_{gain} = \mathbb{S}(\rho_i^{eq}) - \sum_l p(l) \mathbb{S}(\rho_{\tau_1}^{(l)})$ é conhecido como ganho de informação (em inglês “information gain”) [63]. Este termo quantifica a informação média que o demônio de Maxwell ganha após a medida projetiva, com um conjunto de projetores $\{M_l\}$, ser realizada no estado do sistema $\mathcal{S}$ [64] e [65]. Para medidas projetivas, temos que $J_{gain} \geq 0$.

Nesse caso, o ganho de informação também pode ser interpretado como a quantidade de perturbação causada no sistema quântico devido ao processo de medida [66]. Enquanto isso, a entropia relativa, $\overline{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})}$, expressa a divergência média de informação entre o estado resultante do processo de feedback, $\rho_{\tau_2}^{(k,l)}$, e o estado de equilíbrio $\rho_{\tau_2}^{(k,eq)}$. Por fim, o último termo da Equação 5.20, $\overline{\Delta\mathbb{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}} = \sum_{k,l} p(k,l) [\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)}) - \mathbb{S}(\rho_{\tau_1}^{(l)})]$, representa a variação média da entropia de von Neumann causada pela operação $\mathcal{F}_k$.

A produção média de entropia, $\bar{\Sigma}$, será negativa se tivermos

$$\mathcal{I}_{gain} > \overline{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})} + \overline{\Delta\mathbb{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}}. \quad (5.21)$$

A Equação 5.21 estabelece uma condição necessária e suficiente para projetarmos um demônio de Maxwell. A partir dessa equação também podemos concluir que $\bar{\Sigma} \geq -\mathcal{I}_{gain}$. Se considerarmos um processo de feedback unitário, teremos $\overline{\Delta\mathbb{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}} = 0$. Nesse caso, como o estado após a medida projetiva é puro, teremos que $\overline{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})} > 0$. No entanto, podemos projetar um processo de feedback não-unitário para cancelar o termo $\overline{\mathbb{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})}$, mas ao fazermos isso, veremos que $\overline{\Delta\mathbb{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}} \neq 0$. Dessa forma, para aumentar a eficiência do demônio de Maxwell, usamos as equações 5.20 e 5.21 para determinar o processo de feedback (fácil de ser implementado experimentalmente) que resulta no menor valor possível para $\bar{\Sigma}$.

5.1.2 O Experimento

Para implementarmos o demônio de Maxwell quântico, via RMN, utilizamos uma amostra contendo moléculas de Clorofórmio, diluída em 99% de Acetona deuterada. Essa amostra é enriquecida para ter 99% das moléculas de Clorofórmio com Carbono-13. O spin nuclear do Carbono (presente na molécula de Clorofórmio) será o sistema $\mathcal{S}$. Enquanto isso, o spin nuclear do Hidrogênio (presente na molécula de Clorofórmio) irá representar a memória do demônio de Maxwell. Inicialmente, implementamos o algoritmo para construir o estado pseudo-puro $|00\rangle$ (ver Capítulo 3). Em seguida, implementamos no estado do spin nuclear do Carbono, o

qual representa o segundo q-bit, uma rotação por um ângulo Θ (em torno do eixo y) e um gradiente de campo magnético para preparar o seguinte estado inicial: $|0\rangle\langle 0|\rho_i^{eq}$. O valor do ângulo Θ e os estados iniciais (ρ_i^{eq}) que foram utilizados em nosso trabalho estão listados na tabela 4. No início do nosso algoritmo, Figura 39, o sistema $\mathcal{S}$ estará no estado ρ_i^{eq} e será descrito pelo hamiltoniano $\mathcal{H}_i = \hbar\varpi_i\sigma_z/2$, com $\varpi_i/2\pi = 2 \text{ kHz}$. O estado fundamental e o estado excitado do hamiltoniano $\mathcal{H}_i$ serão rotulados, respectivamente, por $|0\rangle_c$ e $|1\rangle_c$.

A operação unitária $\mathcal{U}$ (presente na Figura 39) será implementada por meio de um pulso de radiofrequência. Ao implementarmos a operação $\mathcal{U}$ no estado do sistema $\mathcal{S}$, o hamiltoniano desse sistema irá mudar rapidamente de $\mathcal{H}_i$ para $\mathcal{H}_{\tau_1} = \hbar\varpi_{\tau_1}\sigma_x/2$, com $\varpi_{\tau_1}/2\pi = 3 \text{ kHz}$. A mudança no hamiltoniano do sistema deve ser rápida o suficiente para que o sistema $\mathcal{S}$ permaneça no estado ρ_i^{eq} . Ao fazermos isso, o estado do sistema $\mathcal{S}$ será levado rapidamente para um estado fora do equilíbrio. Note que este estado poderá possuir coerências se for descrito em uma base na qual o hamiltoniano $\mathcal{H}_{\tau_1}$ é diagonal.

Θ	$\rho_i^{eq}(1,1)$	$\rho_i^{eq}(2,2)$	$k_B T \text{ (peV)}$
$23^\circ \pm 1^\circ$	$0,96 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,2$
$33^\circ \pm 1^\circ$	$0,92 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,2$
$41^\circ \pm 1^\circ$	$0,88 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,2$
$47^\circ \pm 1^\circ$	$0,84 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,2$
$52^\circ \pm 1^\circ$	$0,81 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,3$
$59^\circ \pm 1^\circ$	$0,76 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$7,0 \pm 0,3$
$63^\circ \pm 1^\circ$	$0,73 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$8,6 \pm 0,4$
$68^\circ \pm 1^\circ$	$0,69 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$10,7 \pm 0,6$
$73^\circ \pm 1^\circ$	$0,65 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$13,8 \pm 1,0$

Tabela 4 - Valores das populações dos estados iniciais utilizados nesse trabalho. Na tabela, estão listados os valores de Θ utilizados para produzir um estado com uma população do estado fundamental igual a $\rho_i^{eq}(1,1)$, e com a população do estado excitado igual a $\rho_i^{eq}(2,2)$. Podemos mostrar que $\Theta = 2\arccos\left(\sqrt{\rho_i^{eq}(1,1)}\right)$. A partir do estado inicial ρ_i^{eq} e do hamiltoniano do sistema $\mathcal{S}$, podemos determinar o valor de $k_B T$ utilizando a Equação 5.9.

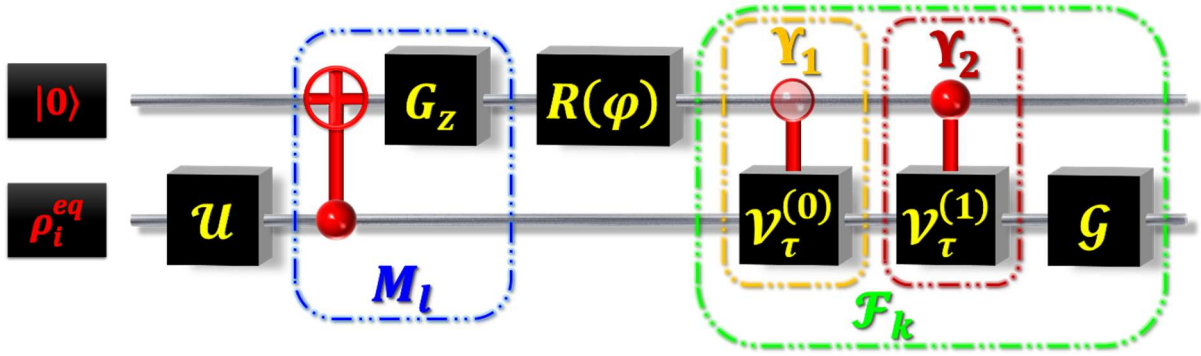


Figura 39 - Circuito quântico utilizado para implementar o demônio de Maxwell quântico em um sistema de dois q-bits. O primeiro q-bit será utilizado como a memória do demônio e o segundo q-bit será o sistema $\mathcal{S}$. Ao aplicar a porta $\mathcal{U}$ o sistema deixa o estado de equilíbrio. Em seguida, o demônio adquire informação sobre o estado do sistema quando a medida com projetores $\{M_l\}$ é realizada. Após isso, implementando uma rotação $R(\varphi)$, um erro pode ser acrescentado no resultado armazenado na memória do demônio. Por fim, utilizando a informação armazenada na memória do demônio, um processo de feedback $\mathcal{F}_k$ é implementado para retificar a produção média de entropia.

Após a operação $\mathcal{U}$ ser implementada, o demônio adquire informação sobre o estado do sistema $\mathcal{S}$ quando uma porta $CNOT$, controlada pelo estado do sistema $\mathcal{S}$, é aplicada (Figura 39). Em seguida, uma medida projetiva não seletiva é realizada no estado da memória do demônio. Esta medida é realizada ao implementarmos um gradiente de campo magnético G_z na amostra, e cancelarmos os efeitos que esse gradiente pode causar no estado do sistema $\mathcal{S}$. Essas duas portas quânticas ($CNOT$ e G_z) compõem a medida projetiva não seletiva com projetores $\{M_l\}$. Após realizarmos a medida, o estado do sistema $\mathcal{S}$ e o estado da memória do demônio estarão correlacionados. O estado global do sistema, após a medida, será dado por:

$$|0\rangle\langle 0|M_0\mathcal{U}\rho_i^{eq}\mathcal{U}^\dagger M_0 + |1\rangle\langle 1|M_1\mathcal{U}\rho_i^{eq}\mathcal{U}^\dagger M_1, \quad (5.22)$$

onde M_0 e M_1 são os projetores nos autoestados de $\mathcal{H}_{\tau_1}$. Experimentalmente, descobrimos que a probabilidade de encontrarmos o sistema $\mathcal{S}$ em um determinado autoestados $|E_l\rangle$, do hamiltoniano $\mathcal{H}_{\tau_1}$, é de $p(l) = 50,0 \pm 0,4 \%$, onde $l = \{0; 1\}$. Para verificarmos se a medida está sendo realizada corretamente, utilizamos a técnica de tomografia de processo quântico [40]. Ao fazer isso, vimos que o processo de medida implementado está próximo do processo ideal. O resultado dessa tomografia de processo quântico está ilustrado na Figura 40.

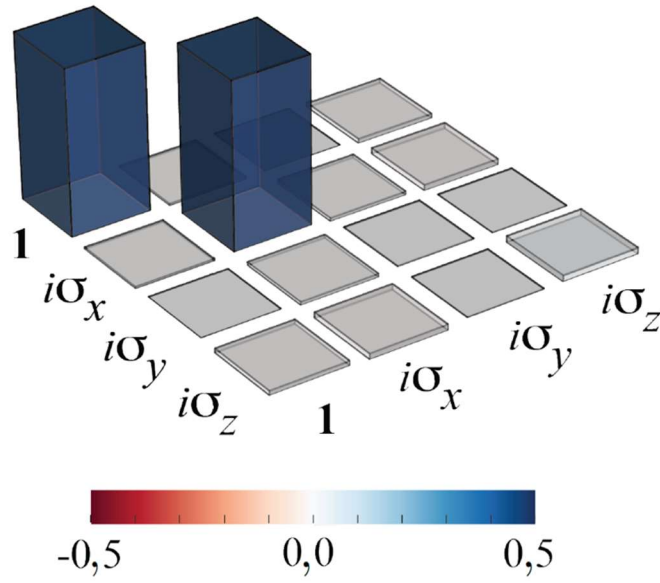


Figura 40 - Resultado da tomografia de processo quântico. Na figura está ilustrado a matriz de Choi-Jamiołkowski, $\mathcal{X}$ (com elementos $\mathcal{X}_{s,j}$) que caracteriza o processo de medida não seletiva, $\{M_l\}$, que foi realizado no estado do sistema $\mathcal{S}$. Esta medida é representada pelo mapa, $M(\rho) = \sum_{s,j} \mathcal{X}_{s,j} \Xi_s \rho \Xi_j^\dagger$, onde $\Xi = (\mathbb{I}, i\sigma_x, i\sigma_y, i\sigma_z)$. O processo ideal é dado pelo seguinte mapa: $M^{id}(\rho) = (\rho + \sigma_x \rho \sigma_x)/2$. As componentes imaginárias dos elementos $\mathcal{X}_{s,j}$ são, aproximadamente, nulas.

Para verificarmos se nosso processo de feedback é robusto a erros, introduzimos, no algoritmo apresentado na Figura 39, uma rotação de um ângulo φ - em torno do eixo x - no estado da memória do demônio. Esta rotação, faz com que o demônio, com uma probabilidade de $p(k|l) = p_{erro} = \sin^2(\varphi/2)$, implemente o processo de feedback errado. Na Figura 41 está representada graficamente a distância de traço [40], entre o processo ideal e o processo implementado, em função da probabilidade p_{erro} .

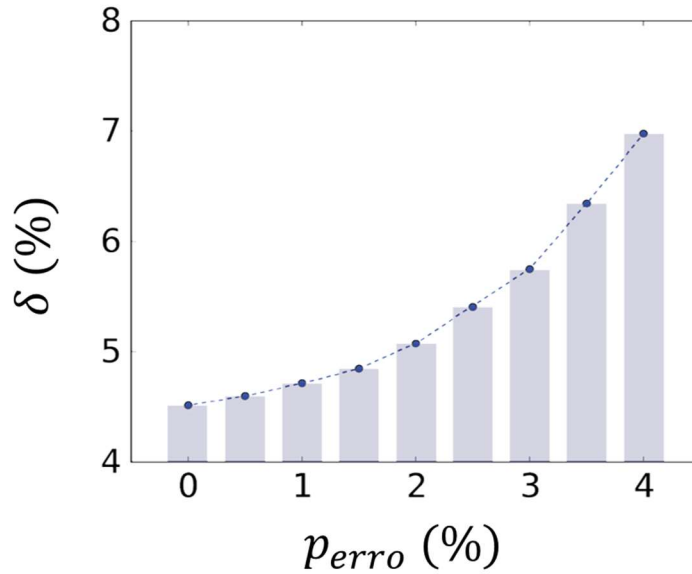


Figura 41 - Erro ao implementar o demônio de Maxwell quântico. Para quantificar os erros experimentais ao implementar o demônio de Maxwell quântico, utilizamos o método da tomografia de processo quântico. Como resultado da tomografia de processo, obtemos as matrizes $\mathcal{X}_{\text{exp}}$ (referente ao processo ilustrado na Figura 39) para diferentes valores de R_φ . Utilizamos tais matrizes para determinar a distância de traço entre a operação ideal (caracterizada pela matriz χ_{id}) e operação implementada, $\delta = \text{traço}|\chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{id}}|/2$. No eixo x do gráfico está representada a probabilidade de implementarmos o processo de feedback errado, $p_{\text{erro}} = \text{sen}^2(\varphi/2)$. Quando $p_{\text{erro}} = 0$, temos um erro residual ($\delta \approx 4,5\%$) na implementação de nosso protocolo.

Após o demônio obter a informação sobre o estado do sistema $\mathcal{S}$, uma operação controlada pelo estado da memória do demônio é aplicada no estado do sistema $\mathcal{S}$. O objetivo dessa operação é retificar a produção média de entropia causada pela implementação da porta $\mathcal{U}$. Essa operação controlada é implementada ao aplicarmos as duas portas controladas, Y_1 e Y_2 , que estão ilustradas na Figura 39. Portanto, temos que a operação controlada é dada por:

$$Y_2 Y_1 = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|\mathcal{V}_\tau^{(0)} + |\phi_1\rangle\langle\phi_1|\mathcal{V}_\tau^{(1)}, \quad (5.23)$$

com os estados de controle dados por: $|\phi_0\rangle = \cos(\varphi/2)|0\rangle - i \text{sen}(\varphi/2)|1\rangle$ e $|\phi_1\rangle$ sendo o complemento ortogonal de $|\phi_0\rangle$. Além disso, as operações que são aplicadas no estado do sistema $\mathcal{S}$ são dadas pelas seguintes matrizes: $\mathcal{V}_\tau^{(0)} = e^{-\frac{i\pi\sigma_y}{4}} e^{-i\gamma\sigma_x}$ e $\mathcal{V}_\tau^{(1)} = \mathcal{V}_\tau^{(0)}\sigma_x$, com $\gamma =$

$2\arccos\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega\tau_1}{k_B T}}\right)$. Por fim, para implementarmos as operações controladas $\{\mathcal{F}_k\}$, que foram descritas na seção anterior, devemos aplicar uma operação $\mathcal{G}$ no estado do sistema $\mathcal{S}$ (ver Figura 39). A operação $\mathcal{G}$ é composta por duas rotações e um gradiente de campo magnético. Na Figura 42 está representado o circuito quântico (otimizado) utilizado em nosso aparato experimental, para implementar o circuito da Figura 39.

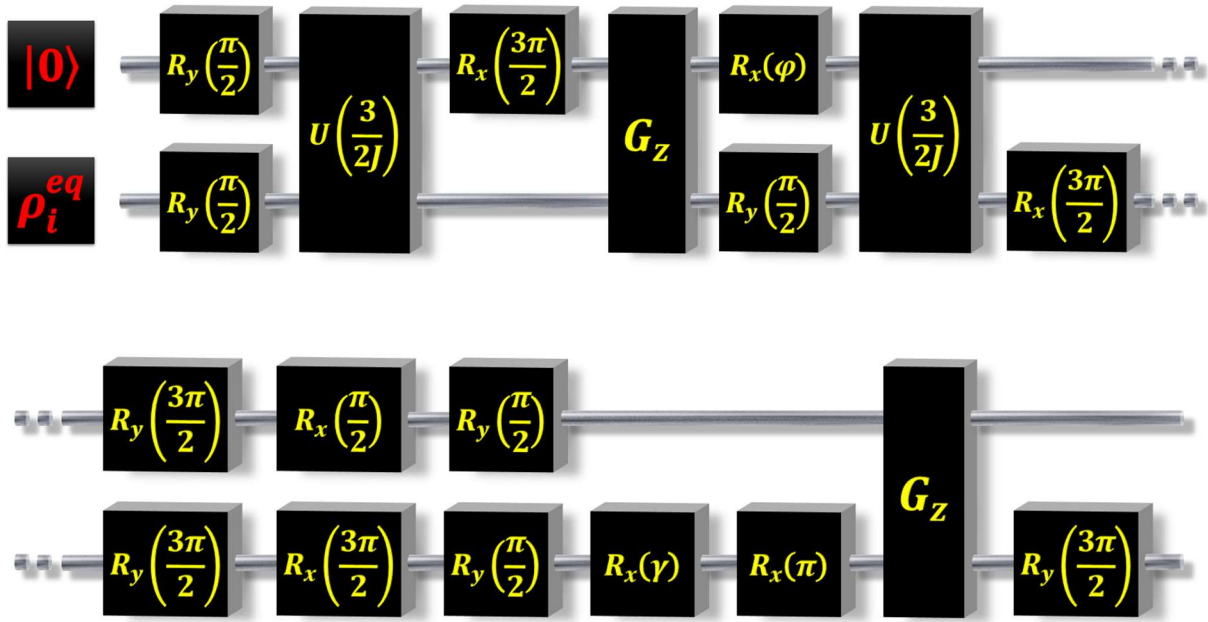


Figura 42 - Sequência de pulsos, evoluções livres e gradientes de campo magnético que foi utilizada no equipamento de RMN para implementar o demônio de Maxwell quântico. Esta sequência foi otimizada para aumentar a precisão experimental. Na figura, o símbolo J representa a intensidade do acoplamento escalar entre o Carbono e o Hidrogênio ($J = 215 \text{ Hz}$).

5.1.3 Resultados

Para determinar, experimentalmente, as quantidades entrópicas que aparecem na Equação 5.20 e a informação mútua (Equação 5.4), utilizamos o método da tomografia de estado quântico para determinar o estado do sistema $\mathcal{S}$ e da memória do demônio após a implementação de cada operação apresentada na Figura 39. Podemos ver na Figura 43 que o valor da entropia média produzida durante a realização de nosso protocolo é negativo, $\bar{\Sigma} < 0$. Isto mostra que conseguimos implantar um demônio de Maxwell, em um sistema quântico, para diferentes valores de temperatura. Ainda na Figura 43, quando a probabilidade de implementar o feedback

errado aumenta, vemos que o valor de $\bar{\Sigma}$ também aumenta, logo, a eficiência do demônio é reduzida.

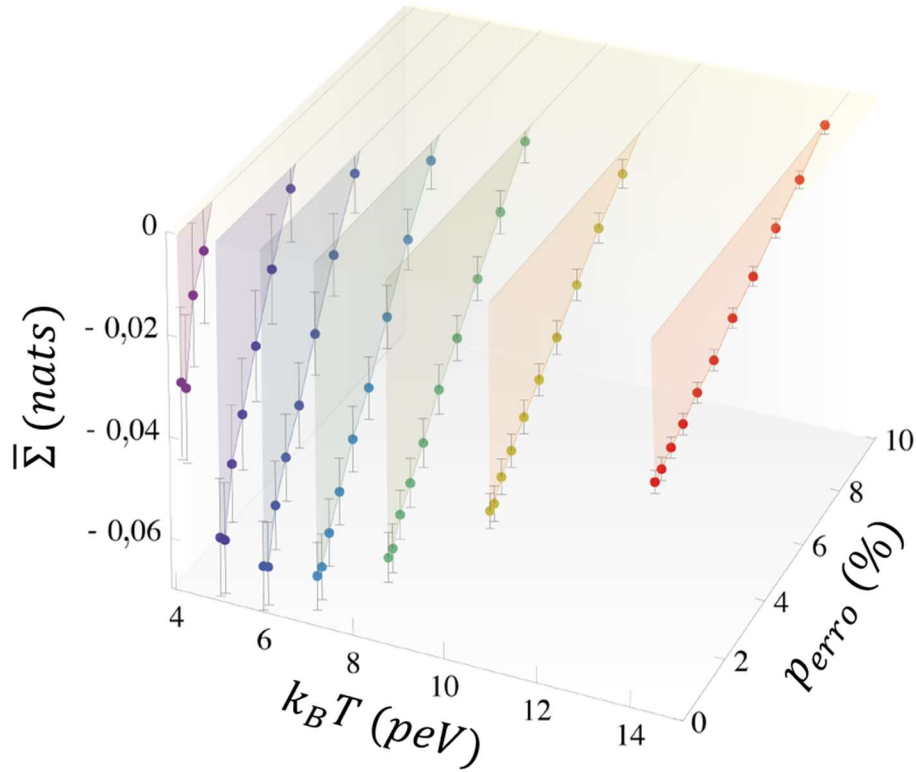


Figura 43 - Valor da produção média de entropia em função da temperatura do estado térmico inicial do sistema $\mathcal{S}$ e da probabilidade do processo de feedback errado ser implementado (p_{erro}). Para estimar as barras de erros, utilizamos os dados das tomografias de processo e propagamos o erro usando um algoritmo de Monte Carlo.

Nas Figuras 44 e 45, podemos ver que tanto o limite derivado da Equação 5.20, $\bar{\Sigma} \geq -J_{gain}$, como o limite apresentado na Equação 5.8, $\bar{\Sigma} \geq -\overline{I_{k,l}}$, não são alcançados. Embora haja um erro residual de 4,5% na implementação de nosso demônio de Maxwell (Figura 41), o valor da informação mútua, determinado experimentalmente (Figura 44), está próximo de seu limite teórico, $\overline{I_{k,l}} = \sum_l p(l) \ln[p(l)] = \ln(2) \text{ nats}$. Conforme mencionado anteriormente, o ganho de informação, J_{gain} , está relacionado com a forma como o sistema se correlaciona com a memória do demônio durante o processo de medida. Dessa forma, o ganho de informação não pode depender da probabilidade do demônio implementar o processo de feedback errado. Em nosso trabalho, verificamos (experimentalmente) que o ganho de informação realmente exibe tal comportamento (Figura 45).

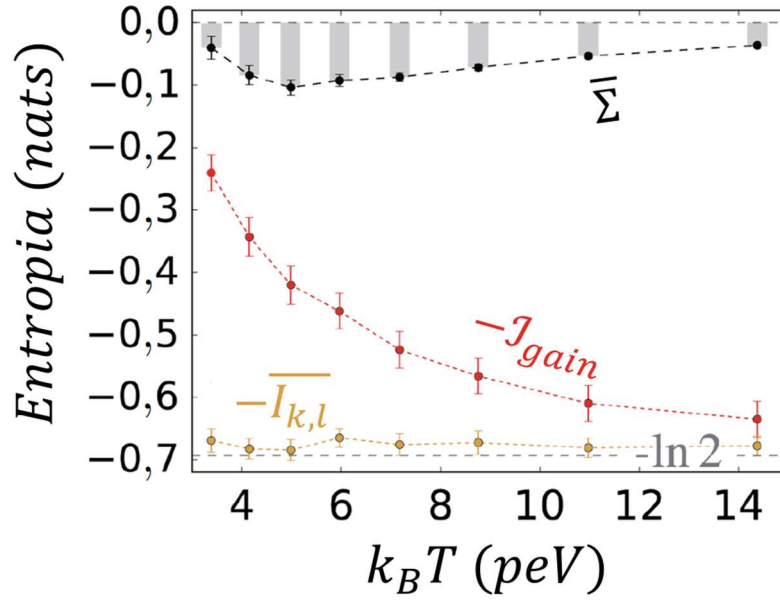


Figura 44 - Valor das quantidades entrópicas $\bar{\Sigma}$, $\overline{I_{k,l}}$ e $\mathcal{J}_{gain}$, determinado experimentalmente, em função da temperatura do estado inicial do sistema $\mathcal{S}$. Este gráfico foi obtido quando fizemos $p_{erro} = 0$.

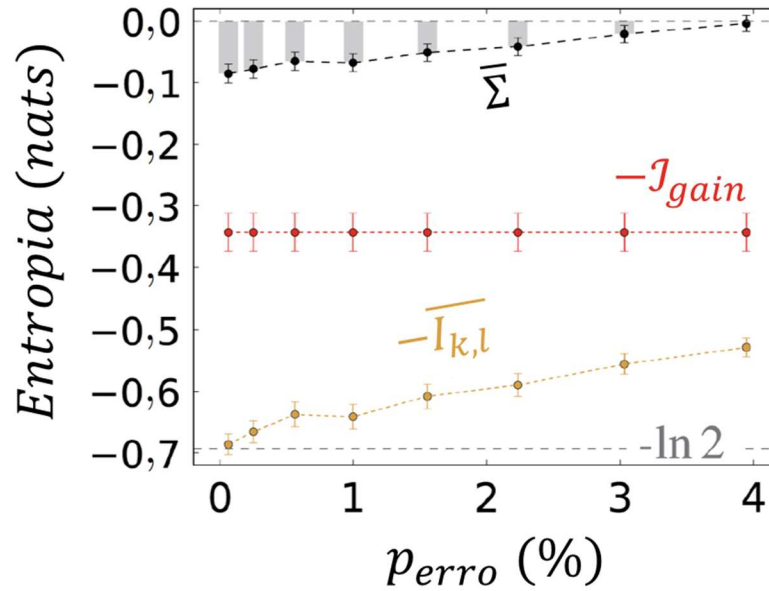


Figura 45 - Valor das quantidades entrópicas $\bar{\Sigma}$, $\overline{I_{k,l}}$ e $\mathcal{J}_{gain}$, determinado experimentalmente, em função da probabilidade do processo de feedback errado ser implementado, p_{erro} . Os dados apresentados no gráfico foram obtidos ao fixarmos $k_B T = 4,2 \pm 0,2$ peV.

Nesse trabalho, o k -ésimo processo de feedback foi escolhido para que após a aplicação de $\mathcal{F}_k$, o sistema $\mathcal{S}$ seja levado ao estado de equilíbrio $\rho_{\tau_2}^{(k,eq)}$, independente do estado $\rho_{\tau_1}^{(l)}$ que o sistema estava anteriormente. Utilizando tal processo de feedback, a entropia relativa média (Equação 5.20) será nula. Quando a probabilidade de implementar o feedback errado é nula ($p_{erro} = 0$), Figura 46, podemos ver que nosso resultado experimental está de acordo com a previsão teórica sobre o comportamento da entropia relativa média. Conforme mencionado anteriormente, quando a entropia relativa média for nula, a variação média da entropia $\overline{(\Delta \mathcal{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)})}$ não poderá ser nula. Dessa forma, os resultados experimentais ilustrados nas Figuras 46 e 47 reforçam a nossa previsão teórica. Por fim, podemos ver na Figura 47 que um aumento na probabilidade de implementar o feedback errado, fazendo com que o sistema $\mathcal{S}$ não termine no estado de equilíbrio $\rho_{\tau_2}^{(k,eq)}$, acarreta em um aumento no valor da entropia relativa média.

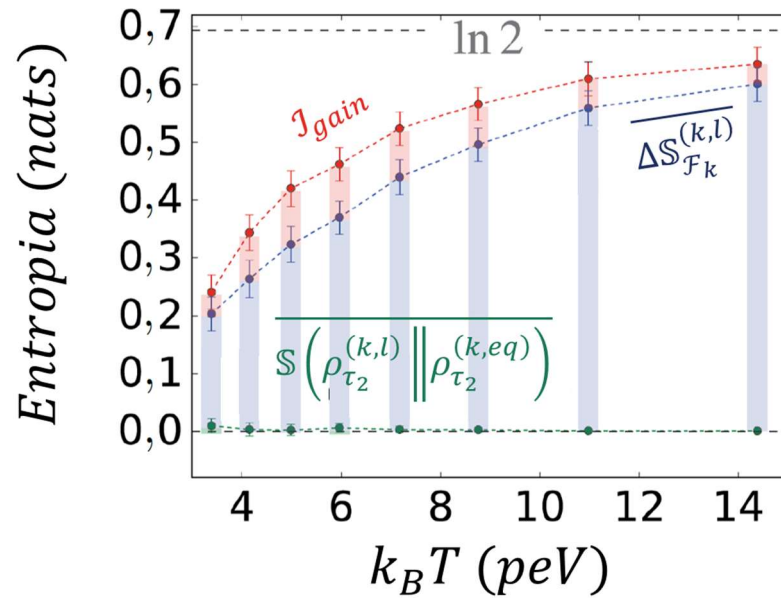


Figura 46 - Valor das quantidades entrópicas J_{gain} , $\overline{\Delta \mathcal{S}_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}}$ e $\mathcal{S}(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})$, determinado experimentalmente, em função da temperatura do estado inicial do sistema $\mathcal{S}$. Este gráfico foi obtido quando fizemos $p_{erro} = 0$.

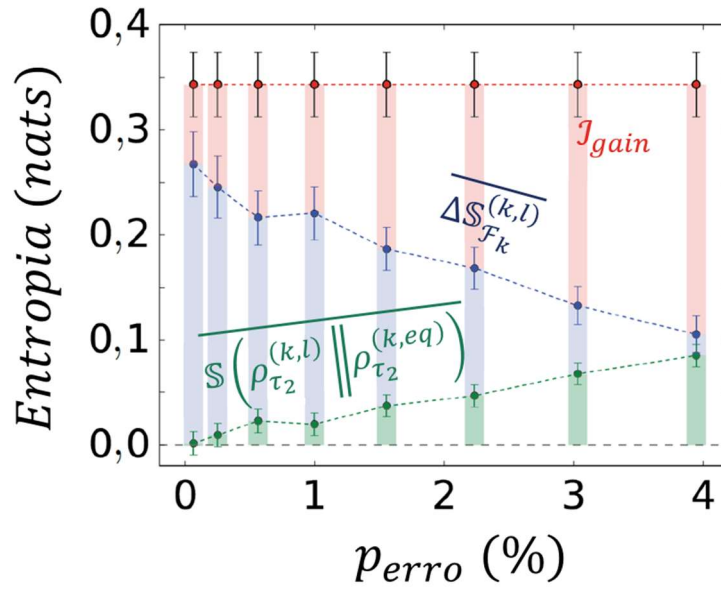


Figura 47 - Valor das quantidades entrópicas J_{gain} , $\Delta S_{\mathcal{F}_k}^{(k,l)}$ e $S(\rho_{\tau_2}^{(k,l)} \parallel \rho_{\tau_2}^{(k,eq)})$, determinado experimentalmente, em função da probabilidade do processo de feedback errado ser implementado, p_{erro} . Os dados apresentados no gráfico foram obtidos ao fixarmos $k_B T = 4,2 \pm 0,2 \text{ peV}$.

5.1.4 Conclusão

Nesse trabalho utilizamos conceitos da mecânica estática de não equilíbrio para estudar um demônio de Maxwell quântico. A partir de resultados conhecidos na literatura, os quais generalizam as leis da Termodinâmica para processos com feedback, conseguimos derivar uma equação que pode ser utilizada para aumentar a eficiência do demônio. Utilizando a técnica de RMN e dois q-bits, providos por uma amostra contendo moléculas de Clorofórmio, conseguimos implementar um demônio de Maxwell quântico. Com o auxílio do método de tomografia de estado quântico, conseguimos determinar experimentalmente as quantidades entrópicas necessárias para caracterizar o demônio de Maxwell quântico. Por fim, os resultados obtidos em nossos experimentos não só comprovam que conseguimos implementar um demônio de Maxwell quântico (eficiente), como também validam, experimentalmente, diversos fatores das novas leis da Termodinâmica, as quais foram reformuladas para incluir os processos de feedback.

6 Recozimento Quântico

Hoje em dia, utilizamos os nossos computadores (notebooks, tablets, celular...) para realizarmos, por exemplo, operações matemáticas básicas, encontrar o valor numérico de uma integral complexa, encontrar o mínimo de uma função, simular o comportamento de um sistema clássico ou quântico. Embora seja possível realizar as tarefas citadas anteriormente, nem todas são realizadas facilmente por nossos computadores clássicos. Dizemos que uma tarefa é difícil de ser realizada, se a quantidade de recursos utilizados (tempo, memória, processamento...) crescer exponencialmente com o tamanho dessa tarefa. Por exemplo, vamos considerar as tarefas de simular um sistema clássico e um sistema quântico. Quando aumentarmos o tamanho dessa tarefa, que nesse caso pode ser um aumento no número de partículas desses sistemas, a quantidade de recursos necessários para simular o sistema clássico apresentará um crescimento polinomial, enquanto isso, no caso do sistema quântico, a quantidade de recursos terá um crescimento exponencial. Dessa forma, simular um sistema clássico é considerado uma tarefa fácil, já a simulação de um sistema quântico é uma tarefa difícil para um computador clássico. Assim como a simulação de sistemas quânticos, encontrar o mínimo ou máximo de uma função é uma das tarefas que, atualmente, um computador clássico não consegue realizar facilmente.

Encontrar o mínimo de uma função é um problema de otimização que tem um grande impacto econômico. Por exemplo, quando compramos um produto pela internet, geralmente, enfrentamos um problema de otimização, já que procuramos o site que tem o melhor preço e que ao mesmo tempo seja confiável; as transportadoras sempre buscam a melhor rota para suas encomendas (rotas que sejam mais rápidas, mais seguras e mais baratas); os investidores sempre buscam investimentos com maiores lucros e menores riscos. Devido à gama de aplicações dos problemas de otimização, diversos algoritmos (para computadores clássicos) foram criados para facilitar a solução desses problemas. Dentre tais algoritmos, o que mais se destacam são os algoritmos baseados no processo de recozimento.

Recozimento

Quando forjarmos uma peça de metal ou de vidro (como as peças usadas na estrutura de casas e prédios, partes de automóveis ou aviões, vidro de celular, etc...), esquentamos o material que compõe essa peça até torná-lo líquido ou maleável. Após fazermos isso, moldamos a peça. Logo em seguida, resfriamos essa peça rapidamente para torná-la sólida. No entanto, devido ao

rápido resfriamento, essa peça não estará em seu estado fundamental de energia interna. Por conta disso, existirão muitos pontos de tensão interna nessa peça. Para corrigir esse problema, reaquecemos e deixamos a peça termalizar lentamente com um reservatório que possua uma temperatura menor que a da peça (muitas vezes o reservatório é o ambiente). Ao fazermos isso, nossa peça terá uma quantidade de energia interna mais próxima a de seu estado fundamental. Logo, os pontos de tensões serão reduzidos. Esse processo termodinâmico composto por um reaquecimento seguido de uma termalização lenta é conhecido como recozimento. No processo de recozimento, quanto maior for a duração da termalização, maior será nossa chance de reduzirmos a energia interna de um sistema. Na Figura 48 está ilustrado o que acontece com um sistema clássico durante o processo de recozimento.

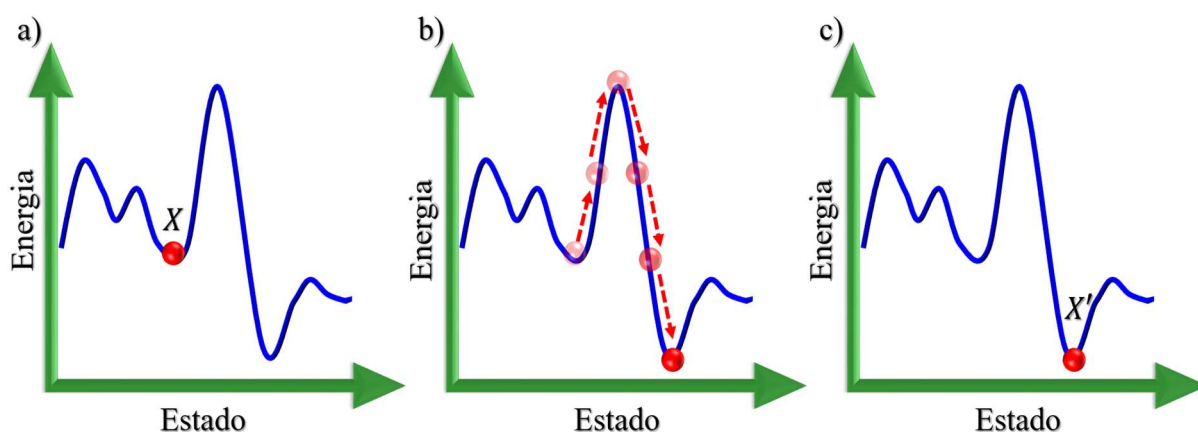


Figura 48 - Energia de um sistema clássico durante um processo de recozimento. a) Antes do reaquecimento, o sistema está no estado X , o qual é marcado com ponto vermelho no gráfico. b) Após reaquecermos o sistema, ele terá energia suficiente para deixar o estado X . Para que o sistema termine em um estado com menos energia que o estado X , devemos retirar a energia térmica do sistema lentamente. Fazemos isso, resfriando o sistema lentamente. c) No final do processo de recozimento, o sistema estará no estado X' , o qual possui menos energia que seu estado inicial (X).

Algoritmo Baseado no Processo de Recozimento

Atualmente, sabemos que alguns problemas de otimização podem ser reformulados como problemas físicos [16]. Quando isso for possível, para resolvermos um problema de otimização, reformulamos tal problema como um problema físico, onde devemos encontrar o estado fundamental de um sistema físico (utilizando as leis da física clássica). Esta reformulação do problema é realizada ao escolhermos certas configurações para o sistema físico. Como exemplo, podemos citar: a quantidade de partículas desse sistema, a forma como as partículas interagem, o estado inicial desse sistema, etc. Note que quanto maior o tamanho do sistema físico, maior será nossa dificuldade em achar o seu estado fundamental. Descobrimos que (em alguns casos) quando o tamanho do sistema for grande, nosso problema físico será solucionado mais facilmente se simularmos um processo de recozimento, ao invés de simularmos a evolução do sistema utilizando as leis da física clássica ou realizarmos uma busca para encontrar o estado fundamental [16].

Na mesma década que Deutsch apresentou seu modelo de computador quântico universal, o qual utiliza portas lógicas quânticas, foram publicados os primeiros algoritmos de recozimento quântico [17]. Enquanto os algoritmos de recozimento clássico levam em conta as flutuações térmicas, os primeiros algoritmos quânticos fazem uso das flutuações quânticas. Além disso, no recozimento quântico o comportamento do sistema físico deve ser regido pelas leis da física quântica. Os primeiros algoritmos de recozimento quântico eram baseados na probabilidade de o sistema quântico tunelar. Por conta disso, tais algoritmos funcionam bem se as barreiras potenciais que separam os mínimos locais forem estreitas. Foi devido aos algoritmos de recozimento quântico que surgiu a ideia da computação quântica adiabática [17]. Atualmente, sabemos que se um computador quântico conseguir implementar certos algoritmos quânticos adiabáticos, ele será um computador quântico universal. Note que o algoritmo de recozimento quântico é apenas um dos algoritmos pertencentes a classe de algoritmos quânticos adiabáticos.

Quando implementados em um computador clássico, muitas vezes um algoritmo de recozimento quântico soluciona um problema de otimização mais rápido que os algoritmos clássicos [16]. No entanto, se o sistema físico possuir mais que 20 q-bits [67], não será fácil implementar alguns algoritmos de recozimento quântico em um computador clássico. Devido a essa dificuldade, foram criados os primeiros aparatos experimentais para implementar apenas algoritmos de recozimento quântico. Dentre estes, o que mais se destaca é o equipamento da empresa D-wave. A versão mais nova do equipamento da D-wave possui 2000 q-bits e já foi

vendido (seu valor estimado é de 15 milhões de dólares). Vale ressaltar que esse equipamento não é um computador quântico universal, já que ele só pode ser utilizado para implementar algoritmos de recozimento quântico [17].

Devido à importância dos algoritmos de otimização, projetamos e implementamos (via RMN) um circuito de recozimento quântico, estruturado no modelo de computação quântica universal de portas lógicas quânticas. Nesse trabalho, desenvolvemos um circuito robusto à erros causados pela relaxação transversal. Além disso, durante a implementação do algoritmo, estudamos o comportamento do emaranhamento.

6.1 Recozimento Quântico via RMN

6.1.1 O Problema Computacional

O Algoritmo Tradicional

Um dos primeiros problemas de otimização solucionado usando o algoritmo de recozimento, foi o problema do vendedor viajante [16]. Nesse problema, devemos encontrar a rota mais econômica para um vendedor que quer vender seus produtos em diferentes cidades, mas só quer passar uma vez em cada cidade. Para solucionar esse problema com um algoritmo de recozimento, podemos reformular esse problema como um problema físico de encontrar o estado fundamental de um sistema de vidro de spin (do inglês “spin glass”). Portanto, nosso problema se resume em encontrar o estado fundamental de um sistema que é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{vidro} = - \sum_{k>l} \mathfrak{J}_{kl} S_k S_l. \quad (6.1)$$

O valor de $\mathfrak{J}_{kl}$ dita a intensidade da interação entre os spins nas posições k e l da rede. Enquanto isso, o produto $S_k S_l$ descreve como os spins k e l da rede interagem. Quando estivermos usando um algoritmo de recozimento clássico, S irá assumir o valor $+1$ ou -1 [68]. No algoritmo de recozimento quântico, S será o operador de spin e teremos $S_k S_l = S_k \otimes S_l$. Nesse caso, geralmente, S é igual a componente z do operador de spin. O valor de $\mathfrak{J}_{kl}$, S_k e o número de spins da rede são escolhidos de acordo com o problema de otimização original. Por exemplo, ao

reformularmos o problema do vendedor viajante, o custo “monetário” de cada rota é representado por uma energia que um sistema físico (com hamiltoniano da forma descrita na Equação 6.1) pode assumir.

Ao invés de diagonalizar o hamiltoniano apresentado na Equação 6.1, utilizamos um algoritmo de recozimento (quântico ou clássico) para descobrirmos o estado fundamental. Geralmente, nos algoritmos de recozimento quântico, introduzimos um termo no hamiltoniano do sistema e reduzimos sua magnitude lentamente. Com isso, o hamiltoniano do sistema irá depender do tempo e será descrito por:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_{vidro} + \alpha(t) \sum_k S_k. \quad (6.2)$$

No início do processo de recozimento, a função $\alpha(t)$ possui um grande valor, de tal forma que $\mathcal{H}_{vidro}$ seja uma perturbação. Durante o processo, o valor de $\alpha(t)$ é reduzido lentamente. Ao final do processo, teremos $\alpha(t = t_f) = 0$ e no limite em que $t_f \rightarrow \infty$, o sistema estará em seu estado fundamental [16].

Algoritmo Empregado

Em nosso trabalho, usamos um algoritmo de recozimento quântico um pouco diferente do algoritmo tradicional. O algoritmo que empregamos é parecido com o algoritmo implementado pelo equipamento da D-wave. Nesse algoritmo, ao invés de usarmos as flutuações térmicas ou quânticas, utilizamos uma evolução adiabática para encontrar o estado fundamental de um sistema físico. Segundo o teorema adiabático quântico, se um sistema quântico realizar uma evolução adiabática (do ponto de vista quântico), e no início da evolução estiver no estado fundamental do hamiltoniano inicial, ao final dessa evolução adiabática o sistema estará no estado fundamental do hamiltoniano final. Isto ocorre até mesmo se o hamiltoniano depender do tempo [17].

Após reformularmos o problema de otimização em um problema físico, teremos que encontrar o estado fundamental de um sistema quântico com o seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{final} = \sum_{i=1}^N a_i S_{z_i} + \sum_{i < k}^N \mathfrak{J}_{ik} S_{z_i} \otimes S_{z_k}, \quad (6.3)$$

onde a_i representa a magnitude da interação do i -ésimo spin com um campo magnético, o símbolo N representa o número total de partículas (distinguíveis) com número quântico de spin igual a $1/2$, e $\mathfrak{J}_{ik}$ representa a magnitude da interação entre os spins i e k . Os valores dos a_i , N e $\mathfrak{J}_{ik}$ são escolhidos quando reformulamos o problema inicial como um problema físico. A forma do hamiltoniano $\mathcal{H}_{final}$ foi escolhida para ser parecida com a forma do hamiltoniano da molécula de Clorofórmio com Carbono 13 (ver Capítulo 2). Note que se aumentarmos o número de partículas (N), o número de autoestados crescerá com 2^N . Por isso, para grandes valores de N , não é fácil encontrar o estado fundamental do sistema utilizando os algoritmos da computação clássica.

Para solucionar o problema de encontrar o estado fundamental, vamos preparar nosso sistema no estado $\bigotimes_i^N |{-}_i\rangle_x$, o qual é o estado fundamental de um sistema que pode ser descrito pelo hamiltoniano,

$$\mathcal{H}_{inicial} = \sum_{i=1}^N \Delta_i S_{x_i}, \quad (6.4)$$

com $\Delta_i > 0$ para todos os valores de i . Em seguida, deixamos o sistema evoluir sobre a ação do hamiltoniano dependente do tempo,

$$\mathcal{H}_{adi}(t) = \Gamma(t)\mathcal{H}_{inicial} + \Lambda(t) \sum_{i=1}^N a_i S_{z_i} + \Omega(t) \sum_{i < k}^N \mathfrak{J}_{ik} S_{z_i} \otimes S_{z_k}. \quad (6.5)$$

As funções $\Gamma(t)$, $\Lambda(t)$ e $\Omega(t)$ devem ser escolhidas de forma que a evolução sobre a ação de $\mathcal{H}_{adi}(t)$ satisfaça o teorema adiabático quântico. Além disso, no início da evolução ($t = 0$), devemos ter $\Lambda(0) = \Omega(0) = 0$ e $\Gamma(0) = 1$, o que garante que $\mathcal{H}_{adi}(0) = \mathcal{H}_{inicial}$. Enquanto isso, no final da evolução ($t = t_f$), devemos ter $\Lambda(t_f) = \Omega(t_f) = 1$ e $\Gamma(t_f) = 0$, o que garante que $\mathcal{H}_{adi}(t_f) = \mathcal{H}_{final}$. Ao final da evolução adiabática, o sistema estará no estado fundamental do hamiltoniano $\mathcal{H}_{final}$, e ao determinarmos esse estado, resolvemos o problema inicial.

6.1.2 Construindo e Implementando o Algoritmo

Em nosso trabalho, implementamos um algoritmo de recozimento quântico utilizando a técnica de RMN e uma amostra contendo moléculas de Clorofórmio (com 99% de Carbono 13). Nosso principal objetivo foi construir uma sequência de pulsos que fosse robusta a alguns tipos de erros experimentais e que seguisse o modelo de computação quântica por portas lógicas. Consideramos um algoritmo de dois q-bits, pois ao diminuirmos o número de q-bits, aumentamos a precisão experimental e reduzimos o tempo total do experimento. Além disso, para estudarmos o comportamento do emaranhamento produzido quando implementamos o algoritmo de recozimento, precisamos de no mínimo dois q-bits.

Inicialmente, escolhemos os valores das funções $\Gamma(t)$, $\Lambda(t)$ e $\Omega(t)$ e das constantes a_i , $\mathfrak{S}_{ik}$ e Δ_i de tal forma que uma grande quantidade de emaranhamento fosse produzida durante o algoritmo e, ao mesmo tempo, que o teorema adiabático quântico fosse válido. As funções $\Gamma(t)$, $\Lambda(t)$ e $\Omega(t)$ utilizadas estão representadas graficamente na Figura 49. Para escolher o valor das constantes a_i , $\mathfrak{S}_{ik}$ e Δ_i , também levamos em conta o hamiltoniano de nosso sistema físico (Equação 2.43). Fizemos isso com o objetivo de dificultar o experimento, tornando a dinâmica que os spins nucleares devem realizar diferente de sua dinâmica natural. Escolhemos os seguintes valores para estas constantes: $a_1 = 62,5 \text{ MHz}$, $a_2 = 15,625 \text{ MHz}$, $\mathfrak{S}_{12} = 53,75 \text{ MHz}$, $\Delta_1 = 28,125 \text{ MHz}$ e $\Delta_2 = 15,625 \text{ MHz}$. Ao escolhermos $|a_1| \neq |a_2| \neq |\mathfrak{S}_{12}|$, garantimos que o estado fundamental de $\mathcal{H}_{final}$ seja único e separável.

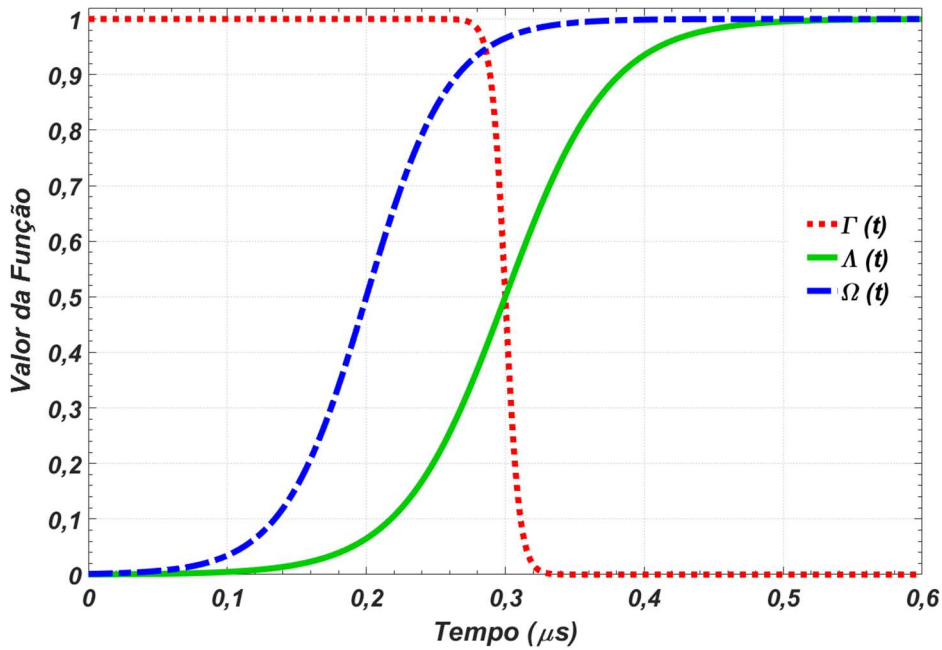


Figura 49 - Representação gráfica das funções $\Gamma(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[\frac{(t-0,3)}{0,01} \right] \right\}$,

$$\Lambda(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{(t-0,3)}{0,075} \right] \right\} \text{ e } \Omega(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{(t-0,2)}{0,06} \right] \right\}.$$

Conforme mencionado, nos algoritmos de recozimento, simulamos a evolução de um sistema clássico ou quântico e, após isso, obtemos a solução de um problema de otimização. No algoritmo que implementamos, temos que simular uma evolução adiabática sobre a ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{adi}(t)$ (Equação 6.5). Como os parâmetros desse hamiltoniano são diferentes dos parâmetros do hamiltoniano natural do nosso sistema, devemos construir uma sequência de pulsos e evoluções livres (sobre o hamiltoniano natural do sistema) de tal forma que a evolução efetiva do sistema seja equivalente à evolução adiabática que desejamos implementar. Em termos de computação quântica, devemos encontrar um circuito quântico de dois q-bits que simule a evolução adiabática desejada.

Para construirmos o circuito quântico, inicialmente, fixamos o tempo total da evolução adiabática, $t_f = 0,6 \mu s$. Em seguida, dividimos a evolução sobre a ação de $\mathcal{H}_{adi}(t)$ em 235 intervalos de tempo δt_m , onde m pode assumir valores do conjunto $\{0, \dots, 234\}$ e $\sum_m \delta t_m = t_f$. Para melhorar nossa aproximação, fizemos os δt_m com durações diferentes. Na região em que a variação das funções $\Gamma(t)$, $\Lambda(t)$ e $\Omega(t)$ é maior, o valor de δt_m é menor. Ao fazer isso, o operador de evolução temporal, $U_{adi}(t) = \exp(-i\mathcal{H}_{adi}t/\hbar)$, pode ser descrito, aproximadamente, como:

$$U_{adi}(t_f, 0) \approx \prod_{m=0}^{234} U_{adi_m}. \quad (6.6)$$

Após discretizarmos a evolução adiabática, usamos o valor de cada U_{adi_m} para determinar os melhores valores para o tempo de evolução livre e os ângulos das rotações presentes no circuito quântico ilustrado na Figura 50. Podemos determinar esses valores minimizando a distância de Hilbert-Schmidt¹⁰ entre U_{adi_m} e a evolução implementada ao seguirmos o circuito apresentado na Figura 50. Note que para cada valor de m , devemos encontrar valores de ângulos e tempos de evoluções livres diferentes. No entanto, para reduzir os erros experimentais, consideramos que a nossa precisão nos ângulos das rotações é de 1° . Ao fazer isso, se tivermos, por exemplo, um ângulo de $5,50^\circ$ e outro de $6,49^\circ$, dizemos que os dois ângulos são iguais a 6° . Os ângulos das rotações e o tempo da evolução livre para cada valor de m estão representados graficamente na Figura 51. Vale ressaltar que para obtermos a forma do circuito apresentado na Figura 50, fizemos várias simulações com diversos tipos de circuitos (compostos por até 8 rotações e duas

¹⁰ A distância de Hilbert-Schmidt de dois operadores A e B , os quais podem ser representados por matrizes 4×4 , é dado por: $2\{4 - \Re[\text{traço}(AB^\dagger)]\}$.

evoluções livres) e buscamos aquele que mais reduzia os erros causados pela relaxação transversal.

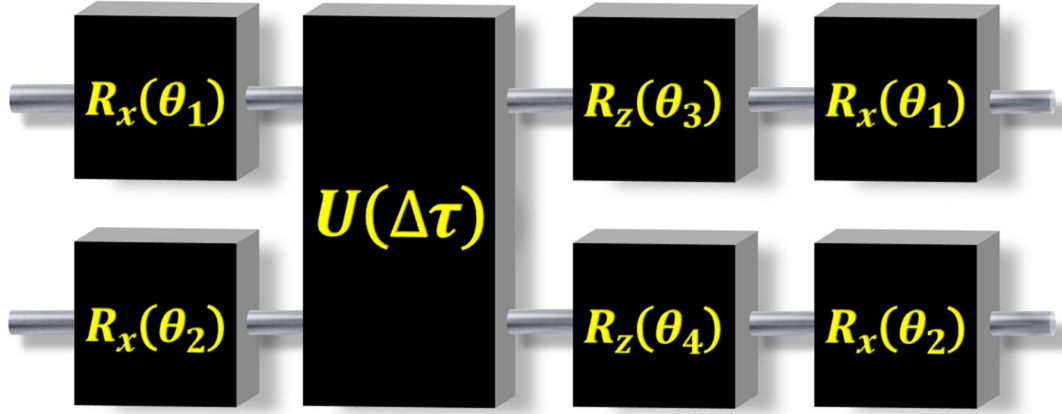


Figura 50 - Circuito usado para implementar cada operador U_{adi_m} . Os ângulos e o tempo de evolução livre desse circuito são determinados ao minimizarmos a distância de Hilbert-Schmidt entre o operador U_{adi_m} e o operador que descreve a operação implementada ao seguirmos esse circuito. Os ângulos das rotações e o tempo de evolução livre para cada valor de m são apresentados na Figura 51.

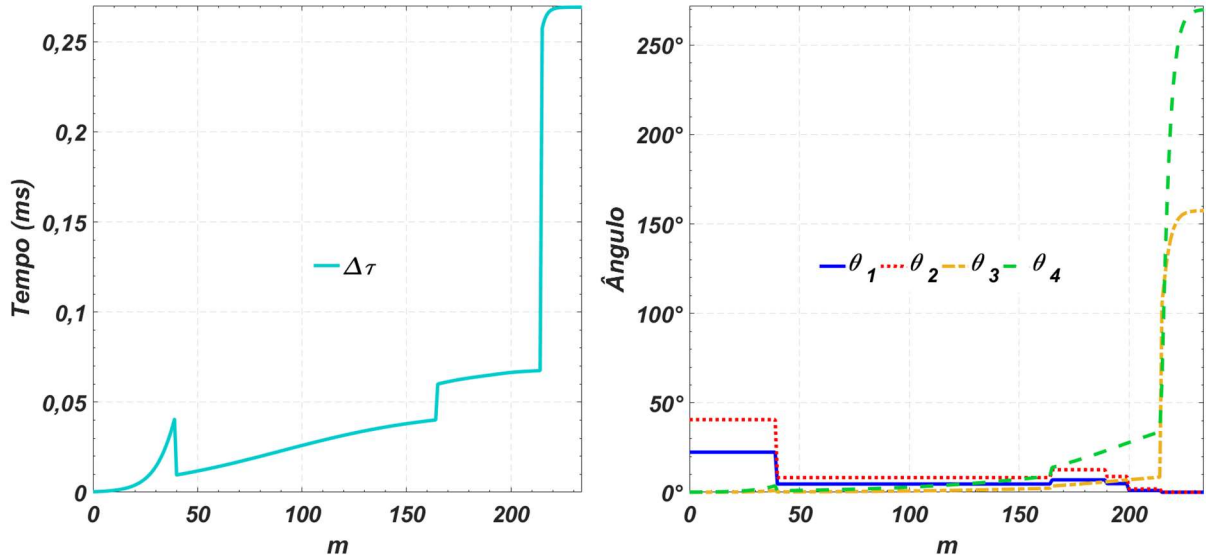


Figura 51 - Ângulos e tempos de evoluções livres determinados ao minimizarmos, para cada valor de m , a distância de Hilbert-Schmidt entre o operador U_{adi_m} e o operador que descreve a operação implementada ao seguirmos o circuito apresentado na Figura 50.

O circuito quântico utilizado para simular a evolução adiabática (Figura 52) é dado pela junção dos 235 blocos, os quais são compostos por rotações e evoluções, conforme ilustrado na Figura 50. Ao simularmos em um computador clássico¹¹ o circuito quântico apresentado na Figura 52 e a evolução adiabática sobre a ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{adi}(t)$, encontramos que a fidelidade entre os estados é sempre maior que 0,997.

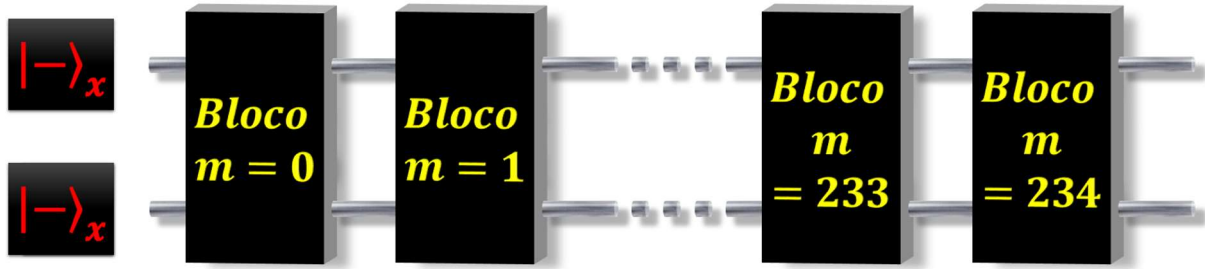


Figura 52 - Circuito quântico utilizado para implementar o algoritmo de recozimento quântico. Cada bloco m é formado por um circuito que segue o formato apresentado na Figura 50. Os valores dos ângulos das rotações e dos tempos de evoluções livres de cada bloco são apresentados na Figura 51.

Para estudarmos o comportamento do emaranhamento durante a implementação do algoritmo, determinamos o estado dos q-bits utilizando o método de tomografia de estado quântico (ver Capítulo 3). As tomografias foram realizadas para os valores de m que satisfazem a equação: $(m \bmod 3) = 0$. Vale ressaltar que para determinarmos o estado do sistema para um valor de m específico, devemos aplicar todos os blocos que antecedem o bloco m . Após determinarmos o estado, preparamos novamente o estado inicial exigido pelo algoritmo ($| - - \rangle_x$), somamos mais 3 no valor de m e aplicamos a sequência resultante para determinarmos o próximo estado. Fazemos isso enquanto tivermos $m < 235$.

Também implementamos o circuito quântico que está ilustrado na Figura 52 aumentando, controladamente, o valor do tempo de relaxação transversal. Isto foi realizado ao aplicarmos um gradiente de campo magnético enquanto o algoritmo era implementado. Esse gradiente foi ligado após prepararmos o estado inicial $| - - \rangle_x$, e foi desligado antes de aplicarmos as rotações exigidas pelo método de tomografia de estado quântico.

¹¹ Para simular a evolução adiabática sobre a ação do hamiltoniano $\mathcal{H}_{adi}(t)$, discretizamos o tempo com muito mais pontos.

6.1.3 Resultados

Em nosso circuito quântico, quando tivermos $m = 234$, o algoritmo de recozimento quântico é implementado, e após determinarmos o estado dos q-bits, encontramos o estado fundamental do hamiltoniano $\mathcal{H}_{final}$ (Equação 6.3). Para $m = 234$, o circuito implementado é composto por mais de mil rotações. Nesse caso, se somarmos o tempo necessário para implementar todas as rotações e as evoluções livres, encontraremos algo em torno de 250 ms. Ao olharmos a tabela 2 (Capítulo 2) vemos que para o núcleo de Carbono temos $T_2 = 300$ ms. Portanto, vemos que o valor da fidelidade entre o estado teórico e experimental (Figura 53) já indica que nosso algoritmo é realmente robusto a erros causados pela relaxação transversal. Também aceleramos o processo de relaxação transversal aplicando um gradiente de campo magnético, e vimos que ainda sim, ao implementarmos nosso algoritmo, conseguimos obter a solução do problema de otimização com uma boa precisão (Figura 53).

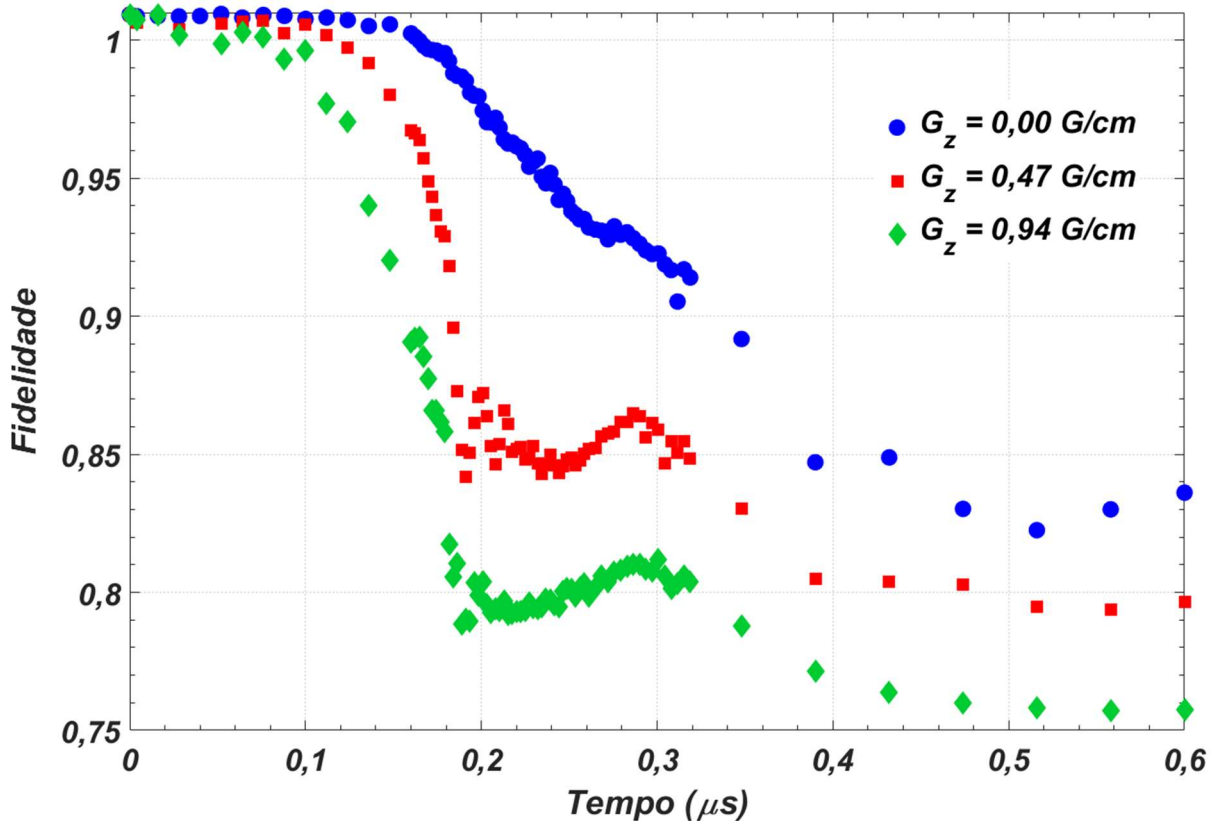


Figura 53 - Valor da fidelidade entre o estado teórico e experimental durante a implementação do algoritmo de recozimento quântico. Na legenda do gráfico, o símbolo G_z representa a intensidade do gradiente de campo magnético.

Utilizamos os dados experimentais para estudar o comportamento do emaranhamento durante a implementação do algoritmo. Para medirmos a quantidade de emaranhamento usamos a Negatividade (ver Capítulo 3). Podemos ver na Figura 54 que uma grande quantidade de emaranhamento é produzida enquanto o algoritmo é implementado. Isto é mais um indicador do sucesso de nosso circuito em corrigir erros causados pelo processo de relaxação transversal. Quando aceleramos a relaxação transversal, por meio de um gradiente de campo magnético, essa quantidade de emaranhamento produzida é reduzida, assim como o valor máximo do emaranhamento. Este efeito é de se esperar, já que o gradiente de campo magnético reduz a coerência de um estado quântico, e isto leva a uma redução na quantidade de emaranhamento do estado.

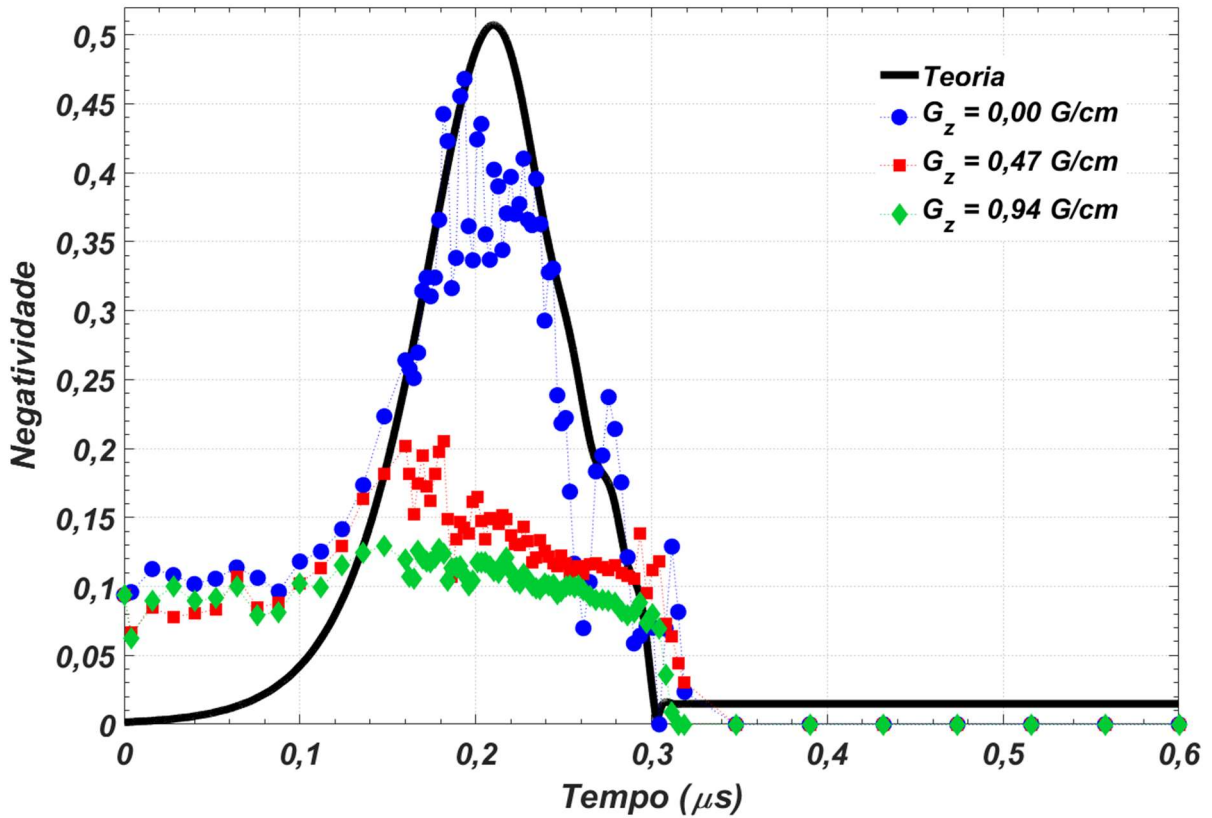


Figura 54 - Valor da Negatividade durante a implementação do algoritmo de recozimento quântico. Na legenda do gráfico, o símbolo G_z representa a intensidade do gradiente de campo magnético.

Os resultados do algoritmo de recozimento quântico, com diferentes valores de gradiente de campo magnético, estão ilustrados nas Figuras 55, 56 e 57. Como $\mathcal{H}_{final}$ é diagonal na

base computacional e o estado fundamental do sistema é puro e único, tal estado será um dos quatro estados da base computacional. Quando o gradiente de campo magnético não é aplicado (Figura 55), a partir da diagonal principal da matriz densidade do sistema encontramos, com aproximadamente 73% de certeza, que o estado fundamental do sistema é o estado $|10\rangle$. Enquanto isso, temos as probabilidades de 0,08, 0,07 e 0,11 para o estado fundamental do sistema ser, respectivamente, $|00\rangle$, $|01\rangle$ e $|11\rangle$. Ao simular o experimento introduzindo erros sistemáticos nas rotações e considerando os erros devido ao processo de medida, encontramos um erro de 0,06 em cada elemento da matriz densidade¹². Portanto, quando implementamos o algoritmo sem aplicar o gradiente de campo magnético, ao considerarmos o erro de 0,06, concluímos facilmente que o estado fundamental do sistema é o estado $|10\rangle$.

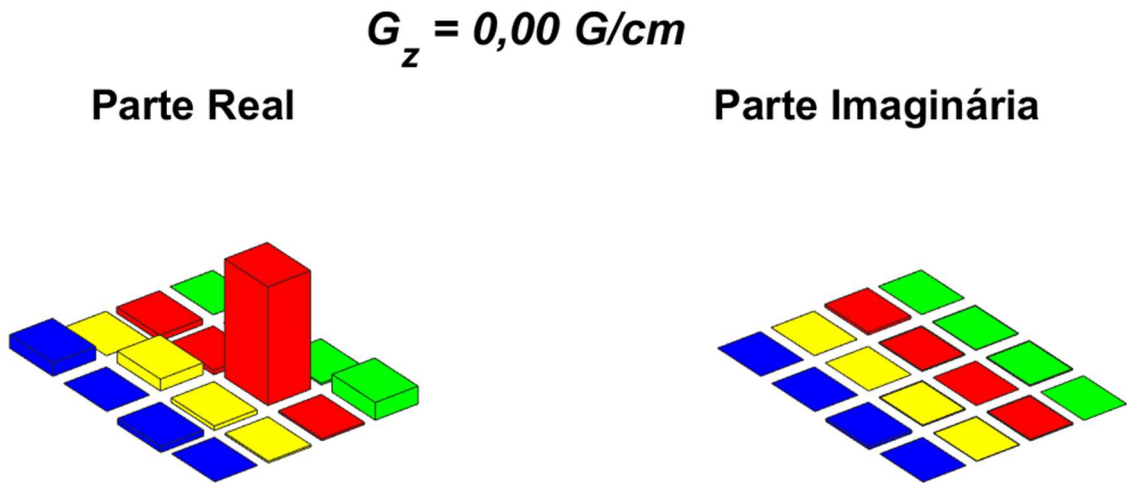


Figura 55 - Matriz densidade que descreve o estado dos dois q-bits ao final do algoritmo de recozimento quântico. Essa matriz foi determinada usando o método de tomografia de estado quântico. Nesse caso, não aplicamos nenhum gradiente de campo magnético enquanto o algoritmo era implementado.

Quando a intensidade do gradiente de campo magnético aplicado é de $0,47 \text{ G/cm}$, a diagonal principal da matriz densidade apresentada na Figura 56 possui os seguintes valores: $\{0,06; 0,14; 0,62; 0,17\}$. Já quando a intensidade desse gradiente é de $0,94 \text{ G/cm}$, teremos uma matriz densidade (Figura 57) com os elementos $\{0,11; 0,10; 0,59; 0,19\}$ na diagonal principal. Vemos que mesmo quando um gradiente é aplicado, ainda podemos garantir, com mais de 50% de certeza, que o estado fundamental do sistema é o estado $|10\rangle$.

¹² Note que o erro devido ao processo de relaxação não foi levado em conta.

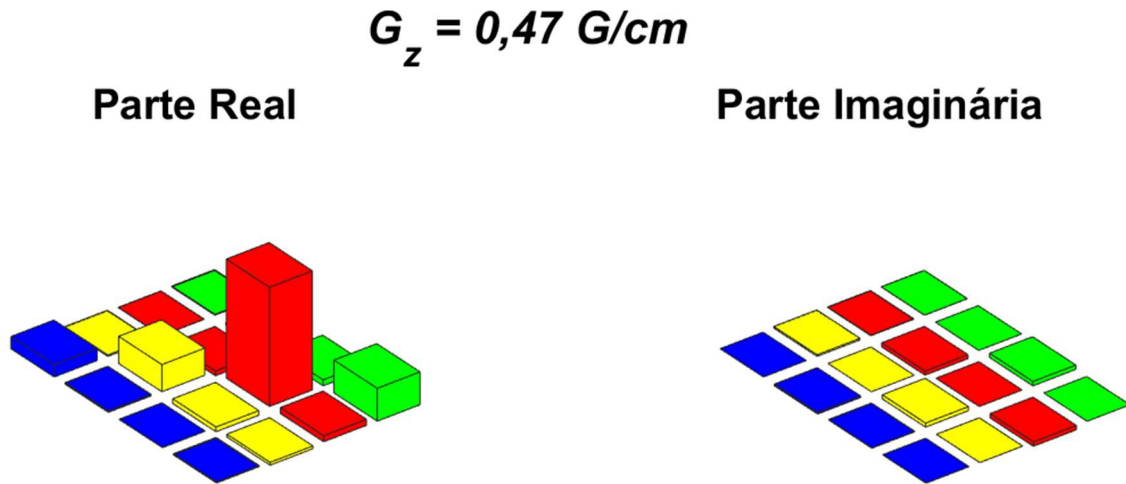


Figura 56 - Matriz densidade que descreve o estado dos dois q-bits ao final do algoritmo de recozimento quântico. Durante realização do algoritmo um gradiente de campo magnético (com intensidade de $G_z = 0,47 \text{ G/cm}$) foi aplicado na amostra.

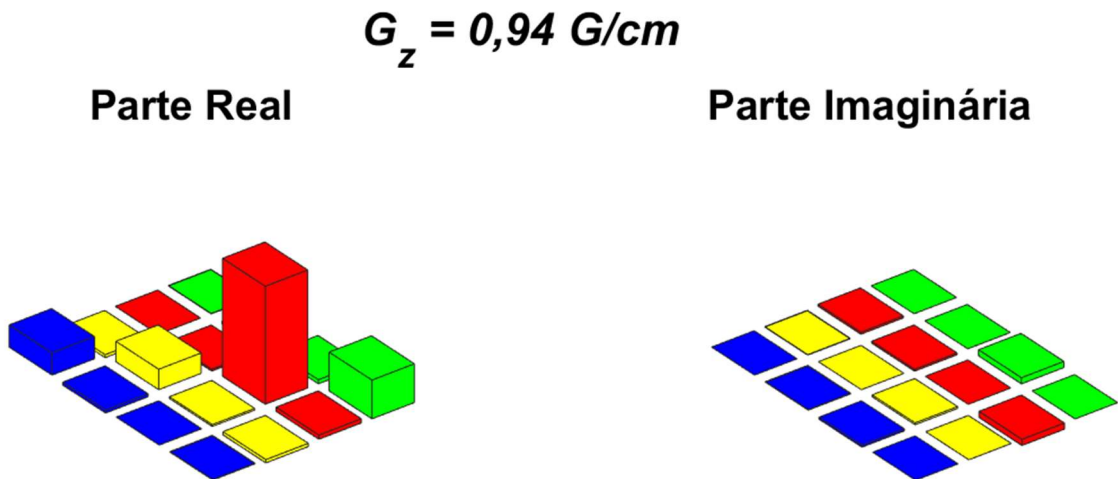


Figura 57 - Matriz densidade que descreve o estado dos dois q-bits ao final do algoritmo de recozimento quântico. Durante realização do algoritmo um gradiente de campo magnético (com intensidade de $G_z = 0,94 \text{ G/cm}$) foi aplicado na amostra.

6.1.4 Conclusão

Neste trabalho, desenvolvemos e implementamos um algoritmo de recozimento quântico robusto aos erros causados pelo processo de relaxação transversal. Utilizamos esse algoritmo para determinar o estado fundamental de um sistema quântico. Embora o tempo de

implementação do algoritmo seja da ordem do tempo de relaxação transversal da amostra, utilizando nosso algoritmo quântico, conseguimos determinar com uma boa confiabilidade o estado fundamental do sistema quântico. Mesmo quando aumentamos o valor da relaxação transversal, por meio de um gradiente de campo magnético, ainda conseguimos determinar o estado fundamental do sistema. Também verificamos que a quantidade de emaranhamento produzida e o valor máximo que o emaranhamento atinge durante a implementação do algoritmo estão próximos da previsão teórica.

7 Processos não-markovianos

Ao estudarmos Mecânica Estatística pela primeira vez, geralmente, aprendemos sobre o passeio aleatório (andar do bêbado) [1]. Isto ocorre, porque o passeio aleatório é um processo estocástico simples de ser compreendido e ao mesmo tempo podemos usá-lo para introduzir diversos conceitos da Mecânica Estatística. Para construirmos um passeio aleatório devemos seguir a três regras:

- 1) Devemos escolher um ponto de partida;
- 2) Todos os passos devem possuir o mesmo tamanho;
- 3) A direção na qual damos um passo é escolhida aleatoriamente, e nenhuma direção é mais provável que a outra.

Na Figura 58 estão ilustrados dez passeios aleatórios diferentes, os quais se iniciam no ponto $(0, 0)$.

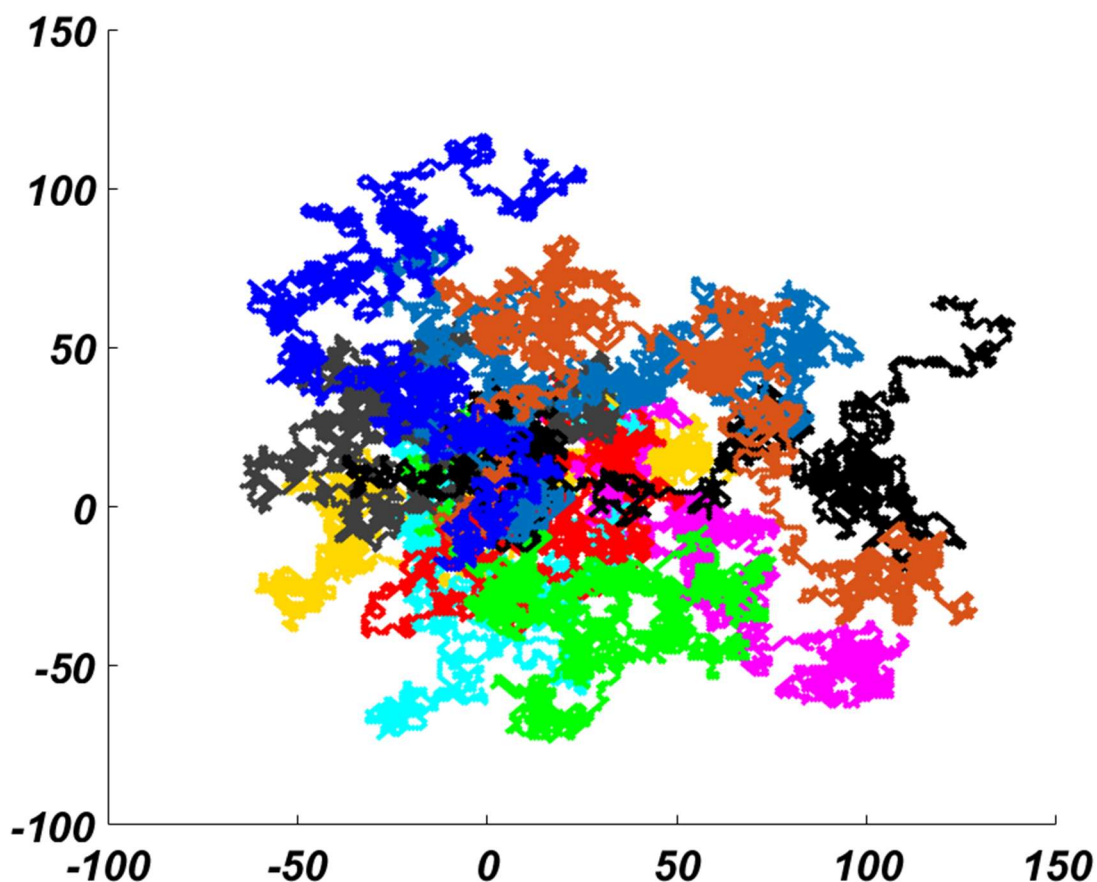


Figura 58 - Passeio aleatório bidimensional com 5.000 passos. Cada cor representa uma trajetória diferente. Todas as trajetórias se iniciam no ponto $(0, 0)$.

Ao realizarmos um passeio aleatório, a probabilidade de darmos um próximo passo e chegarmos em uma determinada posição não dependerá das nossas posições passadas, mas sim de nossa posição atual. Além do passeio aleatório, existem outros processos estocásticos onde a distribuição de probabilidade futura do sistema só depende de seu presente. A primeira pessoa a estudar tais processos foi o matemático Andrei A. Markov. Por conta disso, os processos estocásticos que apresentam esta propriedade são chamados de processos markovianos. Diversos processos estocásticos da natureza e de nosso cotidiano são markovianos, como exemplo podemos citar os seguintes processos: a fissão nuclear, o crescimento de uma colônia de bactérias ou de uma população de coelhos, os juros compostos de uma dívida ou de um rendimento, o comportamento da fila de um mercado e o decaimento de um átomo eletronicamente excitado [20].

O passeio aleatório é um processo estocástico discreto, já que os passos são dados em tempos discretizados. Um processo estocástico discreto, com uma sequência de variáveis aleatórias $(Y_1, Y_2, Y_3 \dots)$, será um processo markoviano se para qualquer sequência de estados $(y_1, y_2, \dots, y_n, y_{n+1})$ que as variáveis aleatórias podem assumir, a seguinte igualdade for satisfeita pela probabilidade condicional [20],

$$P(Y_{n+1} = y_{n+1} | Y_1 = y_1, Y_2 = y_2 \dots, Y_n = y_n) = P(Y_{n+1} = y_{n+1} | Y_n = y_n). \quad (7.1)$$

A partir da equação anterior, vemos que em um processo markoviano a probabilidade de obtermos um estado y_{n+1} não dependerá de todos os estados anteriores, mas sim do último estado desse processo (y_n).

Além de processos discretos, também existem processos markovianos onde a evolução temporal do sistema é contínua. Vale ressaltar que podemos discretizar um processo markoviano contínuo utilizando um modelo colisional. Nesse modelo, a evolução contínua de um processo estocástico é substituída por uma sequência de colisões entre o sistema de interesse e as partículas do ambiente [69] e [70]. Assim como no passeio aleatório damos um passo por vez, no modelo colisional ocorrerá apenas uma colisão em cada momento. Além disso, nesse modelo, cada partícula do ambiente só pode colidir uma vez com o sistema. Se considerarmos que o estado inicial do sistema (ρ_{S_i}) não está correlacionado com o estado do ambiente (ρ_{amb}), após a n -ésima colisão, o estado do sistema será dado por:

$$\rho_{S_f} = \text{Traço}_{amb} [C_n C_{n-1} \dots C_2 C_1 (\rho_{S_i} \otimes \rho_{amb}) C_1^\dagger C_2^\dagger \dots C_{n-1}^\dagger C_n^\dagger]. \quad (7.2)$$

Na equação anterior, o símbolo $Traço_{amb}$ indica que devemos realizar a operação de traço parcial sobre o ambiente para obtermos o estado final do sistema, enquanto isso, o efeito causado pela i -ésima colisão é caracterizado pelo operador unitário global C_i . Mais detalhe sobre esse modelo pode ser encontrado no trabalho de N. K. Bernardes et al. [71].

Existem diversos processos que não são markovianos, mas muitas vezes acabam sendo considerados markovianos. Geralmente, essa aproximação ocorre quando as interações do sistema com o ambiente produzem pequenas correlações na dinâmica do sistema, e devido à falta de resolução experimental, não podemos visualizar os efeitos de tais correlações. Porém, em muitos processos economicamente importantes, como a geração de chaves criptográficas ou de uma amostragem estatística (os quais dependem de um mecanismo gerador de números aleatórios [21]), essas pequenas correlações podem ser exploradas. Nesse caso, para que não haja a possibilidade de termos um grande prejuízo econômico, devemos garantir que nosso mecanismo realmente implementa um processo markoviano, e não um processo que por falta de resolução se torna markoviano. Pensando nisso, desenvolvemos e implementamos, via RMN, um modelo colisional (Seção 7.1). Com esse modelo, implementamos um processo estocástico controlado, onde podemos escolher o estado inicial das partículas do ambiente e a magnitude da interação entre o sistema e o ambiente. Ao fazer isso, foi possível estudar quais fatores fazem emergir a não-markovianidade de um processo estocástico. Além disso, determinamos até quando, com nosso aparato experimental, podemos distinguir se um processo estocástico é markoviano ou não. Dessa forma, acreditamos que nossos estudos podem ser utilizados como uma base para, futuramente, testarmos alguns mecanismos geradores de números aleatórios, ou para implementarmos processos estocásticos controláveis em sistemas quânticos.

7.1 Processo não-markoviano com Alta Resolução em RMN

7.1.1 O Modelo

Em nosso modelo colisional o sistema (rotulado pelo símbolo $\mathcal{S}$) foi representado por um q-bit. Enquanto isso, para representar um ambiente composto por duas partículas, utilizamos dois q-bits. O estado inicial do ambiente tem a seguinte forma:

$$\rho_{amb} = \frac{q}{2} [|00\rangle\langle 00| + |11\rangle\langle 11|] + \frac{1-q}{2} [|01\rangle\langle 01| + |10\rangle\langle 10|], \quad (7.3)$$

onde o parâmetro q pode ser controlado para assumir um valor no intervalo $[0,1]$. Para determinar experimentalmente o grau de não-markovianidade de um processo estocástico, devemos escolher dois estados iniciais diferentes para o sistema $\mathcal{S}$, como consequência, o experimento deve ser realizado duas vezes (uma vez para cada estado inicial do sistema $\mathcal{S}$). Além disso, o estado do sistema $\mathcal{S}$ não pode estar correlacionado com o estado do ambiente. Tendo isso em mente, escolhemos os seguintes estados iniciais para o sistema $\mathcal{S}$: $\rho_{\mathcal{S}_0}(t=0) = |0\rangle\langle 0|$ e $\rho_{\mathcal{S}_1}(t=0) = |1\rangle\langle 1|$.

O sistema $\mathcal{S}$ colide apenas uma vez com cada partícula do ambiente. Como efeito dessas colisões, o sistema sofre duas evoluções controladas pelo estado do ambiente. Essas evoluções podem ser caracterizadas matematicamente pelas seguintes matrizes:

$$C_1 = e^{i\eta_1\sigma_x} \otimes |0\rangle\langle 0| \otimes \mathbb{I} + e^{i\eta_1\sigma_y} \otimes |1\rangle\langle 1| \otimes \mathbb{I}; \quad (7.4)$$

$$C_2 = e^{i\eta_2\sigma_x} \otimes \mathbb{I} \otimes |0\rangle\langle 0| + e^{i\eta_2\sigma_y} \otimes \mathbb{I} \otimes |1\rangle\langle 1|. \quad (7.5)$$

Nas equações 7.4 e 7.5, os parâmetros η_1 e η_2 podem ser controlados para modificar a intensidade da interação entre o sistema e as partículas do ambiente durante cada colisão.

Utilizando a Equação 7.2 e os operadores C_1 e C_2 , podemos calcular o estado do sistema após cada colisão. Após a primeira colisão, o estado do sistema $\mathcal{S}$ será dado por:

$$\rho_{\mathcal{S}_k}(1) = \frac{1}{2} [e^{i\eta_1\sigma_x} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_x} + e^{i\eta_1\sigma_y} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_y}], \quad (7.6)$$

com $k = \{0; 1\}$. Após a segunda colisão, o estado final do sistema $\mathcal{S}$ será dado por:

$$\begin{aligned} \rho_{\mathcal{S}_k}(2) = & \frac{q}{2} [e^{i\eta_2\sigma_x} e^{i\eta_1\sigma_x} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_x} e^{-i\eta_2\sigma_x} \\ & + e^{i\eta_2\sigma_y} e^{i\eta_1\sigma_y} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_y} e^{-i\eta_2\sigma_y}] \\ & + \frac{1-q}{2} [e^{i\eta_2\sigma_y} e^{i\eta_1\sigma_x} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_x} e^{-i\eta_2\sigma_y} \\ & + e^{i\eta_2\sigma_x} e^{i\eta_1\sigma_y} \rho_{\mathcal{S}_k}(0) e^{-i\eta_1\sigma_y} e^{-i\eta_2\sigma_x}]. \end{aligned} \quad (7.7)$$

A partir da equação anterior, podemos ver que o valor do parâmetro q rege como as duas colisões estão correlacionadas. No caso extremo de $q = 1$, as duas colisões estão totalmente correlacionadas. Enquanto isso, se tivermos $q = 0$, as colisões estarão totalmente anti-correlacionadas. Para simplificar o experimento, vamos escolher $\eta_1 = \eta_2 = \eta$. Em nosso modelo estaremos interessados em valores pequenos de η , que nesse caso será $\eta \leq 0,1 \text{ rad}$. Ao considerar esses valores, poderemos estudar um processo não-markoviano, que em algumas situações poderia acabar sendo considerado markoviano por falta de resolução.

Para verificarmos se o processo implementado é ou não markoviano e o quanto ele difere de um processo markoviano, precisamos de uma medida de não-markovianidade. A medida que utilizamos é baseada na distância de traço. Se tivermos dois estados descritos, respectivamente, pelas matrizes densidades ϱ_α e ϱ_β , a distância de traço será dada por:

$$D(\varrho_\alpha, \varrho_\beta) = \frac{1}{2} \text{Traço} |\varrho_\alpha - \varrho_\beta|, \quad (7.8)$$

onde $|\chi| = \sqrt{\chi^\dagger \chi}$ e $D(\varrho_\alpha, \varrho_\beta)$ pode assumir um valor no intervalo $[0; 1]$. A distância de traço descreve a probabilidade de conseguirmos distinguir dois estados quânticos [40]. Durante um processo não-markoviano, temos um aumento contínuo da probabilidade de conseguirmos distinguir dois estados. Enquanto isso, em um processo markoviano essa probabilidade tende a ser reduzida continuamente. Podemos interpretar a redução dessa probabilidade como um fluxo de informação do sistema para o ambiente. Sendo assim, em um processo não-markoviano temos um fluxo de informação do ambiente para o sistema. Sabendo disso, foi possível demonstrar que um processo estocástico será não-markoviano se para dois estados diferentes (ϱ_α e ϱ_β) tivermos que

$$D(\varrho_\alpha(t_j), \varrho_\beta(t_j)) > D(\varrho_\alpha(t_i), \varrho_\beta(t_i)), \quad (7.9)$$

onde os dois tempos (t_i e t_j) satisfazem a seguinte desigualdade: $t_j > t_i$ [72]. A medida do grau de não-markovianidade de um processo será dada por:

$$\Delta D = D(\varrho_\alpha(t_j), \varrho_\beta(t_j)) - D(\varrho_\alpha(t_i), \varrho_\beta(t_i)). \quad (7.10)$$

Note que se tivermos $\Delta D > 0$, o processo estocástico será não-markoviano. Se o oposto ocorrer, $\Delta D < 0$, o processo será markoviano. Quanto maior for o valor de ΔD , maior será o grau de não-markovianidade do processo.

Neste modelo colisional, calculamos o valor de ΔD utilizando as matrizes densidades do sistema após a primeira e a segunda colisão ($\rho_{S_k}(1)$ e $\rho_{S_k}(2)$). Vale lembrar que como os dois estados iniciais do sistema S são ortogonais, temos que $D(\rho_{S_0}(0), \rho_{S_1}(0)) = 1$.

7.1.2 O Experimento

O modelo colisional pode ser descrito pelo circuito quântico apresentado na Figura 59. Para implementar o modelo colisional, via RMN, utilizamos uma amostra contendo moléculas de C_2F_3I e empregamos o método de correção de erros descrito no Capítulo 3. Os spins nucleares dos três átomos de Flúor (distinguíveis) são as representações físicas dos q-bits ilustrados na Figura 59. Os valores dos acoplamentos escalares e dos deslocamentos químicos estão listados na Figura 60. Nessa figura também está identificado qual spin nuclear foi utilizado para representar fisicamente cada q-bit.

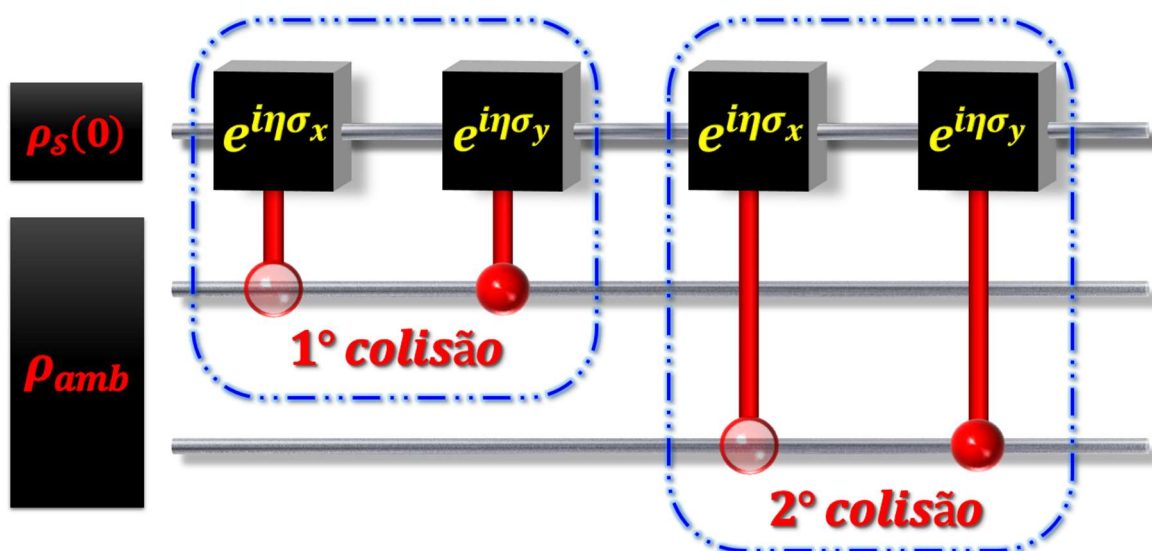


Figura 59 - Circuito quântico do modelo colisional. O sistema é representado pelo primeiro q-bit, $\rho_S(0)$, e as duas partículas do ambiente são representadas pelo segundo e terceiro q-bits, ρ_{amb} . As intensidades das interações são caracterizadas pelo parâmetro η . Em nossos estudos, implementamos o circuito quântico apresentado acima e determinamos o estado do sistema S , via tomografia de estado quântico, após cada colisão.

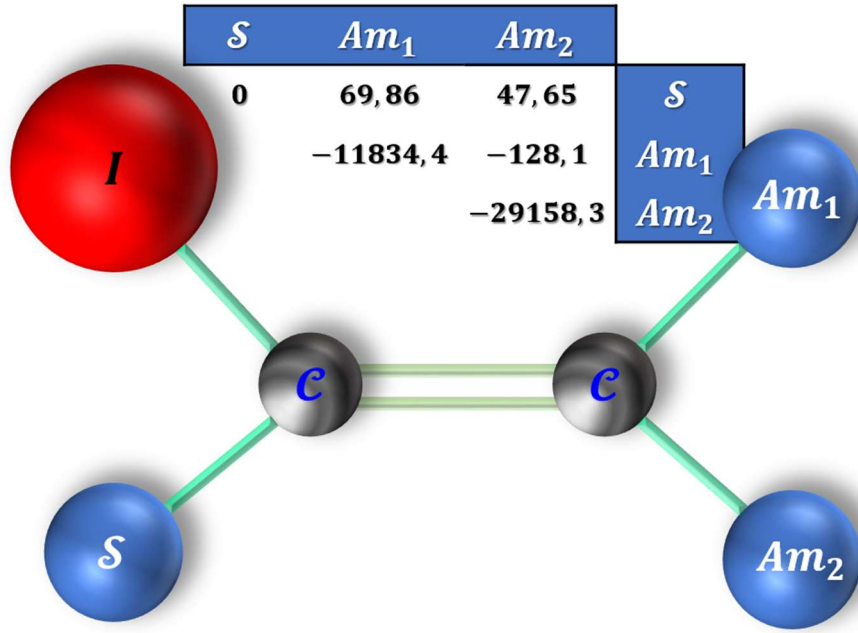


Figura 60 - Valores dos acoplamentos escalares e dos deslocamentos químicos dos spins nucleares que representaram fisicamente nossos q-bits. As esferas azuis representam os átomos de Flúor, a vermelha representa o átomo de Iodo e as cinzas representam os átomos de Carbono da molécula de C_2F_3I . O sistema é rotulado pela letra S , e as duas partículas do ambiente estão identificadas pelos símbolos Am_1 e Am_2 .

Antes de implementar o circuito apresentado na Figura 59, precisamos criar o estado $\rho_S(0) \otimes \rho_{amb}$. Para tanto, implementamos um algoritmo para produzir o estado pseudo-puro de 3 q-bits. Ao fazer isso, o estado dos 3 q-bits será descrito pela seguinte matriz densidade:

$$\rho_{pps} = \frac{(1 - \varepsilon)\mathbb{I}}{8} + \varepsilon|000\rangle\langle 000|. \quad (7.11)$$

Nesse estudo consideramos três estados iniciais distintos para os q-bits do ambiente. Esses estados diferem-se pelo valor do parâmetro q . Para preparar esses estados, implementamos o circuito quântico ilustrado na Figura 61, variando o tempo τ_1 das duas evoluções livres. Na tabela 5 estão listados os tempos de evoluções livres usados para preparar os três estados iniciais do ambiente. Note que para prepararmos o estado $\rho_{S_1}(0)$, após implementarmos o circuito quântico ilustrado na Figura 61, devemos realizar uma rotação de 180° em torno do eixo x no estado do sistema S .

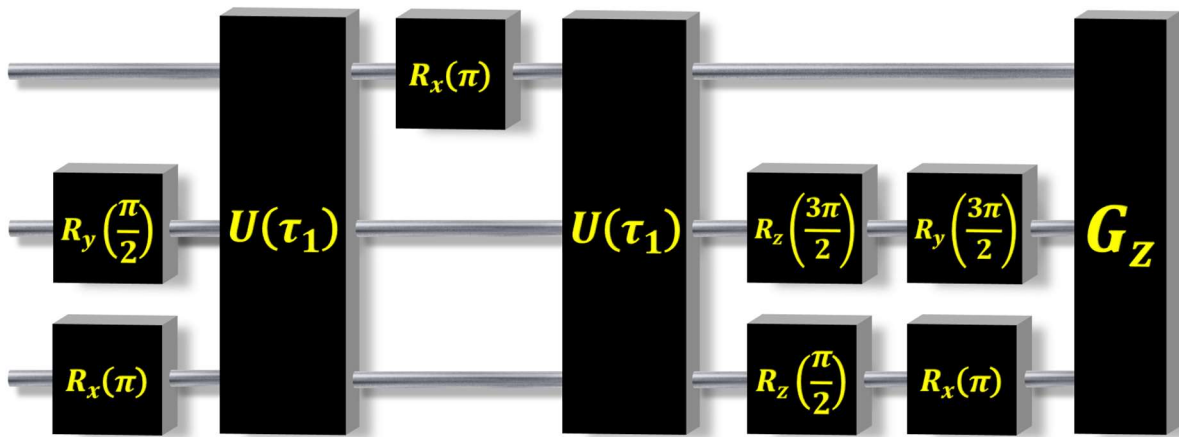


Figura 61 - Circuito quântico utilizado para produzir o estado inicial do ambiente, após a preparação do estado pseudo-puro. No circuito, o primeiro q-bit representa o sistema $\mathcal{S}$ e os outros dois q-bits representam as duas partículas do ambiente. Ao variar o valor de τ_1 , conseguimos preparar o estado do ambiente para diferentes valores de q . Os valores de τ_1 utilizados nesse estudo estão listados na tabela 4. Esta é uma versão simplificada do circuito, no circuito implementado os tempos das evoluções livres são ligeiramente diferentes para podermos corrigir alguns erros. Contudo, a evolução efetiva do sistema é equivalente à evolução descrita neste circuito (ver Capítulo 3).

q	τ_1 (ms)
0	1,1628
0,15	0,5819
0,25	0,4199

Tabela 5 - Valor de τ_1 para produzir o estado inicial do ambiente com um determinado valor de q .

Para implementar o modelo colisional via RMN (Figura 59), projetamos e otimizamos uma sequência de pulsos e evoluções livres para cada colisão. Estas duas sequências estão ilustradas nas Figuras 62 e 63. Conforme mencionado anteriormente, a intensidade das colisões é controlada pelo parâmetro η . Nos circuitos ilustrados nas Figuras 62 e 63, o parâmetro η assumiu valores no intervalo $[0,005; 0,1]$ rad. Convertendo para grau, o menor valor desse intervalo equivale, aproximadamente, a $0,3^\circ$. Para implementar rotações dessa magnitude, além de usarmos o método de correção de erros descrito no Capítulo 3, otimizamos (conjuntamente)

a amplitude e a duração dos pulsos que implementam essas pequenas rotações. Isto foi feito por meio de vários testes experimentais e simulações teóricas. Após esta otimização, conseguimos implementar essas pequenas rotações com um erro estimado de $0,03^\circ$. Esse erro foi estimado a partir dos dados usados para calibrar os pulsos.

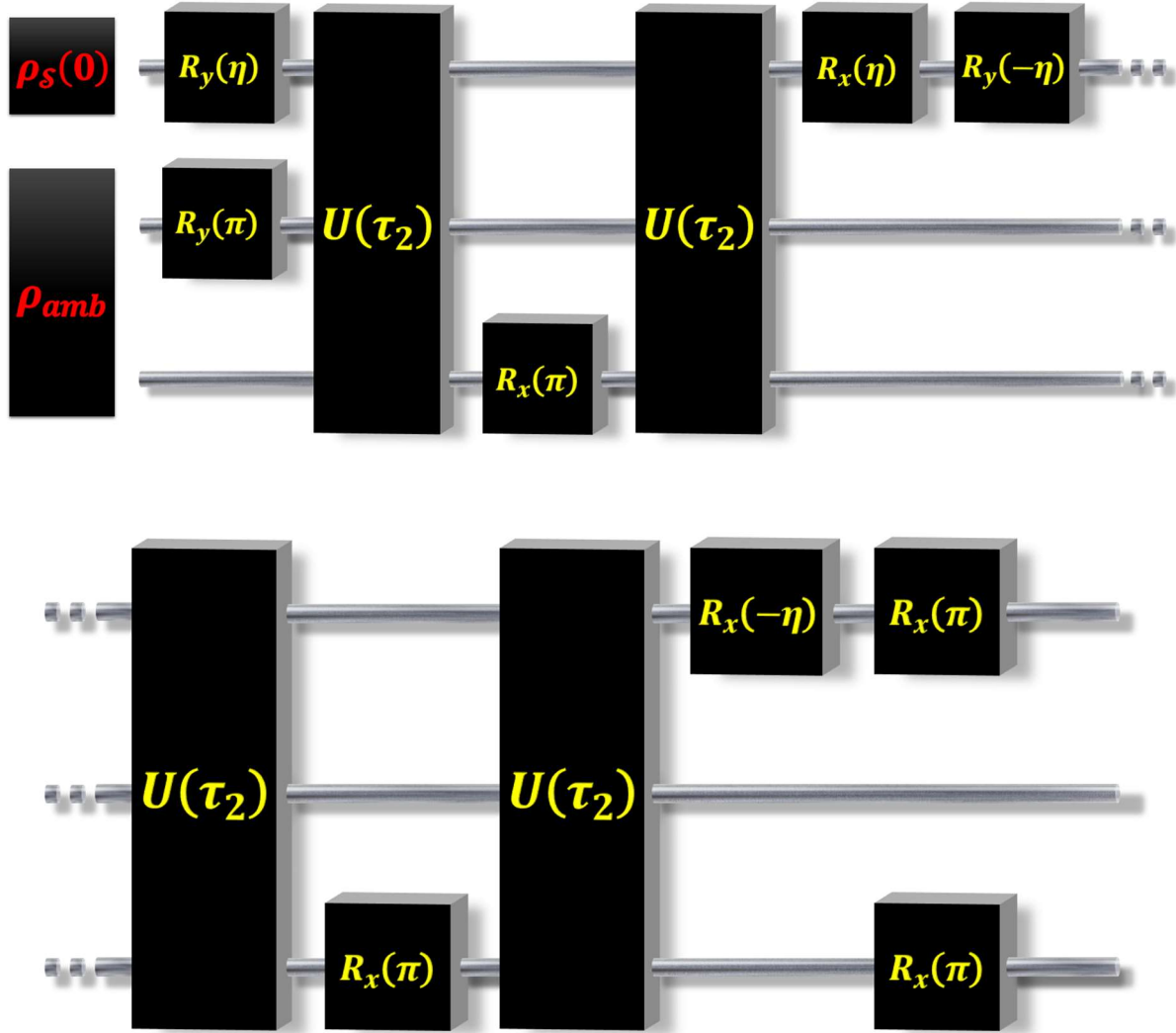


Figura 62 - Circuito quântico utilizado para implementar a primeira colisão. O parâmetro η assumiu valores no intervalo $[0,005; 0,1]$ *rad*. Nesse circuito, os spins nucleares devem experimentar evoluções livres por um tempo $\tau_2 = \frac{1}{4J_S, Am_1} \sim 3,58$ *ms*. Esta é uma versão simplificada do circuito. No circuito implementado os tempos das evoluções livres são ligeiramente diferentes para podermos corrigir alguns erros. Contudo, a evolução efetiva do sistema é equivalente à evolução descrita neste circuito (ver Capítulo 3).

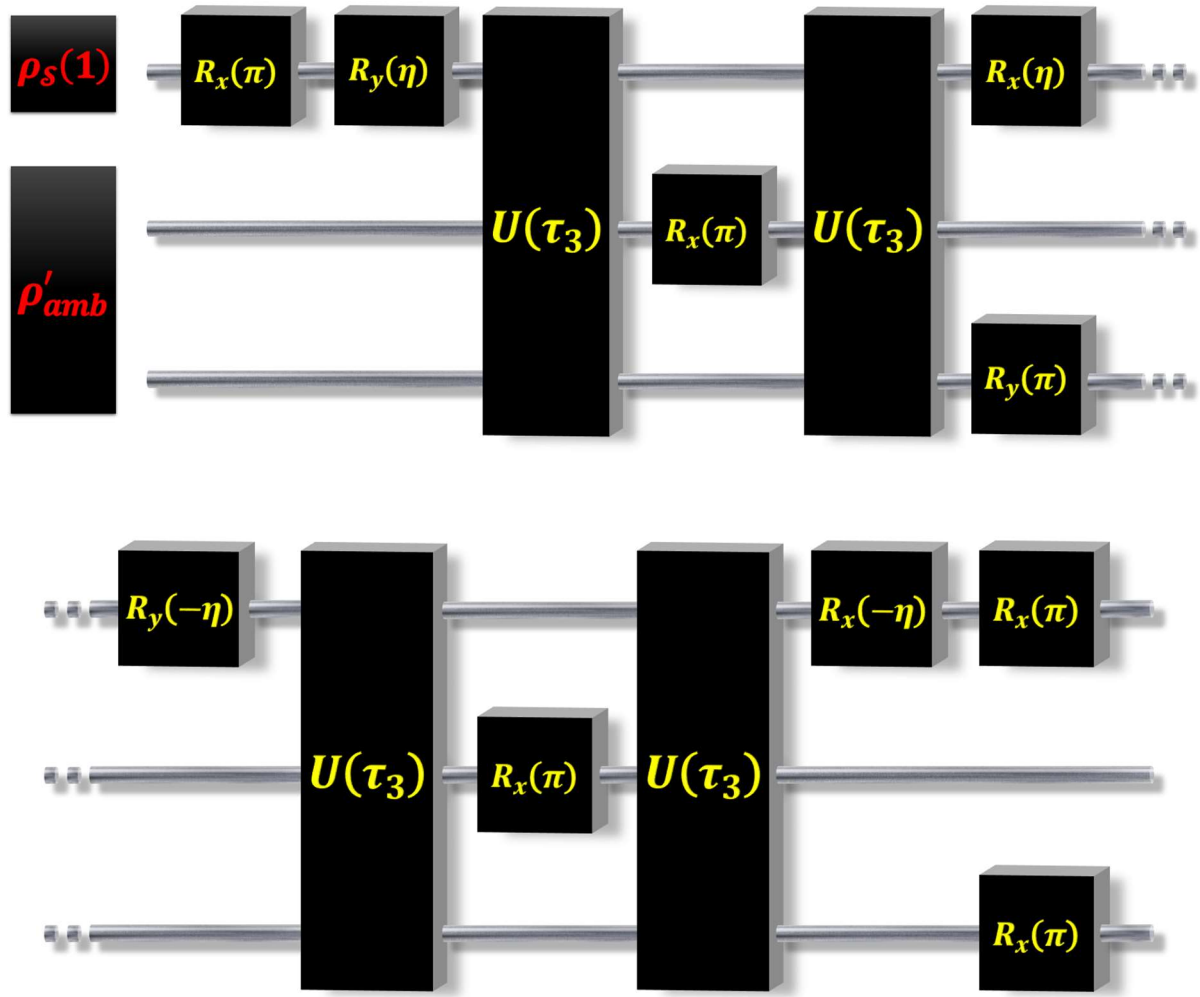


Figura 63 - Circuito quântico utilizado para implementar a segunda colisão. A matriz densidade ρ'_{amb} descreve o estado das partículas do ambiente após a primeira colisão. Nesse circuito, os spins nucleares devem experimentar evoluções livres por um tempo $\tau_3 = \frac{1}{4J_{S,Am_2}} \sim 5,25 \text{ ms}$.

Esta é uma versão simplificada do circuito. No circuito implementado os tempos das evoluções livres são ligeiramente diferentes para podermos corrigir alguns erros. Contudo, a evolução efetiva do sistema é equivalente à evolução descrita neste circuito (ver Capítulo 3).

O estado do sistema S foi determinado, via tomografia de estado quântico, após cada colisão. Com esses dados foi possível determinar o grau de não-markovianidade do processo estocástico implementado. O tempo para implementar o maior circuito quântico desse experimento (composto pela preparação do estado inicial e mais as duas colisões) foi menor que 0,03 s. Por conta disso, os erros causados pela relaxação transversal são pequenos, quando comparados com as outras fontes de erros, e podem ser desconsiderados.

7.1.3 Resultados

Uma vez obtida as matrizes densidades que descrevem o estado do sistema $\mathcal{S}$ após a primeira e a segunda colisão de alguns processos estocásticos, utilizamos a Equação 7.10 para calcular o grau de não-markovianidade destes processos. O resultado desse cálculo e a previsão teórica estão representados graficamente na Figura 64.

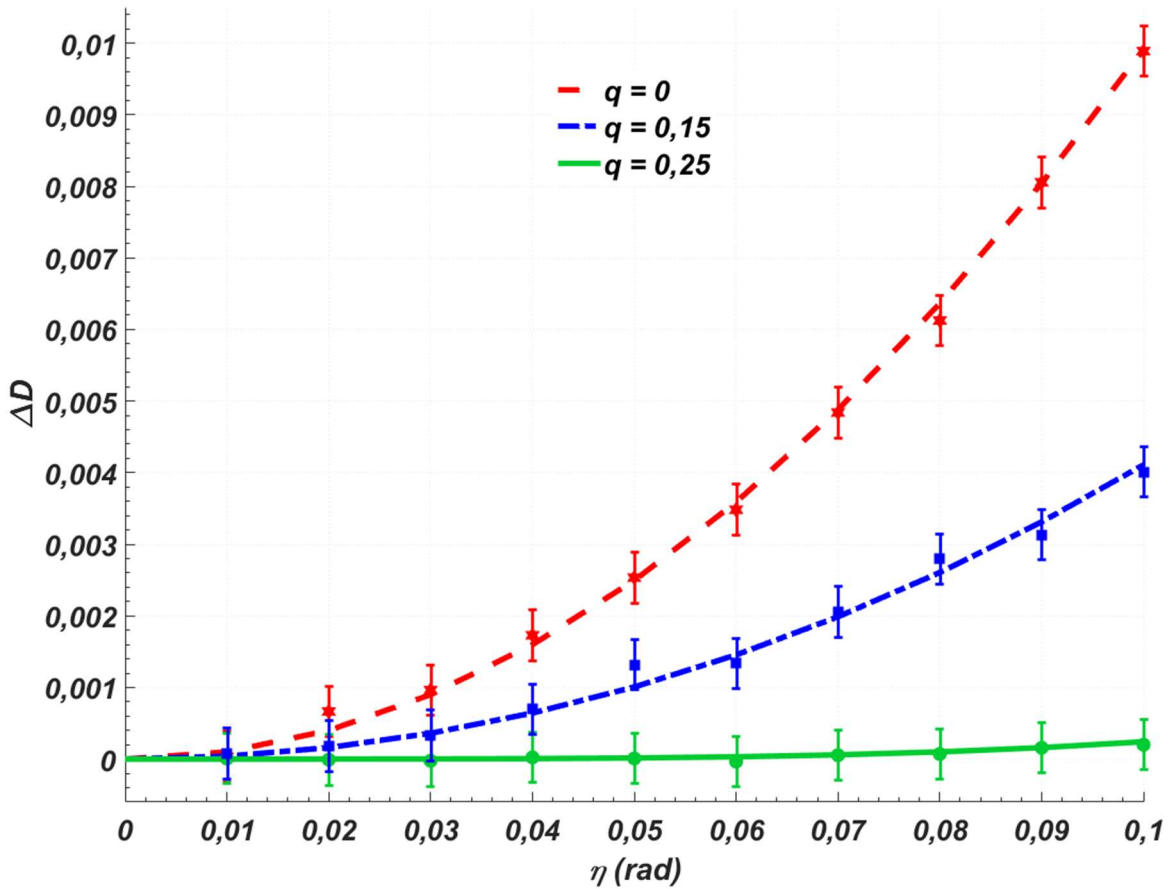


Figura 64 - Medida do grau de não-markovianidade de diferentes processos estocásticos. Para produzir esse gráfico, realizamos diversos experimentos variando o valor da intensidade das colisões (η) e o valor da correlação entre as colisões (q). A partir das matrizes densidades do sistema $\mathcal{S}$, após a primeira e a segunda colisão, calculamos o valor de ΔD . Essa função é uma medida de não-markovianidade baseada na distância de traço.

A partir do resultado ilustrado na Figura 64, podemos constatar que o estado inicial do ambiente influencia no quanto um processo não-markoviano se difere de um markoviano. Conforme esperado, podemos ver nos resultados experimentais que quanto maior for a correlação

entre as duas colisões, maior será o grau de não-markovianidade do processo estocástico. Também notamos que mesmo quando reduzimos o nível da correlação entre as colisões (curva com $q = 0,25$), se aumentarmos a intensidade da colisão, o grau de não-markovianidade do processo estocástico irá aumentar.

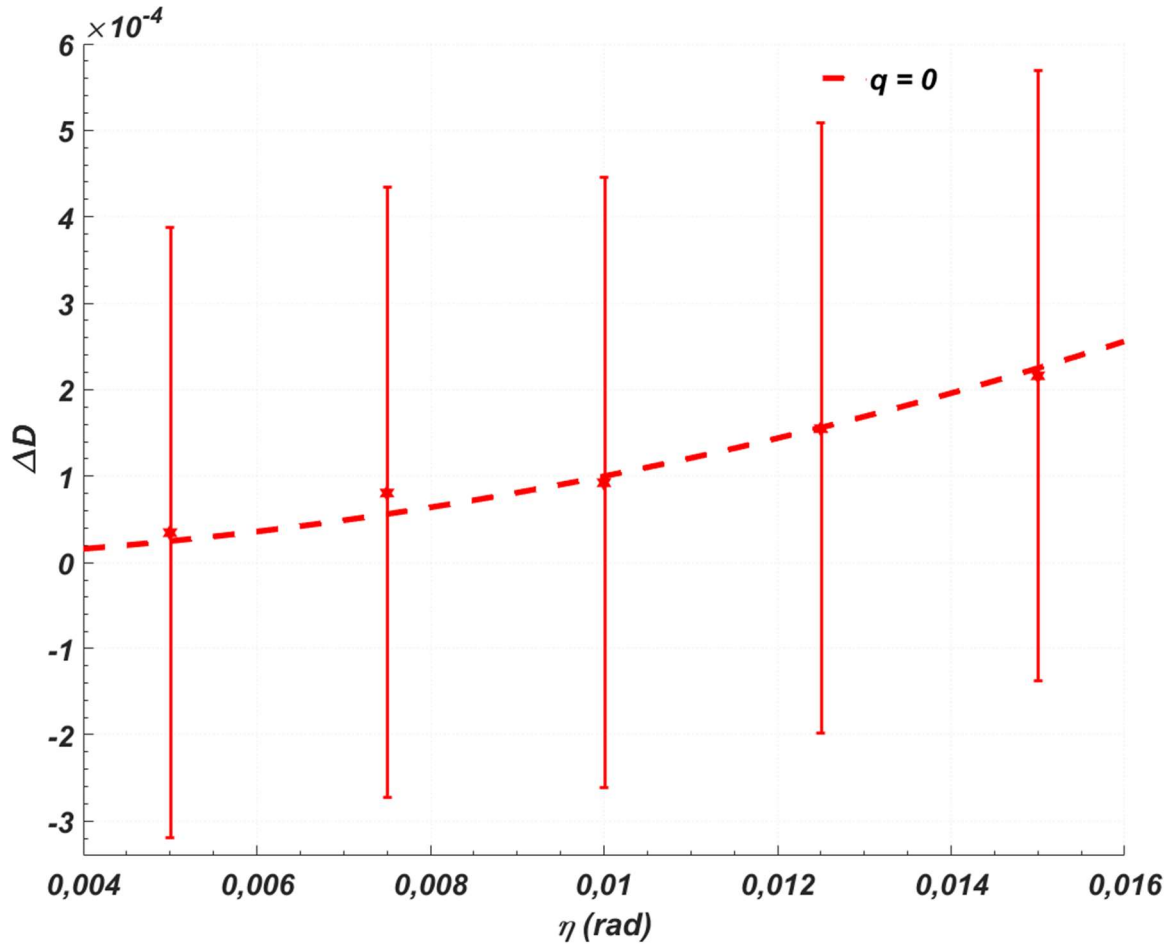


Figura 65 - Medida do grau de não-markovianidade com falta de resolução experimental. Para produzir esse gráfico, realizamos diversos experimentos variando o valor da intensidade das colisões (η). A partir das matrizes densidades do sistema $\mathcal{S}$, após a primeira e a segunda colisão, calculamos o valor de ΔD . Devido ao erro experimental, nesse caso não podemos concluir pelos dados experimentais se o processo estocástico é markoviano.

Para tentar estudar, experimentalmente, até quando temos resolução para identificar se um processo estocástico é não-markoviano, implementamos o modelo colisional para valores de η na vizinhança do ponto 0,01 rad (Figura 65). Nesse caso, embora seja possível demonstrar teoricamente que o processo é não-markoviano, devido à falta de resolução experimental não

podemos caracterizar tal processo. Logo, com nosso aparato experimental, podemos garantir que um processo estocástico é não-markoviano apenas se ΔD for maior que, aproximadamente, $3,5 \times 10^{-4}$. Esse valor é igual a nossa incerteza sobre o valor de ΔD .

7.1.4 Conclusão

Por meio da técnica de RMN conseguimos implementar um processo estocástico não-markoviano controlado, onde o sistema e o ambiente foram representados por spins nucleares (q-bits). Este processo foi discretizado utilizando um modelo colisional. Graças a isso, verificamos experimentalmente que ao aumentarmos a quantidade de correlação entre as colisões ou a intensidade das interações, o grau de não-markovianidade do processo aumenta. Por fim, descobrimos que utilizando a técnica de RMN, podemos garantir que um processo estocástico é não-markoviano se tivermos $\Delta D > 3,5 \times 10^{-4}$. Podemos usar esse resultado para testar mecanismos que geram números aleatórios, e assim garantir (com a resolução de $\Delta D \sim 3,5 \times 10^{-4}$) se tais mecanismos implementam processos estocásticos markovianos. Além disso, nosso estudo pode ser utilizado para realizarmos processos estocásticos controlados em sistemas quânticos. Como exemplo, poderíamos usar um processo não-markoviano controlado para implementarmos uma termalização controlada [73] .

8 Conclusões

Neste Capítulo estão descritas as conclusões e os planos futuros para cada trabalho descrito nesta tese. Além disso, descrevemos os temas de outros trabalhos que foram desenvolvidos e finalizados nesses últimos 4 anos. Por fim, descrevemos alguns trabalhos que estão em andamento e apresentamos as conclusões finais desta tese.

O primeiro trabalho descrito nesta tese é um estudo experimental sobre a versão quântica do Princípio de Landauer. Nesse estudo, utilizamos a técnica de RMN para verificar e validar a versão quântica do princípio de Landauer que foi desenvolvida por Reeb e Wolf [12]. Graças a um método que possibilita determinar o calor médio dissipado por um sistema quântico sem realizar medidas projetivas seletivas [57], conseguimos determinar o calor médio dissipado ao apagar 1 bit de informação que estava armazenado em um sistema quântico. Além disso, conseguimos determinar o calor médio dissipado ao implementarmos algumas portas lógicas quânticas. Em seguida, empregando o método de tomografia de estado quântico, conseguimos determinar o estado do sistema quântico e do reservatório térmico, que são citados no Princípio de Landauer, antes e após uma operação lógica ser implementada. Com esses dados em mãos, calculamos as quantidades entrópicas presentes na versão quântica do Princípio de Landauer. Com os valores das quantidades entrópicas e do calor médio dissipado, conseguimos validar experimentalmente a versão quântica do Princípio de Landauer. Um plano futuro para este trabalho, seria aumentar, gradualmente, a dimensão do reservatório térmico e verificar experimentalmente o comportamento das quantidades entrópicas presentes na versão quântica do Princípio de Landauer.

No segundo trabalho descrito nesta tese, falamos sobre a implementação de um demônio de Maxwell quântico. Por estarmos trabalhando com sistemas quânticos, para projetar o demônio de Maxwell utilizamos uma teoria que ainda está sendo construída (a versão quântica da Termodinâmica de Informação [9] e [14]). Por conta disso, além de termos sucesso ao implementar o demônio de Maxwell quântico, conseguimos verificar e validar experimentalmente diversos fatores dessa nova teoria. Em nosso trabalho, também conseguimos derivar uma equação que pode ser usada para aumentar a performance do demônio. Além disso, observamos que as previsões teóricas obtidas ao utilizarmos nossa equação estão de acordo com nossos dados experimentais. Como plano futuro para este trabalho, desejamos projetar e implementar uma versão quântica da máquina de Szilard.

O terceiro trabalho descrito nesta tese é sobre um algoritmo de recozimento quântico implementado com o auxílio da técnica de RMN. Em nosso algoritmo, simulamos uma evolução adiabática (do ponto de vista da mecânica quântica [17]) para encontrar o estado fundamental de um sistema quântico composto por duas partículas com número quântico de spin igual a $1/2$. Após fixarmos a duração dessa evolução adiabática, conseguimos projetar uma sequência robusta a erros de relaxação transversal. Tal sequência é composta por mais de mil pulsos de radiofrequência e mais de 200 ms de evolução livre sobre a ação do hamiltoniano natural dos spins nucleares da molécula de Clorofórmio, na presença de um campo magnético uniforme na direção z . Verificamos, experimentalmente, que mesmo quando o valor do tempo de relaxação transversal é aumentado controladamente, ao aplicarmos um gradiente de campo magnético em nossa amostra, com nossa sequência conseguimos amenizar consideravelmente os erros devido à relaxação transversal. Embora a duração da sequência implementada fosse da ordem do menor tempo de relaxação transversal, conseguimos observar uma alta produção de emaranhamento durante a implementação do algoritmo de recozimento, o que é mais um indicativo do sucesso de nossa sequência em amenizar os erros devido à relaxação transversal. Por fim, ao levarmos em conta as fontes de erros que não estão ligadas à relaxação transversal, conseguimos afirmar, com uma grande probabilidade de sucesso, qual é o estado fundamental do sistema. Como plano futuro, queremos realizar um estudo experimental sobre a produção média de entropia durante a implementação desse algoritmo [74].

No último trabalho descrito nesta tese, descrevemos um estudo experimental sobre processos markovianos. Empregando a técnica de RMN, conseguimos implementar um processo estocástico controlável, utilizando um modelo colisional. Ao fazer isso, estudamos um tipo de processo estocástico não-markoviano que muitas vezes acaba sendo considerado markoviano devido à falta de resolução de um aparato experimental. Utilizando nosso modelo colisional e um método para determinar o grau de não markovianidade de um processo estocástico, conseguimos visualizar com nossos dados experimentais os fatores que fazem emergir a não-markovianidade de um processo estocástico. Além disso, conseguimos determinar com quanta precisão nosso equipamento experimental pode ser usado para determinarmos se um processo estocástico é markoviano ou não. Descobrimos que a resolução de nosso equipamento é duas ordens de grandeza maior que a resolução de outros equipamentos [19]. Como plano futuro, queremos realizar um estudo experimental sobre a utilização de um processo estocástico controlado para implementar uma termalização eficiente [73].

Além dos trabalhos descritos nesta tese, realizamos mais quatro trabalhos experimentais. Embora tais trabalhos já estejam finalizados, eles ainda não foram publicados. Por esse motivo, tais trabalhos não foram abordados nesta tese. Os temas desses trabalhos são:

1. *Um estudo do ciclo de uma máquina térmica quântica;*
2. *Uma máquina térmica quântica super-adiabática;*
3. *Estados térmicos e relações de incerteza;*
4. *Utilizando correlações quânticas para inverter a seta do tempo.*

Atualmente, estamos desenvolvendo mais quatro trabalhos. Dentre esses, alguns já estão quase finalizados e outros ainda estão em seus estágios iniciais. Os temas de tais trabalhos e seu progresso atual estão listados a seguir:

1. *Uma máquina térmica quântica que viola a desigualdade de Leggett-Garg [75] - este trabalho já está quase finalizado, já conseguimos implementar a máquina e verificar experimentalmente a violação da desigualdade de Leggett-Garg;*
2. *Um novo método para determinar o calor ou trabalho médio dissipado por um sistema quântico com poucas medidas - este trabalho está em seu estágio inicial. Já temos algumas simulações, mas ainda não realizamos nenhum experimento;*
3. *Transformando correlações espaciais em temporais - este trabalho está em seu estágio inicial. Já possuímos alguns resultados teóricos e algumas simulações;*
4. *Um método de correção de erros para implementar processos termodinâmicos em sistemas de até 4 q-bits¹³ - este trabalho está em estado intermediário de desenvolvimento, já realizamos algumas simulações considerando um sistema composto por 4 q-bits e alguns testes experimentais com um sistema de 3 q-bits.*

Nesta tese apresentamos trabalhos que envolvem as áreas da Computação Quântica, Informação Quântica, Termodinâmica e Mecânica Estatística. Vimos que os conceitos da área da Informação ajudaram a resolver um mistério centenário na área da Termodinâmica. Em contrapartida, vimos que a Termodinâmica e a Mecânica Estatística também contribuíram para o ramo da Computação e Informação, já que a partir de um processo termodinâmico, conseguimos desenvolver um poderoso algoritmo para solucionar problemas de otimização. Além disso, vimos que um processo estocástico, o qual é amplamente estudado na área da Mecânica Estatística, é crucial para a área da Computação e Informação, pois tal processo é utilizado para o envio de mensagens seguras. Com esta tese conseguimos ilustrar muito bem como essas áreas da ciência

¹³ Este é um trabalho individual. Neste trabalho, consideramos uma molécula homonuclear para representar fisicamente os 4 q-bits.

podem ser beneficiadas quando são estudadas conjuntamente. Esperamos que nossos estudos contribuam para o desenvolvimento e a união dessas áreas.

Bibliografia

- [1] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Waveland Press, 2008.
- [2] “wikipedia,” [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Second_law_of_thermodynamics. [Acesso em 25 Junho 2017].
- [3] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*, Dover, 1871.
- [4] W. Thomson, “Kinetic Theory of the Dissipation of Energy,” *Nature*, vol. 9, p. 441, 1874.
- [5] C. H. Bennett, “Demons, Engines and the Second Law,” *Scientific American*, vol. 257(5), pp. 108-116, 1987.
- [6] L. Brillouin, “Maxwell's Demon Cannot Operate: Information and Entropy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, p. 334, 1951.
- [7] C. E. Shannon, “A Mathematical Theory of Communication,” *Bell System Technical Journal*, vol. 27, p. 379–423, 1948.
- [8] R. Landauer, “Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 5, pp. 183 - 191, 1961.
- [9] T. Sagawa, *Thermodynamics of Information Processing in Small Systems*, Springer Japan, 2013.
- [10] A. Berut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider e E. Lutz, “Experimental verification of Landauer’s principle linking information and thermodynamics,” *Nature*, vol. 483, p. 187, 2012.
- [11] J. Goold, M. Huber, A. Riera, L. del Rio e P. Skrzypczyk, “The role of quantum information in thermodynamics—a topical review,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 49, 2016.
- [12] D. Reeb e M. M. Wolf, “An improved Landauer principle with finite-size corrections,” *New Journal of Physics*, vol. 16, 2014.
- [13] J. P. S. Peterson, R. S. Sarthour, A. M. Souza, I. S. Oliveira, J. Goold, K. Modi, D. O. Soares-Pinto e L. C. Céleri, “Experimental demonstration of information to energy conversion in a quantum system at the Landauer limit,” *Proc. R. Soc. A*, vol. 472, n° 2188, p. 20150813, 2016.
- [14] Y. Morikuni e H. Tasaki, “Quantum Jarzynski-Sagawa-Ueda Relations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 143, p. 1–10, 2011.
- [15] P. A. Camati, J. P. S. Peterson, T. B. Batalhão, K. Micadei, A. M. Souza, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira e R. M. Serra, “Experimental Rectification of Entropy Production by Maxwell’s Demon in a Quantum System,” *Physical Review Letters*, vol. 117, p. 240502, 2016.
- [16] A. Das e B. K. Chakrabarti, “Colloquium: Quantum annealing and analog quantum computation,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, p. 1061, 2008.
- [17] T. Albash e D. A. Lidar, “Adiabatic Quantum Computing,” *arxiv*, vol. 1611.04471v1, 2016.
- [18] J. P. S. Peterson, R. S. Sarthour, A. M. Souza, I. S. Oliveira, F. Brito e F. de Melo, “Reliability of digitized quantum annealing and the decay of entanglement,” *arXiv:1611.00204*, 2016.

- [19] N. K. Bernardes, J. P. S. Peterson, R. S. Sarthour, A. M. Souza, C. H. Monken, I. Roditi, I. S. Oliveira e M. F. Santos, "High Resolution non-Markovianity in NMR," *arXiv:1603.05667*, 2016.
- [20] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [21] G. J. Chaitin, *Information randomness and incompleteness: papers on algorithmic information theory*, Singapore: World Scientific, 1990.
- [22] W. Gerlach e O. Stern, "Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld," *Zeitschrift für Physik*, vol. 9, p. 349–352, 1922.
- [23] W. Gerlach e O. Stern, "Das magnetische Moment des Silberatoms," *Zeitschrift für Physik*, vol. 9, p. 353–355, 1922.
- [24] W. Gerlach e O. Stern, "Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms," *Zeitschrift für Physik*, vol. 8, p. 110–111, 1922.
- [25] J. J. Sakurai e J. J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 2ª ed., San Francisco: Pearson, 2010.
- [26] S. A. Goudschmidt e G. H. Uhlenbeck, "Spinning Electrons and the Structure of Spectra," *Nature*, vol. 117, pp. 264-265, 1926.
- [27] S. V. S., *Table of Isotopes*, New York: Wiley, 1978.
- [28] D. (. D. Kaseman, S. OZCAN e S. Du, "chem.libretexts.org," LibreTexts, 10 05 2015. [Online]. Available: http://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory. [Acesso em 03 1 2017].
- [29] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, 1989.
- [30] C. Cohen-Tannoudj, B. Diu e F. Laloe, *Quantum Mechanics*, vol. I, Wiley, 1991.
- [31] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*, Pearson Education, 2011.
- [32] I. S. Oliveira, T. J. Bonagamba, R. S. Sarthour, J. C. C. Freitas e R. R. de Azevedo, *NMR quantum information processing*, Amsterdam: The Netherlands: Elsevier, 2007.
- [33] F. Bloch, "Nuclear Induction," *Physical Review*, vol. 70, pp. 460-473, 1946.
- [34] E. L. Hahn, "Spin Echoes," *Physical Review*, vol. 80, pp. 580-594, 1950.
- [35] H. Y. Carr e E. M. Purcell, "Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments," *Physical Review*, vol. 94, pp. 630-638, 1954.
- [36] E. Alvarado, "Diffusion experiments with Vnmrj 2.2C and 2.2D," University of Michigan, 04 dezembro 2010. [Online]. Available: <https://lsa.umich.edu/content/dam/chem-assets/chem-docs/diffusion.pdf>. [Acesso em 20 maio 2016].
- [37] E. O. Stejskal e J. E. Tanner, "Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, 1965.
- [38] R. P. Feynman, "Simulating physics with computers," *International Journal of Theoretical Physics*, vol. 21, pp. 467-488, 1981.
- [39] D. Deutsch, "Quantum Theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 400, p. 97–117, 1985.
- [40] M. A. Nielsen e I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press, 2011.

- [41] R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki e K. Horodecki, “Quantum entanglement,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, p. 865, 2009.
- [42] D. Lu, K. Li, J. Li, H. Katiyar, A. J. Park, G. Feng, T. Xin, H. Li, G. Long, A. Brodutch, J. Baugh, B. Zeng e R. Laflamme, “Towards quantum supremacy: enhancing quantum control by bootstrapping a quantum processor,” *arxiv.org*, vol. 1701.01198, 2017.
- [43] G. M. Leskowitz e L. J. Mueller, “State interrogation in nuclear magnetic resonance quantum-information processing,” *PHYSICAL REVIEW A*, vol. 69, 052302 (2004).
- [44] N. Gershenfeld e I. Chuang, “Bulk spin-resonance quantum computation,” *Science*, vol. 275, pp. 350-356, 1997.
- [45] C. A. Ryan, C. Negrevergne, M. Laforest, E. Knill e R. Laflamme, “Liquid-state nuclear magnetic resonance as a testbed for developing quantum control methods,” *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 012328, 2008.
- [46] C. E. Shannon, “Prediction and Entropy of Printed English,” *Bell System Technical Journal*, vol. 30, p. 50–64, 1951.
- [47] M. Tribus e E. C. McIrvine, “Energy and information,” *Scientific American*, vol. 224, pp. 178-184, 1971.
- [48] J. v. Neumann, “Thermodynamik quantummechanischer Gesamtheiten,” *Gött. Nach.*, vol. 1, pp. 273-291, 1927.
- [49] J. v. Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Berlin: Springer, 1932.
- [50] E. Schrödinger, “Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik,” *Naturwissenschaften*, vol. 23, p. 807, 1935.
- [51] A. Einstein, B. Podolsky e N. Rosen, “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?,” *Phys. Rev.*, vol. 47, p. 777, 1935.
- [52] J. S. Bell, “On the Einstein-Podolsky-Rosen paradox,” *Physics*, vol. 1, p. 195, 1964.
- [53] A. Peres, “Separability Criterion for Density Matrices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 1413, 1996.
- [54] G. Vidal e R. F. Werner, “Computable measure of entanglement,” *Physical Review A*, vol. 65, p. 032314, 2002.
- [55] N. Chandra e R. Ghosh, *Quantum Entanglement in Electron Optics*, Springer, 2013.
- [56] A. O. Orlov, C. S. Lent, C. C. Thorpe, G. P. Boechler e G. L. Snider, “Experimental Test of Landauer’s Principle at the Sub-kBT Level,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 06FE10, 2012.
- [57] J. Goold, U. Poschinger e K. Modi, “Measuring the heat exchange of a quantum process,” *Phys. Rev. E*, vol. 90, p. 020101, 2014.
- [58] P. Talkner, M. Campisi e P. Hänggi, “Fluctuation theorems in driven open quantum systems,” *J. Stat. Mech.*, vol. 2009, p. P02025, 2009.
- [59] L. Szilard, “über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 53, p. 840–856, 1929.
- [60] T. Sagawa e M. Ueda, “Minimal Energy Cost for Thermodynamic Information Processing: Measurement and Information Erasure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 250602, 2009.
- [61] T. Sagawa e M. Ueda, “Generalized Jarzynski Equality,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, 2010.

- [62] C. Jarzynski, "Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 2690, 1997.
- [63] K. Jacobs, Quantum measurement theory and its application, Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [64] H. J. Groenewold, "A problem of information gain by quantal measurements," *Int. J. Theor. Phys.*, vol. 4, p. 327, 1971.
- [65] M. Ozawa, "On information gain by quantum measurements of continuous observables," *J. Math. Phys.*, vol. 27, p. 759, 1986.
- [66] F. Buscemi, M. Hayashi e M. Horodecki, "Global information balance in quantum measurements," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 210504, 2008.
- [67] G. Mazzola e M. Troyer, "Quantum Monte Carlo Annealing with Multi-Spin Dynamics," *arxiv*, vol. 1701.08775, 2017.
- [68] T. Castellani e A. Cavagna, "Spin-glass theory for pedestrians," *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2005, 2005.
- [69] J. Rau, "Relaxation Phenomena in Spin and Harmonic Oscillator Systems," *Phys. Rev.*, vol. 129, p. 1880, 1963.
- [70] M. Ziman, P. Stelmachovic e V. Buzek, "Description of Quantum Dynamics of Open Systems Based on Collision-Like Models," *Open Syst. Inf. Dyn.*, vol. 12, pp. 81-91, 2005.
- [71] N. K. Bernardes, A. R. R. Carvalho, C. H. Monken e M. F. Santos, "Environmental correlations and Markovian to non-Markovian transitions in collisional models," *Phys. Rev. A*, vol. 90, p. 032111, 2014.
- [72] H.-P. Breuer, E.-M. Laine e J. Piilo, "Measure for the Degree of Non-Markovian Behavior of Quantum Processes in Open Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 210401, 2009.
- [73] V. Mukherjee, V. Giovannetti, R. Fazio, S. F. Huelga, T. Calarco e S. Montangero, "Efficiency of quantum controlled non-Markovian thermalization," *New J. Phys.*, vol. 17, p. 063031, 2015.
- [74] M. Ohzeki, "Quantum Annealing with the Jarzynski Equality," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 050401, 2010.
- [75] "wikipedia," [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Leggett%E2%80%93Garg_inequality. [Acesso em 09 07 2017].
- [76] L. M. K. Vandersypen e I. L. Chuang, "NMR techniques for quantum control and computation," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, p. 1037, 2005.