Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CBPF

Alexandre Costard Soares

Engenharia de pulsos para o processamento de informação quântica através de RMN

Mestrado em Física

Dissertação de Mestrado, sob a orientação dos Professores Ivan dos Santos Oliveira Júnior e Roberto Silva Sarthour Júnior, apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como parte dos requesitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas.

Rio de Janeiro
Abril - 2012

Agradecimentos

Agradeço primeiramente os os professores Ivan Oliveira e Roberto Sarthour, por me aceitarem no grupo e pela orientação e amizade.

Agradeço também os amigos de laboratório: Ruben, André, Jefferson e Fátima, pelos ensinamentos, discussões e conversas enquanto experimentos rodavam ou a máquina bebia nitrogênio.

Aos amigos de sala e corredor: Guillermo, Naiara, Thiago, César, André, Saulo, Dani e Paulo pela amizade, joguinhos e conversas nem sempre científicas e quase sempre animadas.

Agradeço também ao professor Eduardo de Azevêdo por estar disponível quando era necessário algum conhecimento técnico obscuro. Ao professor João Teles, cuja tese de doutorado foi extremamente valioso para meu trabalho.

Agradeço também a meus pais e irmãs, à Larissa em particular, que manteve toda a logística funcionando (espero honestamente ter ajudado em alguns momentos...). Formidável, essa menina.

Aos amigos bizarros de São Cristóvão, seja Marinho, Galiaço/Barcellos ou Andrade, pelas fanfarrices e bizarrices. Meus adjetivos a vocês não podem ser escritos nesse documento. Ao Carlinhos e Claudinho, pela cerveja mais gelada de São Cristóvão num ambiente com música imprevisível. À cachorra Cindoca (*in memoriam*) e à gata Mindinga, pelas horas de diversão.

Finalmente, agradeço profundamente ao povo brasileiro, que através da CAPES e CNPq financiaram este trabalho. Espero que o investimento tenha valido a pena.

Resumo

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica com um amplo escopo de aplicações, desde tomografias com fins medicinais até o processamento de informação quântica. Uma dificuldade encontrada na espectroscopia e acentuada no seu uso para computação quântica é o controle refinado dos spins nucleares. Ao longo da década de 2000, o uso de otimizações numéricas para obter tal controle foi desenvolvido por diferentes grupos, com o surgimento de dois métodos em particular: o SMP (*Strongly Modulating Pulses*), publicado em 2002 pelo grupo de do MIT, e o GRAPE (*Gradient Ascent Pulse Engineering*), publicado em 2005 pelo grupo da TU München.

O objetivo do trabalho descrito nessa dissertação consiste na implementação de pulsos otimizados usando o GRAPE para a implementação de portas lógicas através da RMN. Para isso, descrevemos quanticamente as ferramentas básicas que a RMN tem a nos oferecer, possibilitando o controle universal de sistemas quânticos, e realizamos um estudo de diversos métodos de otimização numérica apropriados. Além disso, usamos um método de preparação de estados pseudo-puros publicado recentemente pelo grupo de Oxford. Usando uma versão conceitualmente simples do GRAPE obtivemos pulsos com fidelidades superiores a 0.9 para sistemas de dois q-bits, além de resultados promissores para experimentos com sistemas com mais q-bits, a serem realizados em um futuro próximo.

Com o conhecimento obtido ao longo do trabalho, apontamos ainda possíveis caminhos para o aperfeiçoamento de nossas implementações, tanto numericamente quanto experimentalmente. O código com o qual realizamos nossas otimizações pode ser encontrado no Apêndice. Todos os experimentos aqui descritos foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, em um espectrômetro de RMN Varian 500MHz.

Abstract

Nuclear magnetic resonace (NMR) has a wide range of applications, from medical tomographies to quantum information processing. A major challenge found in NMR spectroscopy with important consequnces in NMR quantum computing is the fine control of the nuclear spins. In the beginning of the 21st century, an approach based on numerical optimizations to get such control began to be developed by different gourps, with the appearance of two methods in particular: SMP (Strongly Modulating Pulses), published in 2002 by the Group at MIT, and GRAPE (Gradient Ascent Pulse Engineering), published in 2005 by the Group at TU München.

The goal of the work described in this thesis concerns the implementation of sequence of pulses optimized using GRAPE to realize quantum logic gates in NMR. In this work, using the formalism of quantum mechanics, we describe the basic tools NMR can offer to allow universal control of quantum systems. We also study a few numerical optimization procedures suitable for GRAPE. To prepare pseudo-pure states we use a recently published method by the Oxford Group. With a conceptually simple GRAPE setup we achieved pulse fidelity above 0.9 for two q-bit systemas, with promising results for larger systems experiments, to be implemented in the near future.

With the know-how obtained with the work described in this thesis, we are able point some directions for improving our implementations, both numerically and experimentally. The code used for our optimizations can be found in the Appendix. All experiments were implemented in the Nuclear Magnetic Resonance Laboratory at CBPF, using a Varian 500MHz NMR spectrometer.

Sumário

1 Introdução p. 7

2 Conceitos básicos p. 9

2.1 Interação com um campo magnético estático . . . . . p. 9

2.2 Interação com ondas eletromagnéticas . . . . . p. 10

2.3 Matriz densidade . . . . . p. 13

2.3.1 Estados Pseudo-Puros . . . . . p. 14

2.4 Relaxação . . . . . p. 14

2.5 Medidas de RMN . . . . . p. 16

2.6 Interações entre spins . . . . . p. 16

2.6.1 Deslocamento químico . . . . . p. 16

2.6.2 Acoplamento J . . . . . p. 17

2.7 Gradientes de campo magnético . . . . . p. 19

3 Controle de sistemas quânticos p. 22

3.1 Portas Lógicas Universais . . . . . p. 22

3.2 Rotações em um q-bit . . . . . p. 23

3.2.1 Sistemas heteronucleares . . . . . p. 23

3.2.2 Sistemas homonucleares . . . . . p. 24

3.3 Portas de dois q-bits . . . . . p. 25

3.4 Refocalização . . . . . p. 26

3.5 GRAPE . . . . . p. 26

3.5.1 Penalidades . . . . . p. 29
3.5.2 Métodos de otimização . . . . . p. 30

4 Resultados p. 33

4.1 Aspectos experimentais . . . . . p. 33
4.1.1 Espectrômetro . . . . . p. 33
4.1.2 Preparação de amostras . . . . . p. 34
4.1.3 Amostras . . . . . p. 35
4.2 Programa de otimização . . . . . p. 37
4.2.1 Preparação . . . . . p. 37
4.2.2 Otimização . . . . . p. 38
4.2.3 Saída . . . . . p. 38
4.3 Resultados Experimentais . . . . . p. 39
4.3.1 Estados pseudo-puros . . . . . p. 39
4.3.2 GRAPE para preparação de estados . . . . . p. 41
4.4 GRAPE para transformações unitárias . . . . . p. 43
4.5 Resultados preliminares com três q-bits . . . . . p. 46

5 Conclusões e Perspectivas p. 49

Apêndice A – Códigos desenvolvidos p. 50

Referências Bibliográficas p. 56

1 Introdução

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das técnicas mais bem sucedidas na implementação de protocolos quânticos em pequena escala. Seu uso para investigar propriedades da matéria data de 1938, com os experimentos realizados por Rabi [1]. Durante a década de 40 a técnica assumiu a forma conhecida como onda contínua [2, 3], na qual uma amostra fica continuamente sob a influência de campos eletromagnéticos oscilantes enquanto se faz uma varredura em um campo magnético perpendicular intenso. Em 1950 ocorre um grande avanço com os experimentos de Hahn [4, 5], que usa um campo magnético intenso estático e aplica pulsos de radiofrequência na amostra, observando o sinal induzido pela magnetização da mesma. Em 1966, Ernst [6] mostra não só que é possível obter o espectro de RMN realizando a transformada de Fourier da indução observada por Hahn, como também que dessa maneira é possível obter melhores resoluções. Essa nova forma de se realizar experimentos (conhecida como técnica pulsada ou modo pulso-transformada de Fourier) foi ganhando espaço em detrimento do modo de onda contínua. Ao longo do tempo ela foi sendo sofisticada, encontrando diversas aplicações, notavelmente com a realização das primeiras imagens tomográficas na década de 70 [7] e os estudos de proteínas na década de 80 [8].

Os spins nucleares foram apontados como bons candidatos a bits quânticos em 1993 [9], uma vez que eles se encontram batante isolados do ambiente e seus estados quânticos podem ser manipulados usando pulsos de radiofrequência. Contudo, foi apenas em 1997 que a RMN entrou de vez no cenário da computação quântica, com a descoberta dos estados pseudo-puros [10, 11]. Mesmo sofrendo duras críticas a respeito da escalabilidade [12] e até mesmo sobre a impossibilidade de se obter estados emaranhados [13], as implementações de algorítmos e protocolos quânticos apareceram rapidamente. Notavelmente temos as implementações do algorítmo de Deutsch e Grover em 1998 [14, 15], bem como a demonstração do teleporte quântico [16] e o algorítmo de Shor em 2001 [17]. A técnica também já foi usada para simular pequenos sistemas quânticos, como osciladores harmônicos e anarmônicos truncados [18], condensados de Bose-Einstein [19] e cadeias de spins [20]. Além disso, a RMN também vem sendo usada para estudos de correlação em meio à descoerência [21].

Até o início dos anos 2000 os experimentos eram feitos usando os conhecimentos acumulados ao longo das décadas da técnica. Como vamos ver, o controle refinado de diversos spins não é uma tarefa trivial, requerendo tanto mais cuidado quanto maior o sistema. A implementação do algorítmo de Shor, por exemplo, foi feita em um sistema com sete spins codificados em duas espécies nucleares distintas. Para realizar essa tarefa foram necessários aproximadamente trezentos pulsos seletivos [17].

Em 2002, Fortunato et al. [22] publicaram um método para otimizar pulsos de radiofrequência de modo a realizar uma determinada transformação unitária. Usando esse método, conhecido como SMP (do inglês *Strongly Modulating Pulses*), é possível ainda criar pulsos que sejam robustos em relação a imperfeições experimentais, como erros de calibração e inomogeneidade das radiofrequências. Em 2005, usando idéias da teoria de controle ótimo, Khaneja et al. [23] mostraram que usando uma aproximação adequada é possível otimizar pulsos com mais parâmetros que os obtidos através do SMP. A otimização de pulsos usando essas aproximações é conhecida como GRAPE (do inglês *GRadient Ascent Pulse Engineering*), e possui além dos benefícios dos SMP a vantagem de produzir pulsos mais fáceis de serem implementados.

Nessa dissertação relatamos nossos estudos para a implementação de pulsos otimizados usando o GRAPE. No Capítulo 2 revisaremos os conceitos básicos necessários para a compreensão do fenômeno da ressonância magnética nuclear. Veremos ao longo do Capítulo 3 como é possível obter controle suficiente dos sistemas de spins para que seja possível realizar computação quântica, bem como diversas maneiras de se realizar otimizações através do GRAPE. A descrição dos programas construídos e dos experimentos realizados pode ser encontrada no Capítulo 4, seguida dos resultados experimentais que obtivemos. Finalmente, o Capítulo 5 traz nossas conclusões e possíveis desdobramentos do nosso trabalho. Os códigos desenvolvidos podem ser encontrados no Apêncice A.

2 *Conceitos básicos*

A ressonância magnética é um fenômeno que ocorre quando partículas com momento de dipolo magnético não nulo são colocadas em uma região com campo magnético e perturbadas por ondas eletromagnéticas. É possível observar a ressonância magnética em núcleos com momento angular total (que por simplicidade chamaremos apenas de spin) maior que zero. Neste capítulo faremos uma breve revisão da RMN, bem como dos conceitos que serão usados ao longo da dissertação. Para um tratamento mais detalhado, o leitor pode consultar [24, 25, 26].

2.1 Interação com um campo magnético estático

Núcleos com spin não nulo também possuem momento de dipolo não nulo, proporcional ao spin, dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{I}. \tag{2.1}$$

Por convenção consideraremos o operador de spin $\mathbf{I}$ adimensional, com a dimensão de momento angular aparecendo na constante de Planck que o multiplica. A constante γ é a razão giromagnética do núcleo e é única para cada espécie nuclear, sendo usada para identificar os núcleos na espectroscopia por RMN. A Tabela 2.1 mostra alguns valores de γ de núcleos com

Núcleo	γ (rad G s^{-1})
^{1}H	26752
^{13}C	6728
^{15}N	-2712
^{19}F	25181
^{29}Si	-5319
^{31}P	10839

Tabela 2.1: Valores das constantes giromagnéticas de núcleos comumente usados em experimentos de computação quântica.

spin $1/2$ tipicamente observados. A interação de um núcleo com um campo magnético estático é descrita pelo hamiltoniano de Zeeman:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\hbar\gamma B_z I_z. \tag{2.2}$$

onde tomamos a direção do campo magnético como eixo $\hat{\mathbf{z}}$. Como esse hamiltoniano é independente do tempo, é fácil ver que a solução da equação de Schrödinger é simplesmente:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\gamma B_z t I_z}|\psi(0)\rangle. \tag{2.3}$$

Onde podemos reconhecer o operador de evolução $e^{i\omega_0 t I_z}$ como uma rotação de um ângulo $\omega_o t$ em torno do eixo $\hat{\mathbf{z}}$ [27]. A frequência $\omega_0 = \gamma B_z$ é conhecida como a frequência de Larmor do núcleo.

No caso de um spin $1/2$, é fácil verificar que os valores esperados das componentes do spin evoluem de acordo com:

$$\langle I_x\rangle = Ccos(\omega_0 t + \phi) \tag{2.4a}$$
$$\langle I_y\rangle = Csen(\omega_0 t + \phi) \tag{2.4b}$$
$$\langle I_z\rangle = D \tag{2.4c}$$

que é o mesmo comportamento de um momento de dipolo clássico em um campo magnético estático. Vemos assim que o valor esperado do spin precessa em torno do eixo $\hat{\mathbf{z}}$, descrevendo um cone com ângulo de abertura dependente das condições iniciais.

2.2 Interação com ondas eletromagnéticas

Observando o hamiltoniano na Equação 2.2 e lembrando que o espectro de I_z para uma partícula com spin I é $\{-I, -I+1, ..., I-1, I\}$, podemos ver que o sistema possui $2I+1$ níveis de energia igualmente espaçados, com a distância entre dois níveis vizinhos dada por $\hbar\omega_0$. Assim, se irradiarmos o sistema com ondas eletromagnéticas com frequência ω_0 podemos promover a transição entre os níveis. Para valores de campos usuais de laboratório ($1 - 20$ T), essas ondas estão na região das ondas de radio, ou radiofrequências (RF).

Para analisar o efeito de um campo oscilante linear $B_x = B_{x0}\cos(\omega t + \varphi)$, vamos primeiro decompô-lo na soma de dois campos circulares (Figura 2.1)

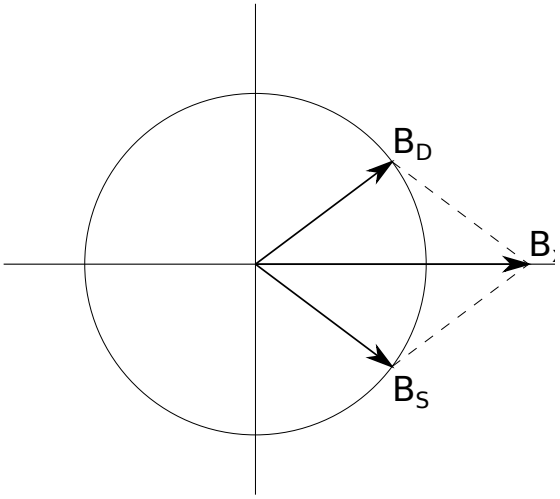

Figura 2.1: Decomposição de um campo oscilante linear $\mathbf{B_x}$ em componentes girantes destra $\mathbf{B_D}$ e sinistra $\mathbf{B_S}$.

$$\mathbf{B_D} = B_1(\cos(\omega t + \varphi), \text{sen}(\omega t + \varphi), 0) \tag{2.5a}$$

$$\mathbf{B_S} = B_1(\cos(\omega t + \varphi), -\text{sen}(\omega t + \varphi), 0). \tag{2.5b}$$

Vamos então considerar a interação de um spin com uma das componentes girantes:

$$\mathbf{B} = (B_1 \cos(\omega t + \varphi), B_1 \text{sen}(\omega t + \varphi), B_0). \tag{2.6}$$

O hamiltoniano desse sistema continua com a mesma forma que 2.2:

$$\begin{aligned} H &= -\hbar\omega_1 \left[I_x \cos(\omega t + \varphi) + I_y \text{sen}(\omega t + \varphi)\right] - \hbar\omega_0 I_z \\ &= -\hbar\omega_1 e^{-i(\omega t+\varphi)I_z} I_x e^{i(\omega t+\varphi)I_z} - \hbar\omega_0 I_z. \end{aligned} \tag{2.7}$$

porém ele agora depende explicitamente do tempo. Mas se fizermos a transformação

$$|\phi\rangle = e^{i\omega t I_z}|\psi\rangle \tag{2.8}$$

na equação de Schrodinger, obtemos

$$i\hbar\frac{\partial|\phi\rangle}{\partial t} = H_{ef}|\phi\rangle. \tag{2.9}$$

Vemos então que o vetor de onda $|\phi\rangle$ obedece a uma equação de Schrödinger com o hamiltoniano efetivo:

$$H_{ef} = -\hbar(\omega_0 - \omega)I_z - \hbar\omega_1(I_x \cos\varphi + I_y \text{sen}\varphi). \tag{2.10}$$

A passagem de $|\psi\rangle$ para $|\phi\rangle$ é uma mudança para a representação de interação, também sendo interpretada como uma transformação para um referencial girante. Assim, podemos ver o termo que aparece alterando a frequência de Larmor como resultado das forças fictícias que surgem quando usamos referenciais não inerciais. A ressonância ocorre para a condição $\omega = \omega_0$, o que anula o termo em I_z. Definindo $I_\varphi = I_x \cos\varphi + I_y \mathrm{sen}\varphi$ vemos que um pulso que satisfaz a condição de ressonância leva a uma evolução da forma:

$$U(t) = e^{i\omega_1 t I_\varphi} \tag{2.11}$$

que é o operador de rotação em torno de um eixo que faz ângulo φ com o eixo $\hat{\mathbf{x}}$. Vemos então que nesse referencial não inercial o spin precessa em torno da radiofrequência. Note que nenhuma consideração foi feita sobre as intensidades dos campos. Tipicamente, quando se usa amostras líquidas,B_0 é da ordem de alguns teslas enquanto B_1 alguns militeslas. Assim, pulsos aplicados muito fora de ressonância têm efeito desprezível, pois o termo em I_z continua sendo dominante no Hamiltoniano. Por isso podemos considerar apenas o termo que gira em ressonância quando decompomos um pulso linear em componentes girantes.

Notação de pulsos em RMN

Com o desenvolvimento da técnica da RMN, tornou-se necessário uma notação para descrever sequências de pulsos. A maneira comum de se notar um pulso que faça a magnetização do núcleo n girar de um ângulo $\theta = \omega_1 t$ em torno de um eixo que faça um ângulo φ com o eixo $\hat{\mathbf{x}}$ é $(\theta)^n_\varphi$. Dois casos bastante comuns são pulsos que realizam rotações com θ iguais a 90° e 180°, que são chamados de pulsos de $\pi/2$ e π, respectivamente. Um pulso de 180° em torno do eixo $\hat{\mathbf{y}}$ em um carbono, por exemplo, pode ser notado $(\pi)^C_y$ ou ainda $(\pi)^C_{90^\circ}$.

É interessante observar que, apesar dos pulsos estarem contidos no plano xy, é possível explorar todo o espaço de Hilbert do spin usando combinações de pulsos com dois valores diferentes de φ. Uma escolha particularmente conveniente é $\varphi_1 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 90^\circ$, correspondendo respectivamente a rotações em torno dos eixos $\hat{\mathbf{x}}$ e $\hat{\mathbf{y}}$.

Como veremos adiante, uma sequência de pulsos pode conter tanto pulsos de radiofrequência como intervalos de tempo em que o sistema evolui sob o hamiltoniano interno. Assim como os pulsos, esses tempos de evolução são indicados entre parênteses, contudo, sem indicação de fase. Assim, é comum vê-los como (τ) ou $\left(\frac{1}{2J}\right)$, onde J é um parâmetro do acoplamento internuclear.

2.3 Matriz densidade

Até o momento usamos o formalismo de funções de onda. Porém, no contexto de RMN lidamos com um sistema contendo grande número de spins, sendo por vezes conveninente usar *operadores densidade*, ou matrizes densidade.

As matrizes densidade são adequadas para descrever sistemas quânticos que não são completamente conhecidos. Vamos supor um conjunto de estados $\{|\psi_i\rangle\}$, e um sistema que pode estar em qualquer um desses estados, sendo p_i a probabilidade de seu estado ser $|\psi_i\rangle$. O operador densidade desse sistema é definido como:

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \tag{2.12}$$

Da mesma forma que a evolução de um estado $|\psi\rangle$ é determinada pela equação de Schrödinger, as matrizes densidade evoluem de acordo com a equação de Liouville-von Neumann:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H,\rho]. \tag{2.13}$$

Caso o hamiltoniano seja independente do tempo, a solução é

$$\rho(t) = \sum_i p_i e^{-iHt/\hbar}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|e^{iHt/\hbar} = e^{iHt/\hbar}\rho(0)e^{-iHt/\hbar}. \tag{2.14}$$

Analogamente à notação usada para observáveis, o elemento de matriz ρ_{ij} do operador densidade é notado por $\langle i|\rho|j\rangle$. Uma propriedade fundamental de um operador densidade é

$$\mathrm{tr}(\rho) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle = 1. \tag{2.15}$$

Dois casos particulares bastante comuns são os estados puros e os estados térmicos. Um estado puro é aquele que pode ser representado por um vetor de onda $|\psi\rangle$. Seu operador densidade é dado por

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \tag{2.16}$$

e tem a propriedade $\mathrm{tr}(\rho^2) = 1$. Estados que não são puros são chamados estados mistos, e satisfazem $\mathrm{tr}(\rho^2) < 1$. Uma classe de estados mistos particularmente importantes são os estados de equilíbrio térmico, ou estados térmicos. Para um ensemble canônico, eles têm a forma:

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\mathrm{tr}\left(e^{-H/kT}\right)} = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \tag{2.17}$$

onde Z é a função de partição do sistema. Caso a energia térmica seja maior que a energia das

interações descritas pelo hamiltoniano, podemos usar a chamada aproximação de altas temperaturas, escrevendo a matriz densidade na forma

$$\rho = \frac{1}{Z}[\mathbb{1} - \beta H]. \tag{2.18}$$

2.3.1 Estados Pseudo-Puros

Um conceito que que usaremos bastante, por vezes implicitamente, é o de estados pseudo-puros, que vem do uso da ressonância magnética para computação quântica. Eles foram descobertos em 1997 [11, 10], levando rapidamente a implementações de algorítmos quânticos básicos [14, 15, 16].

Uma matriz densidade pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$\rho = \frac{\mathbb{1}}{D} + \Delta\rho, \tag{2.19}$$

onde D é a dimensão do espaço de Hilbert. O termo $\Delta\rho$ é conhecido como matriz de desvio e tem traço nulo. Como os observáveis de RMN possuem traço nulo, toda a estrutura do sinal observado é determinada pela matriz de desvio, com a intensidade variando de acordo com α. Caso ela possua $D-1$ autovalores iguais, é facil ver que ela pode ser escrita na forma

$$\Delta\rho = \varepsilon\left(-\frac{1}{D}\mathbb{1} + |\psi\rangle\langle\psi|\right), \tag{2.20}$$

e a matriz densidade tem a forma

$$\rho = \frac{1-\varepsilon}{D}\mathbb{1} + \varepsilon|\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1-\varepsilon}{D}\mathbb{1} + \varepsilon\rho_1. \tag{2.21}$$

Essa é a matriz de um estado pseudo-puro que corresponde ao estado $|\psi\rangle$. Como a identidade não sofre a ação de transformações unitárias, apenas ρ_1 evolui. Assim, ao fazer um experimento com o estado, obtemos resultados proporcionais aos que obteríamos caso o experimento fosse realizado com um estado puro $|\psi\rangle$.

2.4 Relaxação

Após perturbarmos o sistema, ele volta ao equilíbrio térmico, no qual sua magnetização é paralela ao eixo $\hat{\mathbf{z}}$. Essa volta ao equilíbrio, que pode demorar de microssegundos a horas, é descrita por dois processos: as relaxações transversal e longitudinal.

A relaxação transversal, também conhecida como relaxação spin-spin, acontece devido às diferenças no campo local em cada spin. Com campos distintos, cada spin precessa com uma velocidade angular distinta até que, a partir de um dado instante, para cada spin precessando há outro oposto, de maneira que a contribuição deles para a magnetização transversa ao campo estático se anula. A relaxação longitudinal, também chamada relaxação spin-rede, é a volta do sistema para o estado de equilíbrio térmico. Os spins perdem energia por emissão estimulada (por campos aleatórios gerados por elétrons desemparelhados ou pela flutuação de dipolos magnéticos, por exemplo) e a magnetização paralela ao campo estático se torna gradativamente mais intensa. A Figura 2.2 ilustra ambos os processos.

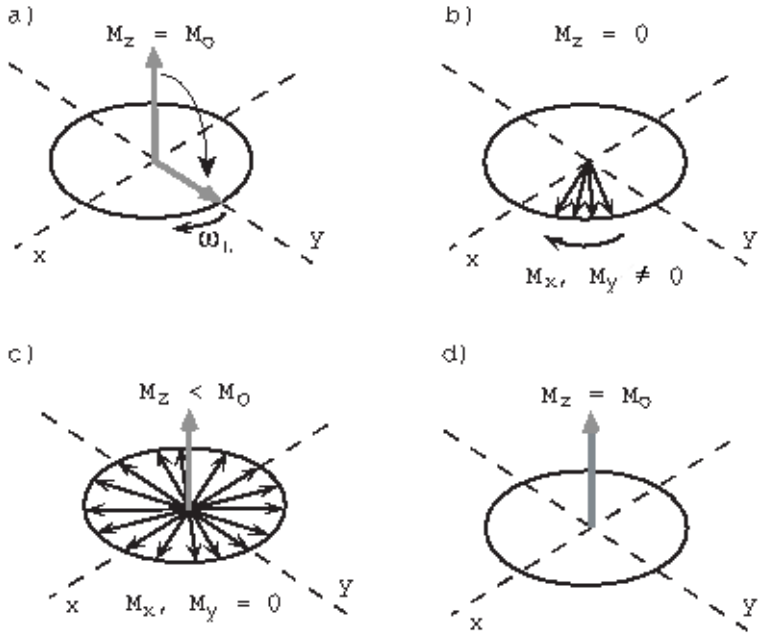

Figura 2.2: Esquema do efeito das relaxações transversal e longitudinal. a) Aplicação de um pulso de $\pi/2$ sobre o estado térmico. b) Início da defasagem dos spins no plano. c) Defasagem completa dos spins no plano e retorno parcial da componente $\hat{\mathbf{z}}$ da magnetização. d) Ao fim de ambos os processos de relaxação, o estado térmico.

Em casos simples, a magnetização durante a relaxação pode ser descrita fenomenologicamente pelas equações de Bloch:

$$\frac{dM_\phi(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_\phi - \frac{M_\phi(t)}{T_2} \tag{2.22a}$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_z - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1}, \tag{2.22b}$$

com $M_\phi \in \{M_x, M_y\}$ e onde os parâmetros T_1 e T_2 são respectivamente os tempos característicos

da relaxação longitudinal e transversal, sendo por isso também chamadas de relaxação T_1 e relaxação T_2. Em líquidos T_2 é tipicamente menor que T_1. Como a relaxação transversal é a perda de coerência de fase, ela dita o tempo disponível para a realização de experimentos de processamento de informação quântica.

2.5 Medidas de RMN

Um experimento típico de RMN consiste de três estágios. Primeiro esperamos a amostra entrar em equilíbrio térmico com o campo estático. Atingido o equilíbrio, aplicamos pulsos de RF para realizar as operações que desejamos. Em seguida, observamos o sinal induzido pela magnetização da amostra em uma bobina transversal ao campo estático. Usando um esquema de detecção em quadratura (ver Seção 4.1.1), o sinal observado é proporcional a $\langle I_x + iI_y \rangle$ (ou $\langle I^+ \rangle = tr[\rho(I_x + iI_y)]$). O resultado de típico de uma medida, ilustrado na Figura 2.3, é um sinal oscilatório que decai exponencialmente no tempo, conhecido como decaimento da indução livre ou FID (do inglês *free induction decay*). As frequências de oscilação são dadas pelas diferenças entre a frequência de detecção (que podemos pensar como sendo a frequência do referencial girante) e as frequências de precessão dos núcleos.

Contudo, em geral estamos interessados não no FID mas em sua transformada de Fourier, conhecida como o espectro de RMN da amostra (Figura 2.3). Os picos observados no espectro estão relacionados com as transições permitidas do sistema, com as frequências indicando a energia da transição (Figura 2.4).

2.6 Interações entre spins

Até o momento descrevemos apenas as interações dos spins com campos magnéticos externos. Nesta seção vamos apresentar os termos dominantes para descrever as interações entre spins relevantes para os experimentos que realizamos.

2.6.1 Deslocamento químico

O campo magnético total que atua em um determinado núcleo não é constituído apenas do campo externo aplicado. A vizinhança química do núcleo também contribui, de modo que o campo local no núcleo em questão é $\mathbf{B} = (1 - \tilde{\sigma})\mathbf{B}_{ext}$, onde $\tilde{\sigma}$ é o *tensor de blindagem química*. Como os núcleos estão em um campo magnético estático intenso, a interação do deslocamento

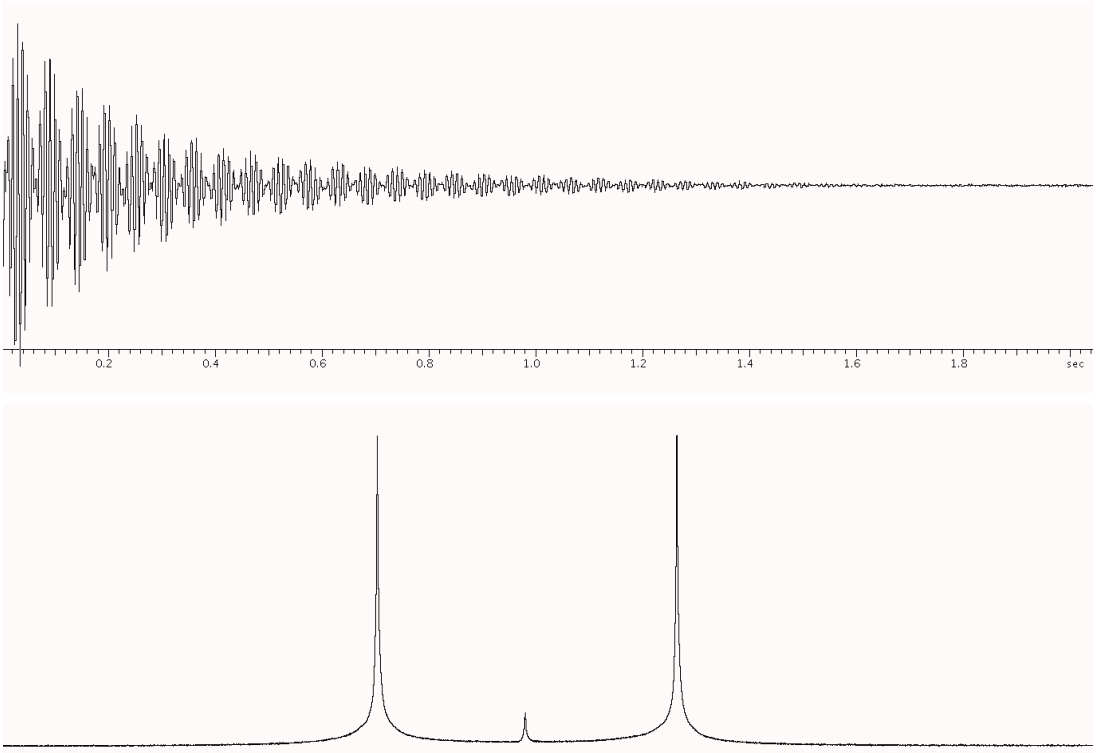

Figura 2.3: Acima: FID do núcleo de ^{1}H em uma amostra de clorofórmio enriquecido. Abaixo: espectro do mesmo núcleo, obtido via transformada de Fourier do FID. O pico central do espectro se encontra em $\omega \approx 2\pi \times 500$MHz, enquanto a largura a meia altura das linhas são da ordem de 1 Hz

químico pode ser vista como uma pequena perturbação à interação de Zeeman, o que nos permite fazer uma aproximação secular [25] e escrever o hamiltoniano na forma:

$$H_{DQ} = -\hbar\gamma\sigma B_0 I_z. \tag{2.23}$$

Nessa forma vemos que o efeito desta interação resulta no deslocamento do espectro de RMN de ω_0 para $(1-\sigma)\omega_0$ (Figura 2.5). O deslocamento químico é uma das principais fontes de informação usadas na espectroscopia de RMN para a identificação de grupos químicos de uma molécula.

2.6.2 Acoplamento J

Também conhecido como *acoplamento dipolo-dipolo indireto* ou *acoplamento escalar*, é uma interação entre os núcleos mediada pela nuvem eletrônica. O hamiltoniano que descreve essa interação é dado por:

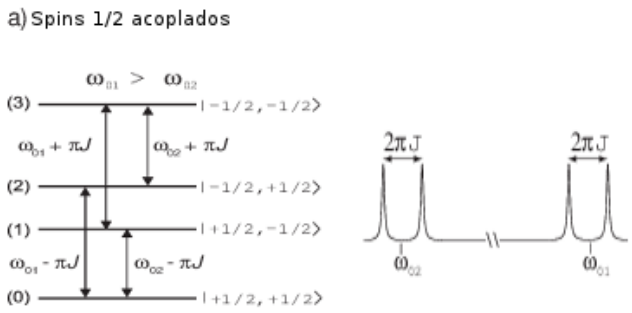

Figura 2.4: Exemplo da relação entre os níveis de energia e o espectro de RMN. As transições observadas (que satisfazem $\Delta m = \pm 1$) e suas respectivas frequências estão indicadas pelas linhas verticais.

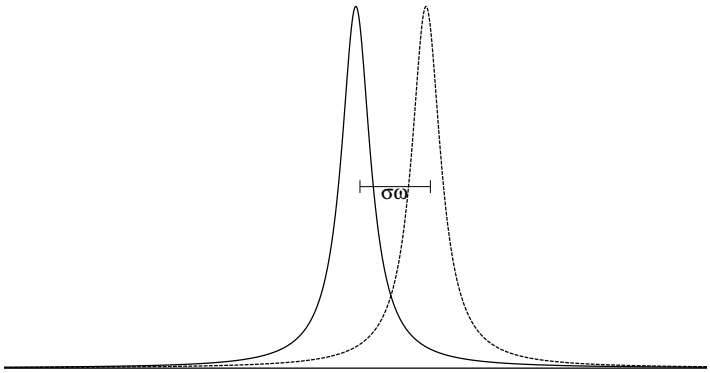

Figura 2.5: Efeito do deslocamento químico. A linha tracejada indica a posição do pico caso sem deslocamento químico. A linha sólida mostra o espectro observado.

$$H_J = 2\pi\hbar \mathbf{I}_1 \tilde{J} \mathbf{I}_2. \tag{2.24}$$

onde $\tilde{J}$ tem caráter tensorial. Quando a separação de frequência entre núcleos é muito maior que a intensidade do acoplamento podemos simplificar o hamiltoniano para [25]:

$$H_J = 2\pi\hbar J I_{1z} I_{2z}. \tag{2.25}$$

No nosso caso de interesse (conjuntos de spins $1/2$) o efeito dessa interação no espectro é de fazer com que o que seria uma linha se desdobre em duas separadas por uma frequência angular $2\pi J$ (Figura 2.6)

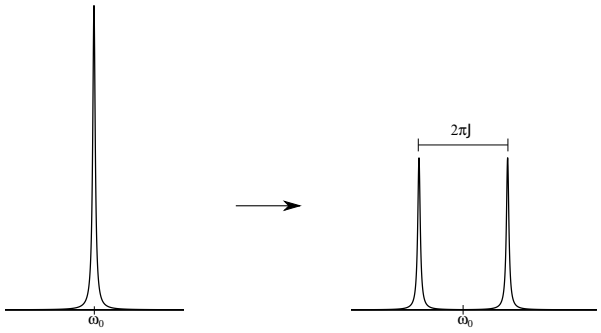

Figura 2.6: À esquerda: espectro de um spin $1/2$ isolado. À direita: espectro do mesmo spin quando acoplado via interação escalar com outro spin $1/2$.

2.7 Gradientes de campo magnético

Como vimos, a interação entre os spins e campos magnéticos leva a uma evolução unitária. Em certos casos, porém, necessitamos mudar a distribuição de autovalores da matriz densidade. Isso só pode ser feito por uma operação não unitária. Como o sinal de RMN é linear na matriz densidade inicial, uma maneira de se fazer isso é através de médias de experimentos com estados iniciais distintos. Contudo, a necessidade de se repetir diversos experimentos pode ser inconveniente. Outra maneira de se realizar operações não unitárias é através da aplicação de gradientes de campo magnético, que são amplamente utilizados tanto na espectroscopia quanto em estudos de processamento de informação quântica por RMN.

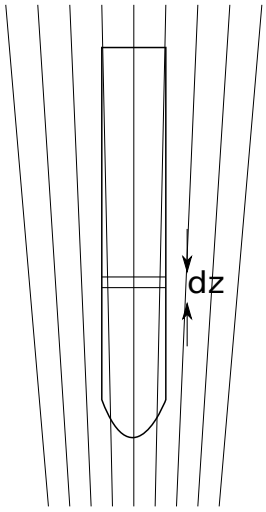

Figura 2.7: Esquema de uma amostra de RMN e linhas de campo em uma região com gradiente.

O gradiente introduz uma inomogeneidade de campo magnético na direção $\hat{\mathbf{z}}$. Em uma

região em que o campo gerado pelo gradiente é $B(z)$ (Figura 2.7), a evolução é dada por

$$H = H_0 + \hbar B(z) \sum_n \gamma_n I_z^n, \tag{2.26}$$

onde o índice n se refere a cada spin do sistema. Vamos considerar também que o hamiltoniano natural do sistema comuta com I_z. [1] É o caso das amostras de nosso interesse (à temperatura ambiente, líquidas e sujeitas à um campo estático intenso). Assim, para nossos propósitos, podemos considerar apenas o efeito da interação com o gradiente de campo magnético, já que a evolução sob o hamiltoniano natural do sistema (com o campo estático) simplesmente vai adicionar um fator multiplicativo à matriz densidade.

Como o termo de gradiente não depende do tempo, a matriz densidade evolui de acordo com

$$\rho(t) = e^{-iB(z)t\sum \gamma_n I_z^n} \rho(0) e^{iB(z)t\sum \gamma_n I_z^n}. \tag{2.27}$$

Usando a base de autoestados de I_z, $|m_1, m_2, ..m_N\rangle$ que por simplicidade vamos denotar por $|M\rangle$, é fácil ver que um elemento da matriz densidade evolui com

$$\langle M'|\rho(t)|M\rangle = \langle M'|\rho(0)|M\rangle e^{iB(z)t\sum \gamma_n \delta m_n}. \tag{2.28}$$

onde $\delta m = m - m'$. Como o sinal observado é a média do sinal de toda a amostra, podemos integrar na direção $\hat{\mathbf{z}}$ para obter a média. Supondo que o campo gerado ao aplicar um gradiente tenha a forma $B(z) = \alpha z$, temos

$$\frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} e^{iB(z)t\sum \gamma_n \delta m_n} dz = \frac{\text{sen}(\alpha L t \sum \gamma_n \delta m_n)}{\alpha L t \sum \gamma_n \delta m_n}. \tag{2.29}$$

Vemos então que ao final da aplicação do gradiente os elementos da matriz densidade que satisfazem $\delta m \neq 0$ são anulados. No caso de um sistema heteronuclear, todos os fatores giromagnéticos são distintos, o que faz com que o gradiente elimine todos os elementos fora da diagonal. Uma complicação aparece no caso de sistemas homonucleares, nos quais podemos ter $\delta m = 0$ mesmo para termos fora da diagonal (as chamadas coerências de ordem zero[2]), que também não sofrem a ação do gradiente.

[1] Em diversos casos em que essa condição não é satisfeita é possível simplicar o hamiltoniano através de uma aproximação secular [25] de modo que o hamiltoniano simplificado a satisfaça.

[2] Um estado $|m_1, m_2, ...m_N\rangle$ tem número quântico $\mu = m_1 + m_2 + ... + m_N$. Coerências de ordem p_{rs} podem ser entendidas como os termos da matriz densidade estre estados com números quânticos μ_r e μ_s tais que $p_{rs} = |\mu_r - \mu_s|$[28]

Vale observar que a aplicação do gradiente de campo magnético em si não é uma operação não unitária, dado que o gradiente é apenas um campo magnético que varia ao longo da amostra. O que torna o efeito dele não unitário é a média sobre a amostra, que acontece na aquisição de dados.

3 *Controle de sistemas quânticos*

3.1 Portas Lógicas Universais

Um dos requesitos que uma técnica deve satisfazer para a realização de computação quântica é a capacidade de explorar todo o espaço de Hilbert do sistema. Essa capacidade pode ser demonstrada usando o conceito de conjunto universal de portas lógicas. Assim, se a técnica em questão for capaz de implementar tal conjunto, ela satisfaz uma das condições básicas para a realização da computação quântica.

Um conjunto universal de portas lógicas é um conjunto de algumas portas que agem individualmente em subsistemas, mas que podem ser combinadas de modo a reproduzir o efeito de qualquer operação lógica. No caso da lógica booleana clássica, sabemos que o conjunto constituido pelas portas de dois bits E e OU e a porta de um bit NÃO é suficiente para realizar qualquer operação da forma:

$$f(x_1, x_2, ..., x_N) = y \tag{3.1}$$

onde os x_i e y representam bits clássicos. Um conjunto universal pode não ser único. Sabemos também que as três portas mencionadas podem ser formadas combinando portas NÃO-E, ou ainda portas NÃO-OU.

De forma análoga, existem conjuntos universais de portas lógicas quânticas. Isso pode parecer estranho, já que, diferente do caso clássico, mesmo que tenhamos apenas um único q-bit, existem infinitos estados possíveis. Contudo o teorema se Solovay-Kitaev [29, 30] mostra que uma porta U de um único q-bit pode ser aproximada com precisão $\varepsilon > 0$ usando $O(log^c(1/\varepsilon))$ portas de um conjunto finito, com $c \approx 2$. Nesse sentido, as portas Hadamard (H) e T (Equação 3.2) formam um conjunto universal de um q-bit.

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{bmatrix}. \tag{3.2}$$

Tendo em mãos transformações arbitrárias de um q-bit, é possível mostrar que para formar um conjunto universal quântico basta adicionarmos uma porta de dois q-bits não trivial, como uma porta NÃO-controlada [31]. Vamos ver agora como podemos realizar um conjunto desse tipo através da RMN.

3.2 Rotações em um q-bit

Em RMN as transformações em um q-bit são realizadas diretamente via pulsos de radiofrequências. O caso de um q-bit isolado já foi discutido na Seção 2.2. Para ver como são realizadas as operações de um q-bit em sistemas maiores, vamos considerar sistemas de dois q-bits. Para sistemas maiores o método é análogo.

No referencial do laboratório, o hamiltoniano pode ser dividido em dois termos, um com e um sem a interação com a radiofrequência. Vamos chamá-los de hamiltoniano de controle H_c e hamiltoniano natural do sistema H_0, respectivamente. Em um sistema de dois spins acoplados via interação escalar, esses termos são:

$$H_0' = -\hbar\omega_0^A I_z^A - \hbar\omega_0^B I_z^B + 2\pi\hbar J I_z^A I_z^B, \tag{3.3a}$$

$$\begin{aligned} H_c' = &-\hbar\gamma_A B_1 \left[I_x^A \cos(\omega t + \varphi) + I_y^A \operatorname{sen}(\omega t + \varphi) \right] \\ &-\hbar\gamma_B B_1 \left[I_x^B \cos(\omega t + \varphi) + I_y^B \operatorname{sen}(\omega t + \varphi) \right], \end{aligned} \tag{3.3b}$$

onde consideramos ω_0^i a frequência de Larmor do núcleo já alterada pelo deslocamento químico. Antes de passarmos para o referencial girante vamos diferenciar dois casos: sistemas heteronucleares ($\gamma_A \neq \gamma_B$) e homonucleares ($\gamma_A = \gamma_B$).

3.2.1 Sistemas heteronucleares

No caso de sistemas heteronucleares, como os spins do carbono e do hidrogrênio na molécula do clorofórmio, a transformação para o referencial girante é realizada através do operador

$$\Omega = e^{i\left(\omega_0^A t I_z^A + \omega_0^B t I_z^B\right)} \tag{3.4}$$

Realizando a transformação $\Omega^\dagger H \Omega$, os termos em I_z do hamiltoniano natural do sistema desaparecem, sobrando apenas o termo de interação:

$$H_0 = 2\hbar\pi J I_z^A I_z^B. \tag{3.5}$$

Observando que

$$I_x \cos(\theta) + I_y \text{sen}(\theta) = e^{-i\theta I_z} I_x e^{i\theta I_z}, \tag{3.6}$$

o termo de controle pode ser escrito como

$$\begin{aligned} H_c = &- \hbar B_1 \gamma^A e^{-i(\delta\omega^A t+\varphi)I_z^A} I_x^A e^{i(\delta\omega^A t+\varphi)I_z^A} \\ &- \hbar B_1 \gamma^B e^{-i(\delta\omega^B t+\varphi)I_z^B} I_x^B e^{i(\delta\omega^B t+\varphi)I_z^B}, \end{aligned} \tag{3.7}$$

com $\delta\omega^j = \omega - \omega^j$. Se a frequência do campo de RF for igual à frequência natural de um dos spins, ele reage de forma análoga à Equação 2.10. Como o sistema é heteronuclear, para o outro spin a frequência $\delta\omega$ de oscilação do campo é muito alta, tendo efeito desprezível nesse spin. Assim, se fizermos a intensidade do campo ser alta o suficiente para que o tempo de pulso seja muito menor que o tempo de evolução livre (J^{-1}), podemos ignorar o termo de interação entre spins, e a evolução durante o tempo de pulso τ é dada pelo propagador

$$U = e^{-i\gamma^j B_1 \tau I_\varphi^j}. \tag{3.8}$$

Assim, aplicando pulsos de alta potência e curta duração (conhecidos como *pulsos hard* no jargão de RMN) é possível selecionar o spin desejado e realizar a operação desejada sobre ele.

3.2.2 Sistemas homonucleares

No caso de sistemas homonucleares, como os dois carbonos do tricloroetileno, os spins precessam em frequências próximas, determinadas pelo deslocamento químico. Assim, para removermos a dependência temporal do hamiltoniano, a passagem para o referencial girante é feita com

$$\Omega = e^{i\omega t\left(I_z^A + I_z^B\right)}. \tag{3.9}$$

Com isto o hamiltoniano natural do sistema se transforma em:

$$H = -\hbar(\omega_0^A - \omega) - \hbar(\omega_0^B - \omega) + 2\pi\hbar J I_z^A I_z^B. \tag{3.10}$$

Enquanto o hamiltoniano de controle passa a ser escrito:

$$H_c = -\hbar\gamma B_1 \left[(I_x^A + I_x^B)\cos\varphi + (I_y^A + I_y^B)\text{sen}\varphi \right]. \tag{3.11}$$

Vemos então que o que diferencia os núcleos é o deslocamento químico. Em geral, não é possível manipular sistemas homonucleares seletivamente usando apenas pulsos *hard*. Esse

problema de excitação seletiva de spins é conhecido na RMN, sendo resolvido tipicamente usando pulsos longos de baixa potência (*pulsos soft*), geralmente modulados em amplitude por alguma forma [32, 33]. A forma usada depende do efeito desejado do pulso. Como ele é longo, temos também o problema da evolução do sistema sob as interações durante a operação. Assim, algumas formas são mais adequadas por terem seletividade alta, outras por automaticamente refocalizarem as interações não desejadas (ver Seção 3.4). Entre os pulsos modulados mais comuns podemos citar os gaussianos e os pulsos de Hermite. Também é possível otimizar numericamente a forma do pulso para que ele realize uma determinada transformação, como discutiremos na Seção 3.5, sendo essa abordagem o foco desse trabalho.

3.3 Portas de dois q-bits

Como vimos, através da radiofrequência só podemos realizar transformações de um q-bit. Para executar uma transformação genuinamente de dois q-bits, é necessário usar o acoplamento entre os spins. Talvez a porta de dois q-bits que mais naturalmente apareça no nosso caso seja a porta Z-controlada (C_Z) [34]. Essa porta tem a seguinte representação matricial:

$$C_Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1. \end{bmatrix} \tag{3.12}$$

Em termos dos operadores de spin podemos escrevê-la como:

$$C_Z = e^{-i\frac{\pi}{4}(\mathbb{1}-2I_z^A-2I_z^B+4I_z^AI_z^B)}. \tag{3.13}$$

Como todos os termos comutam entre si, podemos analisá-los separadamente. O termo proporcional à identidade é uma fase global, podendo portanto ser ignorado. Os dois termos em I_z são rotações de um q-bit em torno do eixo $\hat{\mathbf{z}}$, podendo ser realizados via radiofrequência, já que uma rotação em $\hat{\mathbf{z}}$ pode ser decomposta em rotações no plano xy, de acordo com

$$R_z(\theta) = R_x(\pi/2)R_y(\theta)R_x(-\pi/2) = R_y(-\pi/2)R_x(-\theta)R_y(\pi/2). \tag{3.14}$$

Finalmente, o termo em $I_z^AI_z^B$ pode ser obtido deixando o sistema evoluir sob o acoplamento escalar durante um tempo $\tau = (2J)^{-1}$. É interessante observar que, diferente da porta NÃO-controlada (C_X), essa porta é simétrica em relação aos q-bits de entrada. Porém, elas são equivalentes, a menos de operações em um q-bit, como pode ser visto na Figura 3.1.

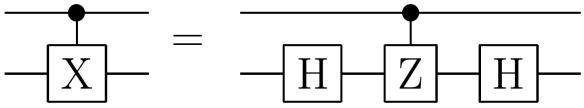

Figura 3.1: Equivalência entre as portas NÃO-controlada e Z-controlada.

3.4 Refocalização

Os q-bits nucleares usados na RMN estão sempre acoplados, o que por vezes pode ser inconveniente. Uma maneira de "cancelar" as interações é através de um efeito conhecido como refocalização. Para ilustrar como funciona, vamos continuar com nosso modelo de dois q-bits com acoplamento tipo Ising. Nesse caso, podemos ver que

$$(\pi)_y^A \left(\frac{\tau}{2}\right) (\pi)_y^A = \left(-\frac{\tau}{2}\right), \tag{3.15}$$

onde a fase do pulso foi escolhida arbitrariamente como y, pois o efeito desejado independe da fase. Então, caso necessitemos que no instante $t = \tau$ o sistema esteja no mesmo estado que esteve no instante $t = 0$, basta realizar a seguinte operação:

$$(\pi)_y^A \left(\frac{\tau}{2}\right) (\pi)_y^A \left(\frac{\tau}{2}\right). \tag{3.16}$$

Sequências de refocalização são bastante úteis quando queremos que sistemas maiores evoluam sob apenas uma (ou algumas) das interações. Porém, quanto maior o sistema, maior e mais sofisticada deve ser a sequência de refocalização [35], podendo requerer tempos excessivamente longos. Uma abordagem interessante nesse caso é o uso de otimizações numéricas, como descreveremos a seguir.

3.5 GRAPE

O uso de otimizações numéricas de sequências de pulsos para realizar uma determinada operação ganhou força após 2002, com a publicação do método dos SMP [22] (do inglês *Strongly Modulating Pulses*). Esse método consiste em parametrizar uma sequência de pulsos retangulares (tipicamente entre cinco e dez), definir uma figura de mérito (que os autores chamam de *fidelidade de porta*) em função desses parâmetros e otimizá-la. Porém, devido ao pequeno número de pulsos, as transições entre eles costumam ser abruptas, inevitavelmente introduzindo erros experimentais.

Um dos problemas com a abordagem dos SMP é que a única informação usada na otimi-

zação é a função de fidelidade, o que nos obriga a usar um algorítmo genérico de otimização multidimensional (como o algorítmo Simplex [36]). É conhecido que sabendo não só a função como também seu gradiente é possível usar métodos de otimização mais eficientes [37].

Em 2005 Khaneja et al. [23] descobriram uma forma eficiente de se calcular o gradiente de uma classe de funções que podem ser usadas como figuras de mérito. Isso abriu as portas para a possibilidade de usar as otimizações baseadas nos métodos de gradiente. Esse tipo de abordagem para a construção de sequências de pulsos é conhecida como GRAPE (do inglês *Gradient Ascent Pulse Engineering*). Esses métodos permitem otimizar funções com mais variáveis, o que faz o resultado da otimização ser mais suave.

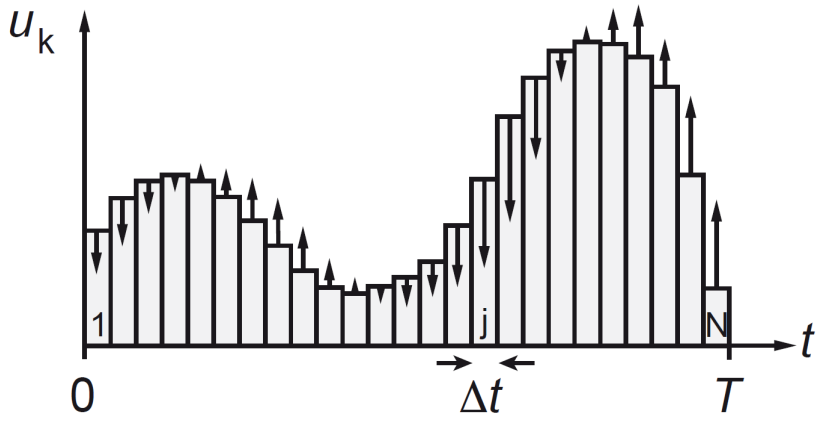

Figura 3.2: Esquema de um pulso de duração T discretizado em N intervalos. As setas indicam as direções do gradiente para cada bloco.

Devido ao grande número de variáveis, podemos pensar esse método como sendo a otimização da forma de um pulso (Figura 3.2). Discretizando o tempo em intervalos de Δt, e considerando a amplitude do pulso constante nesse intervalo, podemos escrever o propagador durante o j-ésimo bloco como:

$$U_j = e^{-i\Delta t\left(H_0+\sum_k u_k(j)H_k\right)}, \tag{3.17}$$

onde escrevemos o hamiltoniano de controle na forma

$$H_C = \sum u_k(t)H_k, \tag{3.18}$$

com H_k representando os operadores associados à RF. No caso de um spin 1/2, por exemplo, temos que $H_k = \{I_x, I_y\}$. O propagador total é obtido fazendo o produto dos U_j. O objetivo da otimização é encontrar os u_k tais que esse propagador corresponda a uma dada transformação unitária alvo. É possível mostrar que [23], em primeira ordem:

$$\frac{\delta U_j}{\delta u_k(j)} = -i\Delta t H_k U_j. \tag{3.19}$$

Para simplificar a notação, vamos definir os operadores:

$$X_j = U_j ... U_1. \tag{3.20a}$$

$$P_j = U_{j+1}^{\dagger} ... U_N^{\dagger} U_{alvo}. \tag{3.20b}$$

Uma possível figura de mérito é o produto interno de Hilbert-Schmidt entre o propagador total e a transformação alvo. Usando os operadodes da Equação 3.20, ele pode ser escrito como:

$$\Phi = \left| \frac{\langle U_{alvo} | U_{calc} \rangle}{N} \right|^2 = \frac{\langle P_j | X_j \rangle \langle X_j | P_j \rangle}{N^2}. \tag{3.21}$$

E, usando a Equação 3.19, finalmente chegamos a:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta u_k(j)} = -\frac{2Re\{\langle P_j | i\Delta t H_k X_j \rangle \langle X_j | P_j \rangle\}}{N^2}. \tag{3.22}$$

Podemos agora calcular o gradiente. Note que para cada passo é necessário calcular apenas duas evoluções completas do sistema (uma para frente com X e uma para trás com P). Caso optássemos por fazer uma diferenciação numérica, para cada passo seria necessário calcular $2M+1$ evoluções do sistema, onde M é o total de variáveis.

Com a informação do gradiente, existem diversos métodos que podem ser usados para otimizar a função Φ [37] dos quais descreveremos dois na Seção 3.5.2. Antes, vejamos uma outra aplicação do GRAPE, não para realizar portas lógicas e sim para criar um determinado estado quântico. Nesse caso, vamos usar como função de fidelidade:

$$\Phi = |\langle \rho_{alvo} | \rho_{calc} \rangle|^2. \tag{3.23}$$

Novamente, vamos definir operadores auxiliares:

$$\eta_j = U_j ... U_1 \rho_0 U_1^{\dagger} ... U_j^{\dagger}. \tag{3.24a}$$

$$\lambda_j = U_{j+1}^{\dagger} ... U_N^{\dagger} \rho_{alvo} U_N ... U_{j+1}. \tag{3.24b}$$

com ρ_0 sendo o estado inicial. Da mesma maneira, podemos vê-los como a evolução do estado inicial até o instante $j\Delta t$ e a evolução contrária do estado alvo do instante final ao instante

$(j+1)\Delta t$. Assim, podemos reescrever a fidelidade na forma:

$$\Phi = \langle \lambda_j | \eta_j \rangle, \tag{3.25}$$

e o gradiente é dado por:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta u_k(j)} = -\langle \lambda | i\Delta t[H_k, \eta_j] \rangle. \tag{3.26}$$

Assim, o método GRAPE pode ser resumido no algorítmo:

1. Sorteio inicial das variáveis de controle u.
2. Cálculo de λ e η (ou X e P) usando os controles atuais.
3. Cálculo do gradiente e da fidelidade. Caso a fidelidade esteja satisfatória, parar.
4. Atualizar as variáveis de controle usando o método escolhido e voltar ao segundo passo.

3.5.1 Penalidades

Na forma como foi descrito, o algorítmo considera um experimento ideal. Contudo, podemos adaptá-lo para incluir diversas limitações experimentais. Isso é feito, em geral, adicionando funções de penalidade à fidelidade, diminuindo seu valor quando as condições desejadas não são atingidas.

Caso queiramos que a otimização dê prioridade a pulsos de baixa potência, podemos somar à fidelidade o termo

$$\Phi_{rf} = -\alpha \sum_{j,k} u_k(j)^2 \Delta t. \tag{3.27}$$

Cujo gradiente é

$$\frac{\delta \Phi}{\delta u_k(j)} = -2\alpha u_k(j) \Delta t. \tag{3.28}$$

Uma imposição necessária para uma melhor implementação experimental é que o pulso inicie saindo suavemetente da amplitude zero e termine indo suavemente para zero. Uma das maneiras de se obter esse resultado é adaptando a penalidade de altas potências para ser mais intenso no início e no fim do pulso. Assim, ele fica com a forma

$$\Phi_{rf} = -\alpha \sum_{j,k} u_k(j)^2 p(j) \Delta t. \tag{3.29}$$

com $p(j)$ sendo uma função com valores altos no início e no fim e baixa (ou nula) no meio do pulso. Uma possibilidade é uma função como $\cosh\left(\xi\left(j - \frac{T}{2\Delta t}\right)\right)$.

3.5.2 Métodos de otimização

Métodos de gradiente simples

A maneira mais simples de se usar o gradiente em uma otimização é atualizando os parâmetros de acordo com

$$u_k(j) \rightarrow u_k(j) + \varepsilon \frac{\delta \Phi}{\delta u_k(j)}. \tag{3.30}$$

Ou seja, após calcular o gradiente, damos um passo de tamanho ε na sua direção. Caso a aproximação para o gradiente seja boa e o passo seja pequeno o suficiente, a atualização de acordo com a Equação 3.30 sempre vai levar a um aumento em Φ. Esse é o método descrito na referência [23]. Um grande defeito desse método é que quanto mais próximo do máximo, menos os parâmetros são alterados, o que implica em uma convergência cada vez mais lenta.

Uma primeira sofisticação para contornar esse problema é otimizar o parâmetro ε para achar o tamanho de passo ideal. Depois de dar o passo com esse valor, recalculamos o gradiente e repetimos, até que o valor da fidelidade seja próximo do valor desejado. Dessa maneira, efetivamente trocamos uma otimização de várias váriáveis por várias otimizações de apenas uma. Como vamos descrever mais adiante, nem sempre é necessário fazer uma otimização real de ε.

Esse método funciona bem caso a função seja bastante simétrica. Porém, caso a função tenha um comportamento peculiar, como na Figura 3.3, esse método pode demorar para chegar na vizinhança do máximo.

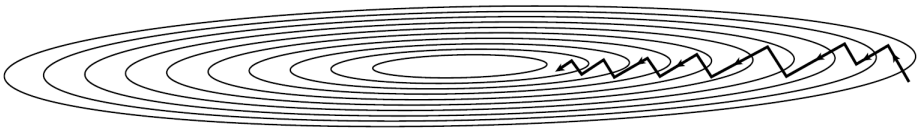

Figura 3.3: Curvas de nível de uma função de duas variáveis na qual o uso direto do gradiente apresenta problemas. A direção ideal é horizontal, mas como o gradiente é sempre perpendicular às curvas de nível, são necessários diversos passos para se chegar no máximo.

Método do gradiente conjugado

O problema fundamental do método descrito acima é que, quando otimizamos o passo, a direção do gradiente é sempre ortogonal à direção do último gradiente calculado. Assim, podem ser realizadas diversas otimizações na mesma direção (como se vê na imagem 3.3). Para que a

otimização de ε em um determinado passo não interfira com o que já foi feito, as direções de otimização devem ser escolhidas de modo a serem direções conjugadas, como veremos a seguir.

Para entender o que são direções conjugadas, vamos primeiro definir alguns conceitos. Suponha que queiramos minimizar uma função $f(x)$ de um vetor x, e que o mínimo esteja em x'. No i-ésimo passo, nossa solução é o ponto x_i, o erro é $e_i = x_i - x'$ e o resíduo $r_i = -f'(x_i)$ (note que o resíduo é simplesmente o negativo do gradiente). Caso essa função seja bem aproximada por uma forma quadrática:

$$f(x) = c - b \cdot x + \frac{1}{2} x \cdot A \cdot x, \tag{3.31}$$

é fácil mostrar que $r_i = -Ae_i$. Quando fazemos uma otimização na direção d_i, estamos movendo nossa solução para um ponto x_{i+1} ao longo da linha dada por:

$$x_{i+1} = x_i + \varepsilon_i d_i. \tag{3.32}$$

Uma possibilidade para que as otimizações em iterações diferentes não interfiram é escolher ε_i tal que o erro após atualizarmos x_i seja ortogonal a d_i. Porém, como não conhecemos e_i, essa tarefa não é possível. Contudo é fácil ver que o valor de ε_i que minimiza $f(x)$ nessa linha faz com que o e_{i+1} seja A-ortogonal, ou conjugado, a d_i[1]. Para isso, basta igualar a derivada direcional de $f(x)$ a zero:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varepsilon_i} f(x_{i+1}) &= 0, \\ f'(x_{i+1}) \frac{d}{d\varepsilon_i} x_{i+1} &= 0, \\ -r_{i+1} \cdot d_i &= 0, \\ d_i \cdot A \cdot e_{i+1} &= 0. \end{aligned} \tag{3.33}$$

O método dos gradientes conjugados é simplesmente um método de otimização no qual as direções conjugadas são construídas a partir dos resíduos (gradientes). Elas são contruídas iterativamente da seguinte forma:

[1] Dois vetores u e v são ditos A-ortogonais ou conjugados em relação a A caso:

$$u \cdot A \cdot v = v \cdot A \cdot u = 0$$

$$\begin{aligned} d_0 &= r_0, \\ d_{i+1} &= r_{i+1} + \beta_{i+1} d_i, \\ \beta i + 1 &= \frac{r_{i+1} \cdot (r_{i+1} - r_i)}{r_i \cdot r_i}. \end{aligned} \tag{3.34}$$

A origem das Equações 3.34 é o uso do método de A-ortogonalização de Gram-Schmidt junto com a propriedade de que os resíduos são ortogonais uns aos outros. Para uma função que não é uma forma quadrática, esse método tem que ser reiniciado após n passos, ou quando as condições de A-ortogonalidade não são satisfeitas. Em geral, isso pode ser monitorado pelo sinal de β_i. Note que quando β_i é nulo o passo é realizado como o de um algorítmo de gradientes simples. É possível ainda mostrar que para uma forma quadrática, esse método chega na solução em n iterações, com n sendo a dimensão de x' [38].

Heurísticas para otimização

Quando descrevemos os métodos de gradientes conjugados, diversas vezes mencionamos uma otimização no parâmetro ε. Mesmo com essa otimização sendo uma extremização de um parâmetro, como nossas funções requerem diversas exponenciações de matrizes, é desejável reduzir ao máximo o número de vezes que a calculamos. Como nossas funções não são quadráticas, não é de se esperar que o método convirja com n iterações. Assim, não é necessário que as otimizações de ε sejam acuradas. Basta obter valores que estejam próximos o suficiente do ideal para que a condição de A-ortogonalidade sejam satisfeitas. Por isso, no lugar de usar algum método de otimização unidimensional podemos, por exemplo, calcular a função em três pontos e ajustar uma parábola, tomando alguns cuidados para os casos em que a aproximação não é boa [39].

4 Resultados

4.1 Aspectos experimentais

Nesta seção descreveremos os princípios básicos de funcionamento de um espectrômetro de RMN, bem como as moléculas usadas e a preparação das amostras.

4.1.1 Espectrômetro

Vamos agora ver como funciona um espectrômetro de RMN. Para maiores detalhes, o leitor pode consultar [25, 40]. A Figura 4.1 mostra um diagrama de blocos simplificado de sua estrutura. Podemos identificar no espectrômetro três componentes essenciais: o transmissor, o radiorreceptor e a amostra.

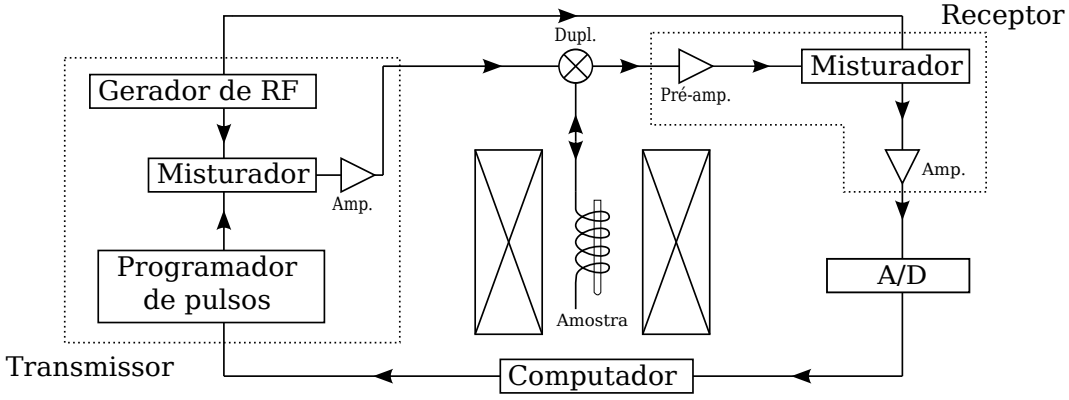

Figura 4.1: Diagrama de blocos de um espectrômetro de RMN.

O transmissor é responsável por enviar os sinais de radiofrequência para a amostra. Ele é composto por um gerador de frequências, que mantém um sinal oscilante com uma frequência bem definida, pelo programador de pulsos, que determina tanto a forma do pulso como o instante em que ele é aplicado, e um misturador, que multiplica os sinais de saída do gerador de RF e do programador de pulsos, tendo como saída um pulso com a forma desejada oscilando

na faixa de radiofrequência.

O receptor faz o processo inverso. Usando a referência do gerador de frequências, ele retira a parte do sinal da amostra que oscila na referência. Um refinamento bastante usado é a detecção em quadratura, que consiste em dividir o sinal de entrada em dois sinais iguais e produzir em um deles um deslocamento de fase de $\pi/2$. Com isso é possível obter informações sobre a fase do sinal da amostra, bem como sobre a frequência dele.

A amostra se encontra em uma região de alto campo magnético, usualmente gerado por bobinas supercondutoras, requerendo um sistema criogênico para mantê-lâs abaixo da temperatura crítica. Um componente crítico é o duplexador, que permite a passagem dos sinais intensos enviados pelo transmissor para a amostra em um sentido e sinais pequenos que viajam da amostra para a eletrônica de alta sensibilidade do receptor no outro.

O espectrômetro usado para realizar os experimentos, e no qual as simulações são baseadas, é um Varian 500MHz Premium Shielded. Como é comum na indústria de RMN, o campo magnético é especificado pela frequência de precessão do próton. No nosso caso, a frequência é de 500MHz, o que implica em um campo de aproximadamente 11.7T. A sonda usada é a sonda de líquidos 5mm PFG One NMR Probe. Essa é uma sonda de dupla ressonância, ou seja, ela tem dois canais para aplicação de RF. Dessa maneira, é possível pulsar em duas espécies nucleares distintas, por exemplo no carbono e no hidrogênio do clorofórmio. Porém, a aquisição é feita em um núcleo de cada vez, sendo necessário repetir o experimento caso necessitemos do sinal de ambos. Essa sonda conta ainda com um canal de gradiente, o que nos possibilita superpor ao campo estático gradientes de campo magnético ao longo da direção $\hat{\mathbf{z}}$.

4.1.2 Preparação de amostras

Nos experimentos que realizamos usamos amostras líquidas, com os q-bits codificados nos núcleos de hidrogênio e carbono. A forma mais abundante do carbono é ^{12}C, com abundância de 98.93%. Porém, esse isótopo possui spin nulo, o que impossibilita seu uso para RMN. As amostras usadas são enriquecidas, possuindo acima de 99.9% de ^{13}C, esse com spin $S = 1/2$. O hidrogênio não apresenta esse problema, já que sua forma mais abundante é ^{1}H (99.98%), cujo núcleo consiste apenas de um próton, tendo spin $S = 1/2$.

Para que não haja interação intermolecular, as amostras consistem de uma solução de baixa concentração das moléculas de interesse em um solvente que não possua sinal de RMN na região do espectro que estamos observando. Essa solução é tipicamente de 50mg de soluto com 700μl de solvente, resultanto em concentrações em massa tipicamente na faixa de $5 \sim 9\%$.

Como a corrente supercondutora decai lentamente, o campo magnético varia ligeiramente com o tempo. Para manter o campo estático, os espectrômetros atuais monitoram continuamente a frequência de precessão do deutério (^{2}H) mantendo a intensidade do campo através de bobinas de correção. Esse procedimento é conhecido como *lock*. Por isso, os solventes usados normalmente possuem deutério em sua composição. Na amostra de clorofórmio usamos como solvente acetona deuterada. Nas demais, clorofórmio deuterado.

4.1.3 Amostras

Dois q-bits

A amostra que usamos para testar e analisar o GRAPE foi o clorofórmio enriquecido ($CHCl_3$, Figura 4.2), que possui dois q-bits, codificados nos núcleos do ^{1}H e do ^{13}C. Com a montagem experimental disponível, essa molécula é bastante conveniente. Primeiro por possuir dois spins com frequências de Larmor muito distintas (em um campo de 11.7T, $\omega_H \approx 500$MHz e $\omega_C \approx 125$MHz), o que nos permite usar pulsos *hard* seletivamente. Segundo por apresentar um acoplamento escalar relativamente intenso ($J = 215$Hz), tornando possível aplicar diversas portas lógicas antes que os efeitos de relaxação tenham que ser levados em conta.

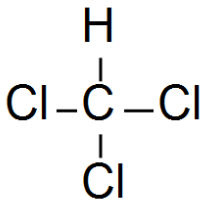

Figura 4.2: Fórmula estrutural da molécula de clorofórmio

Como nosso sistema é heteronuclear, podemos calcular o hamiltoniano no referencial que gira com a frequência do sistema já alterada pelo deslocamento químico. O hamiltoniano usado na otimização do j-ésimo intervalo Δt, portanto, é

$$H(j\Delta t) = H_0 + \sum_i \omega_1^i(j\Delta t)H_i, \tag{4.1}$$

com $H_0 = 2\pi J I_z^H I_z^C$ e $H_i \in \{I_x^H, I_y^H, I_x^C, I_y^C\}$ e $\omega_1^i(j\Delta t)$ sendo as variáveis de controle.

Três q-bits

Para testar o algorítmo do GRAPE em um sistema maior, usamos duas moléculas com três q-bits. A primeira foi o tricloroetileno (C_2HCl_3, Figura 4.3). Essa molécula possui acoplamentos entre primeiros vizinhos razoavelmente intensos, tendo sido usada em 1998 em uma implementação do teleporte quântico [16]. Seu hamiltoniano é dado pela soma dos termos

$$\begin{aligned} H_0 &= \omega_{C1} I_z^1 - \omega_{C2} I_z^2 + \sum_{i>j} 2\pi J_{ij} I_z^i I_z^j. \\ H_1 &= I_x^{C1} + I_x^{C2}. \\ H_2 &= I_y^{C1} + I_y^{C2}. \\ H_3 &= I_x^H. \\ H_4 &= I_y^H. \end{aligned} \tag{4.2}$$

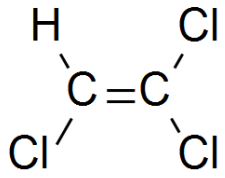

Figura 4.3: Fórmula estrutural da molécula de tricloroetileno.

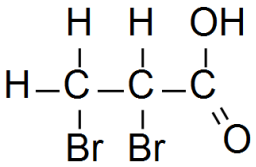

Figura 4.4: Fórmula estrutural da molécula do ácido 2,3-dibromopropanóico.

onde omitimos as variáveis de controle. As intensidades dos acoplamentos (em Hz) podem ser vistas na Tabela 4.1. Contudo, talvez pela molécula apresentar caraterísticas tanto homo- como heteronucleares, a otimização usando a versão mais simples não é suficiente para alcançar numericamente pulsos de alta fidelidade. Por isso realizamos otimizações para outra molécula, também de três q-bits: o ácido 2,3-dibromopropanóico ($C_3H_4Br_2O_2$, Figura 4.4), com carbonos enriquecidos. Nessa molécula os q-bits estão codificados nos três carbonos. Como o sistema é inteiramente homonuclear, ele é razoavelmente complexo de se lidar sem o uso de ferramentas numéricas. Do ponto de vista computacional, no entanto, por ser necessário pulsar apenas em

C1	C2	H	
-452	103	201	C1
	452	103	C2
		0	H

Tabela 4.1: Acoplamentos da molécula tricloroetileno, medidos em Hz. Na diagonal, o deslocamento em relação à frequência pulsada.

um canal temos menos variáveis a serem otimizadas, o que acelera o tempo de otimização. Seu hamiltoniano é:

$$\begin{aligned} H_0 &= \omega_{C1} I_z^1 - \omega_{C2} I_z^2 + \sum_{i>j} 2\pi J_{ij} I_z^i I_z^j, \\ H_1 &= I_x^{C1} + I_x^{C2} + I_x^{C3}, \\ H_2 &= I_y^{C1} + I_y^{C2} + I_y^{C3}, \end{aligned} \tag{4.3}$$

com os acoplamentos ilustrados na Tabela 4.2.

C1	C2	C3	
0	63	1.5	C1
	16635	40	C2
		-1067	C3

Tabela 4.2: Acoplamentos do ácido 2,3-dibromopropanóico, medidos em Hz.

4.2 Programa de otimização

A maior parte do trabalho desenvolvido foi a construção de um programa que implemente o algorítmo GRAPE na sua forma mais simples, como descrito na referência [23]. O programa foi escrito em MATLAB e tem três estágios: preparação, otimização e saída. O Apêndice A traz o código do programa.

4.2.1 Preparação

No estágio de preparação, definimos parâmetros específicos para a otimização desejada. É a única parte do programa que deve ser alterada pelo usuário para obter a sequência que realiza a operação lógica alvo. Nela definimos o hamiltoniano do sistema, o tempo total de pulso, o número total de segmentos no qual vamos dividir o pulso, o sorteio das amplitudes iniciais e o

tamanho do passo a ser dado na direção do gradiente. No caso de otimização de portas lógicas, definimos a transformação unitária alvo. No caso de estados, definimos os estados inicial e final.

Como mencionamos anteriormente, uma das vantagens do GRAPE é a possibilidade da otimização de um grande número de variáveis, levando a soluções mais suaves e fáceis de serem implementadas. Para que isso aconteça, é necessário que o sorteio inicial seja suave. No nosso caso, usamos como condição inicial uma soma de senos com amplitudes aleatórias. As frequências são calculadas para serem as primeiras frequências com nós no início e no fim do pulso. O número de termos na soma é definido pelo usuário e não deve exceder um décimo do número total de segmentos do pulso para garantir a suavidade das condições iniciais.

Algumas variáveis requerem maiores cuidados por parte do usuário. Caso a transformação desejada necessite da evolução sob o acoplamento entre os spins, como acontece na passagem de estados não emaranhados para emaranhados ou com portas que tenham algum tipo de lógica condicional, o tempo total de pulso deve incluir esse tempo de interação.

Outra variável que deve ser ajustada com cuidado é o tamanho do passo ε. Caso ela seja muito pequena o método converge lentamente e caso seja muito alta, não converge. Pela nossa experiência esse valor parece depender somente da amostra usada, sendo mais alto para as otimizações de estado que para as de portas lógicas.

4.2.2 Otimização

A otimização é feita usando o método mais simples descrito na Seção 3.5.2. Com o valor atual das variáveis de controle, calculamos o gradiente e a fidelidade e damos um passo de tamanho ε na direção do gradiente. Para garantir que o pulso inicie suavemente a partir do zero e termine da mesma forma forçamos o pulso a iniciar e terminar em uma rampa linear, cada uma com duração de um décimo do tempo total do pulso. Fizemos isso em detrimento do uso de penalidades porque as penalidades de amplitude não pareciam levar a formas de pulso adequadas, ora criando rampas muito íngremes ora não atuando.

4.2.3 Saída

Terminada a otimização, temos um conjunto de valores de ω_1 (ou de campos B_1) que devemos aplicar na amostra. Isso é feito usando as funções de pulsos modulados do espectrômetro. Para isso precisamos escrever um arquivo em ASCII com as informações de fase, duração e potência relativa de cada segmento do pulso. Para obter a relação entre as frequências obtidas

na otimização e a potência do pulso, calibramos um pulso de $\pi/2$ com um determinado valor de potência e, sabendo que o ajuste fino da potência (regulado pela variável `tpwrf`) é proporcional ao campo aplicado, resolvermos a equação:

$$\omega_1 \tau = \alpha \times \tau \times \texttt{tpwrf} = \frac{\pi}{2}. \tag{4.4}$$

Com o valor de α em mãos, usamos uma rotina que gera uma série de comandos que, quando inseridos na interface do espectrômetro, geram o arquivo com os parâmetros do pulso que queremos aplicar. A rotina que usamos é apenas uma adaptação daquela usada em [41] para a implementação de SMPs.

4.3 Resultados Experimentais

4.3.1 Estados pseudo-puros

O primeiro passo realizado para testar a qualidade das otimizações feitas foi a preparação de um estado pseudo-puro. Para isso, usamos o método descrito em [42]. Esse método consiste na aplicação de rotações controladas seguidas de gradientes de campo magnético. Essa combinação é denominada uma porta de transferência controlada. Tal porta, quando controlada pelo primeiro q-bit, realiza a seguinte transformação:

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d', \end{bmatrix} \tag{4.5}$$

com c' e d' dados por

$$\begin{aligned} c' &= \frac{c+d+(c-d)\cos\theta}{2}, \\ d' &= \frac{c+d-(c-d)\cos\theta}{2}, \end{aligned} \tag{4.6}$$

e θ sendo o ângulo da rotação controlada. Usando a notação de circuitos, uma porta de transferência controlada pode ser representada de acordo com a Figura 4.5. O circuito que leva o estado térmico ao estado pseudo-puro $|00\rangle$ está ilustrado na Figura 4.6.

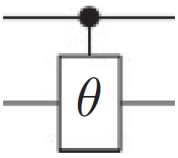

Figura 4.5: Notação de [42] para uma porta de transferência controlada.

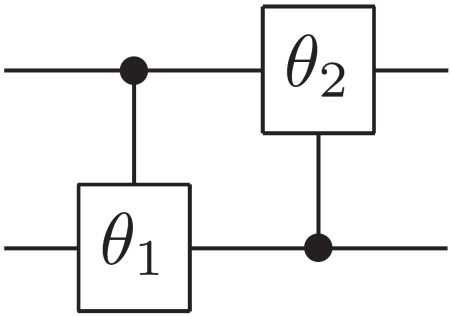

Figura 4.6: Com ângulos apropriados, esse circuito leva o estado $\Delta\rho_{eq} = \gamma_1 I_z^1 + \gamma_2 I_z^2$ ao estado $\Delta\rho_{pps} = I_z^1 + I_z^2 + 2I_z^1 I_z^2$

Uma rotação controlada de θ pode ser decomposta logicamente em

$$\mathbb{1} \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix} \times \mathbb{1} \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \tag{4.7}$$

Para realizar um porta de transferência controlada, basta realizar a operação 4.7 seguida de um gradiente de campo magnético. Uma sequência de pulsos que implementa essa porta com controle no primeiro q-bit é:

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_y^2 (\pi)_x^2 \left(\frac{\theta}{2\pi J}\right) (\pi)_x^2 \left(\frac{\theta}{2}\right)_z^1 \left(\frac{\theta}{2}\right)_z^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^2 (G)_z^{12}. \tag{4.8}$$

com $(G)_z^{12}$ representando o gradiente. Para gerar um estado pseudo-puro no clorofórmio, aplicamos o circuito da Figura 4.6 com os valores $\theta_1 = 99.5^\circ$ e $\theta_2 = 90^\circ$. A Figura 4.7 mostra a matriz tomografada. Como medida de fidelidade usamos o traço de Hilbert-Schmidt entre a matriz densidade obtida e a esperada. Para estimar o erro na preparação dos estados, preparamos o estado $|00\rangle$ quatro vezes. As fidelidades obtidas estão no intervalo 0.98 ± 0.05. Tendo preparado o estado $|00\rangle$, podemos obter os outros estados da base computacional ($|01\rangle$,$|10\rangle$ e $|11\rangle$) simplesmente aplicando um pulso de π nos q-bits que queremos inverter.

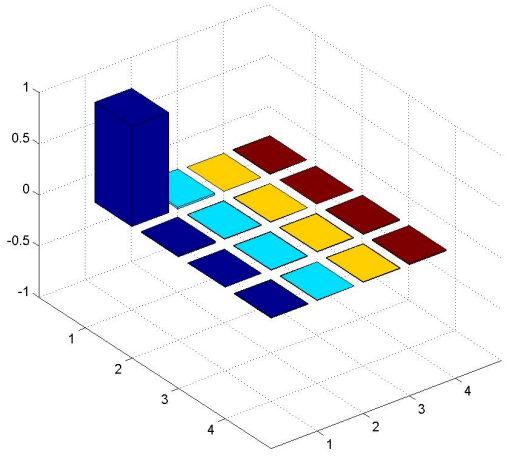

Figura 4.7: Estado $|00\rangle$ preparado usando o método de [42]. A parte imaginária foi omitida uma vez que seus elementos são todos menores que 0.04.

4.3.2 GRAPE para preparação de estados

Para testar as otimizações de estados, primeiramente preparamos o estado da Figura 4.7 e otimizamos duas sequências para os estados alvo:

$$|\psi_1\rangle = \frac{|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle}{2} \rightarrow \rho_1 = \frac{1}{4}\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \tag{4.9a}$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{|00\rangle - |11\rangle}{\sqrt{2}} \rightarrow \rho_1 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{4.9b}$$

Como o estado 4.9a não é emaranhado, a otimização pode ser feita em tempos curtos. Para manter a potência do pulso relativamente baixa, o tempo total de pulso usado foi de $1ms$. Já o estado 4.9b, por ser emaranhado, necessita ter o tempo de uma evolução livre. Por isso, o tempo de pulso usado foi de $3ms$, ligeiramente maior que $(2J)^{-1}$. A Figura 4.8 mostra como é um perfil de pulso obtido na otimização. Os resultados obtidos para as matrizes das Equações 4.9 podem ser vistos na Figura 4.9. As fidelides obtidas são respectivamente de 0.96 e 0.90.

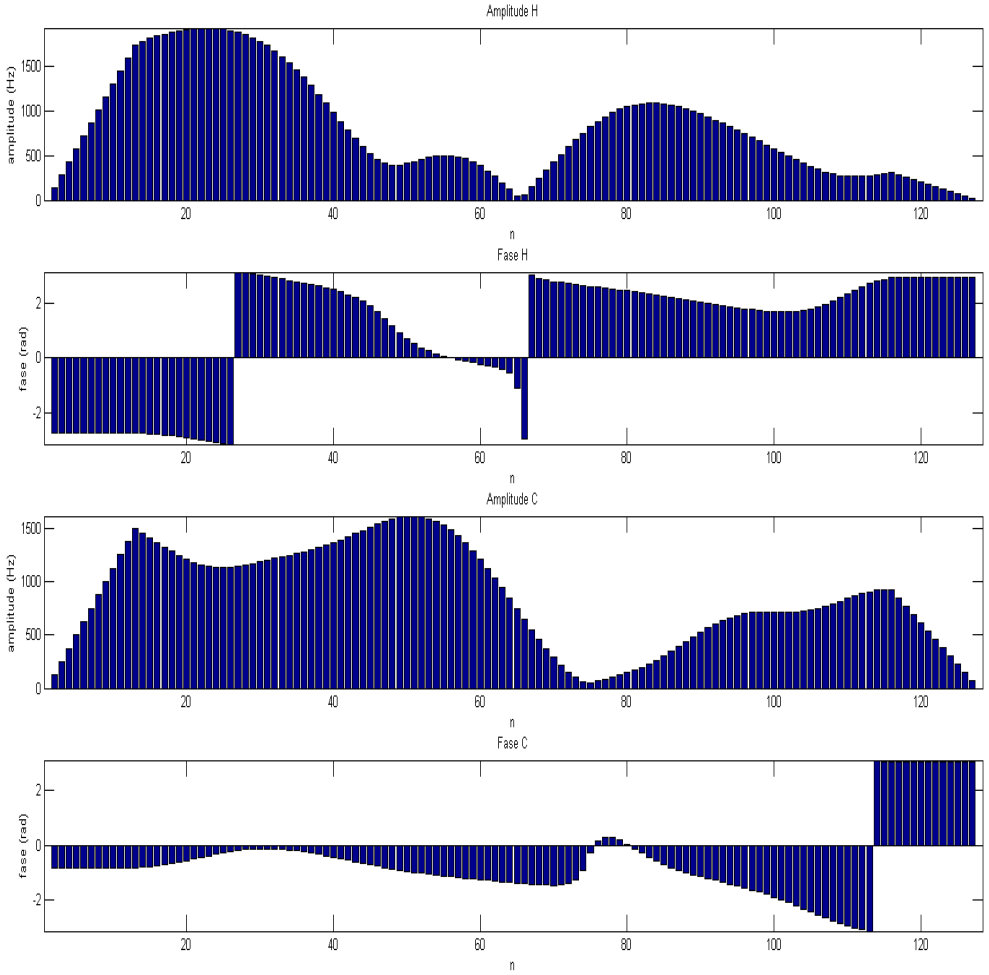

Figura 4.8: Exemplo da saída do programa de otimização.

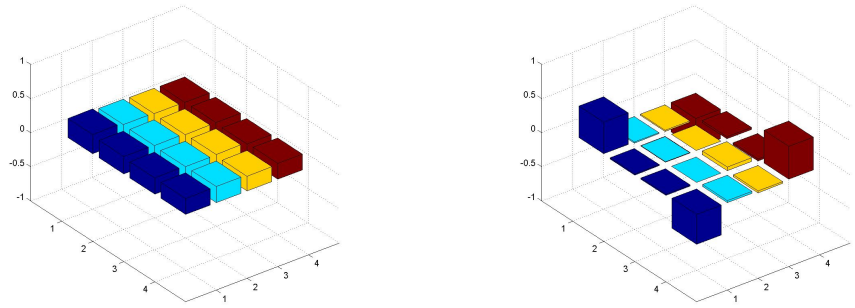

Figura 4.9: Resultado obtido paras as matrizes na Equações 4.9. Nenhum elemento possui parte imaginária superior a 0.1.

	fidelidade com esperado	fidelidade da operação
$\|00\rangle$	0.999	–
$C_X\|00\rangle$	0.987	0.987
$\|01\rangle$	0.995	–
$C_X\|01\rangle$	0.925	0.935
$\|10\rangle$	0.973	–
$C_X\|10\rangle$	0.950	0.932
$\|11\rangle$	0.985	–
$C_X\|11\rangle$	0.979	0.966

Tabela 4.3: Fidelidades das matrizes tomografadas antes e após aplicar uma porta NÃO-controlada. A coluna *fidelidade com esperado* mostra os valores de fidelidade com o caso ideal (estados e porta lógica perfeitos). A coluna *fidelidade da operação* mostra os valores da fidelidade dos estados após o pulso com os estados obtidos aplicando uma porta ideal no estado inicial preparado experimentalmente.

4.4 GRAPE para transformações unitárias

Para verificar as otimizações de transformações unitárias, fizemos dois testes. Primeiro para ilustrar a capacidade de refocalização dos pulsos, preparamos o estado $|00\rangle$ e aplicamos um pulso de $\frac{\pi}{2}$ no primeiro q-bit. Durante o tempo de uma evolução livre, o estado deve variar da sequinte maneira:

$$\rho_0 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \rho_1 = \begin{bmatrix} 1 & -i & 0 & 0 \\ i & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{4.10}$$

Assim sendo, otimizamos um pulso que, após o mesmo intervalo, mantivesse o estado inalterado, realizando assim a operação lógica identidade. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.10. Os estados inicial e final possuem fidelidades de 0.996 e 0.994 em relação ao estado esperado, sendo que a fidelidade entre eles foi de 0.993. Podemos então ver que a refocalização foi feita com alta qualidade.

Para ver a qualidade das transformações aplicadas, otimizamos uma porta NÃO-controlada (C_X) e a aplicamos nos quatro estados da base computacional. As matrizes tomografadas podem ser vistas na Figura 4.11 e as fidelidades obtidas na Tabela 4.3. A fidelidade média da porta foi de 0.955.

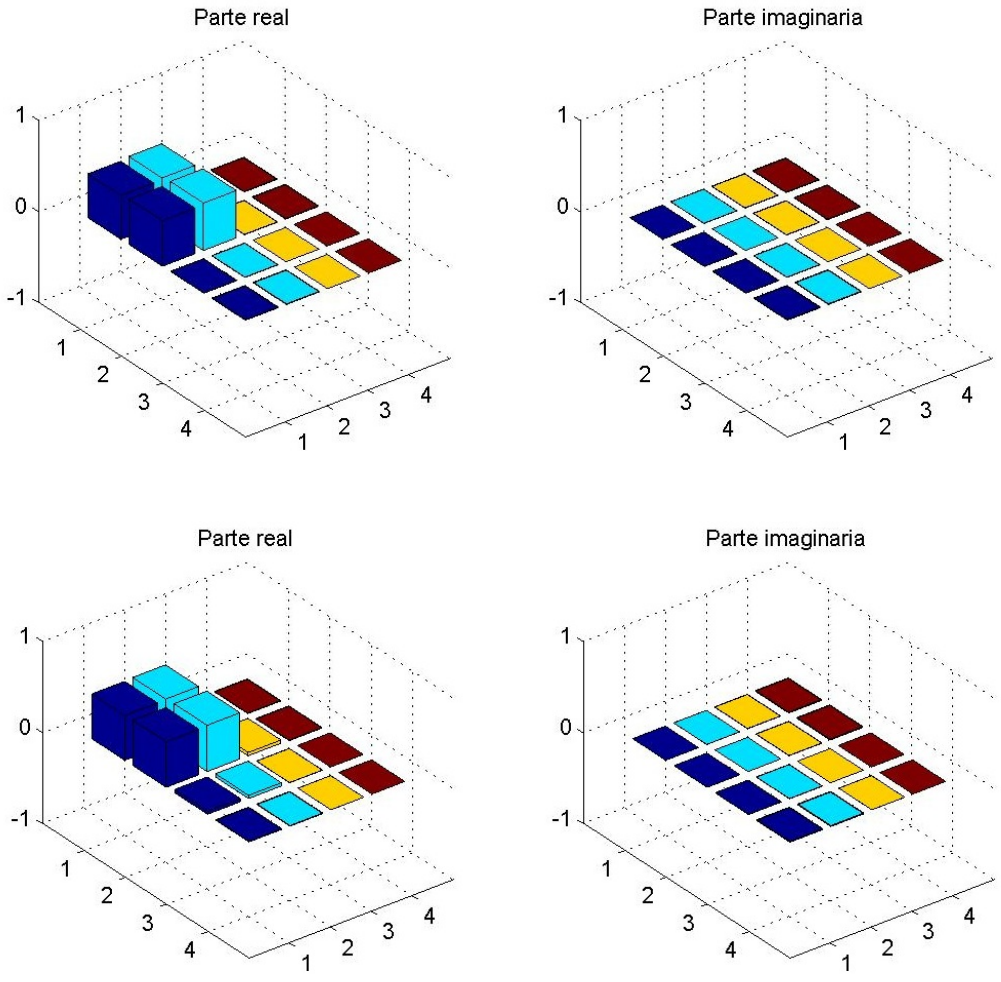

Figura 4.10: O estado inicial da Equação 4.10 e o resultado após aplicar uma sequência de pulsos equivalente à identidade durante o tempo de uma evolução livre.

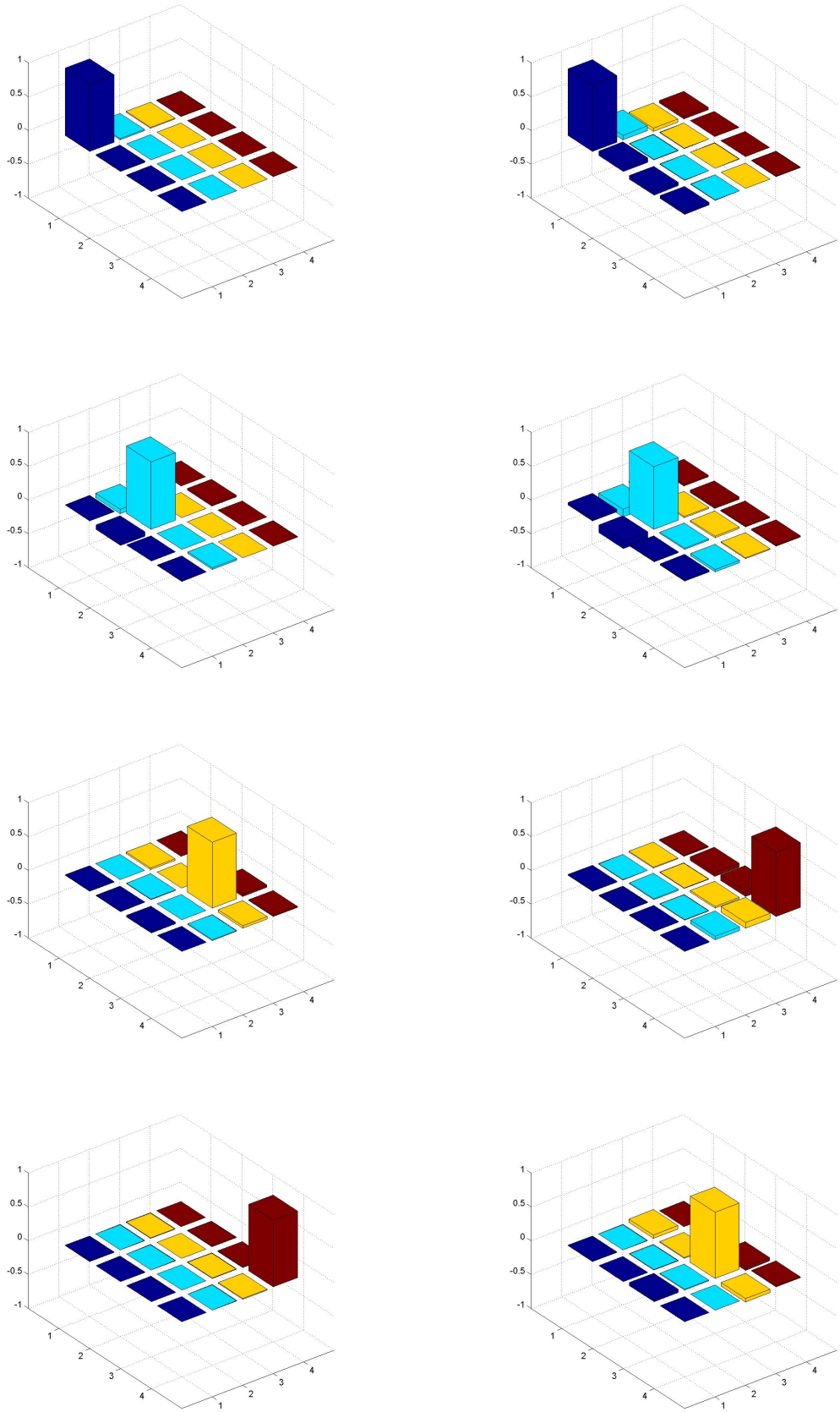

Figura 4.11: À esquerda temos os estados preparados. À direita vemos os estados transformados por um pulso otimizado para realizar uma NÃO-controlada.

4.5 Resultados preliminares com três q-bits

Como mencionamos anteriormente, as otimizações para o tricloroetileno não convergiam para valores de fidelidade altos o suficiente. Fizemos um teste otimizando pulsos seletivos para observar diretamente no espectro como estava a qualidade atingida. A Figura 4.12 compara o espectro de equilíbrio com os obtidos aplicando os pulsos seletivos otimizados. No último espectro fica evidente que a qualidade do pulso obtida não é suficiente, já que os picos do núcleo não selecionado tem intensidade de aproximadamente trinta porcento de quando ele é selecionado.

Também realizamos otimizações para uma terceira amostra, ácido 2,3-dibromopropanóico, também com três q-bits. Os experimentos ainda não foram feitos, porém as simulações numéricas são bastante promissoras, como mostra a Figura 4.13. Certamente não podemos comparar os resultados simulados do ácido 2,3-dibromopropanóico com os resultados experimentais do tricloroetileno. Contudo, as simulações do tricloroetileno mostravam um desvio do pulso perfeitamente seletivo da ordem de vinte porcento, enquanto que no ácido 2,3-dibromopropanóico esse desvio é menor que cinco porcento.

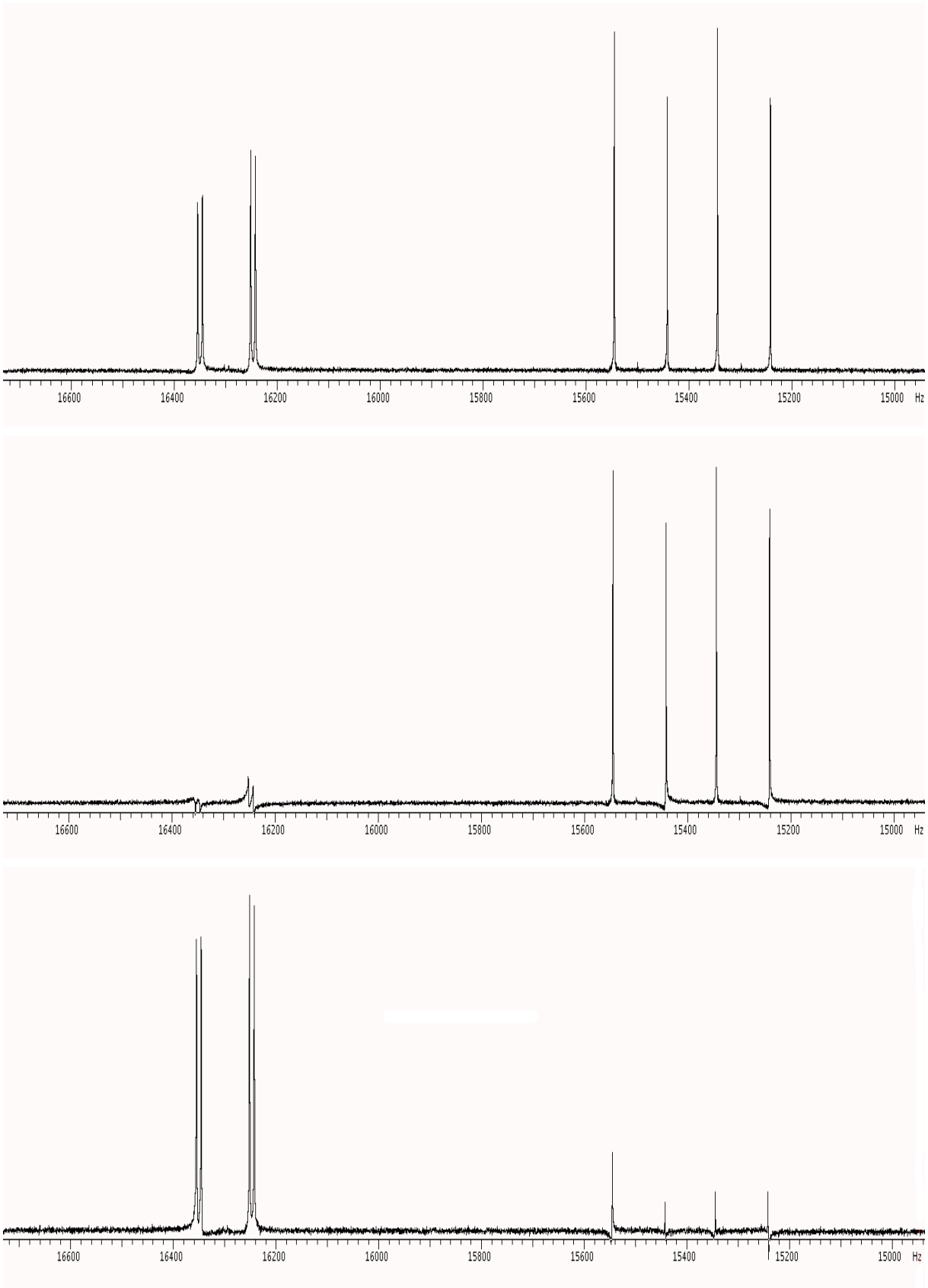

Figura 4.12: Espectros de carbono do tricloroetileno. Acima, o espectro de equilíbrio. Subsequentes, quando a amostra é submetida a pulsos seletivos otimizados com nossa implementação do GRAPE.

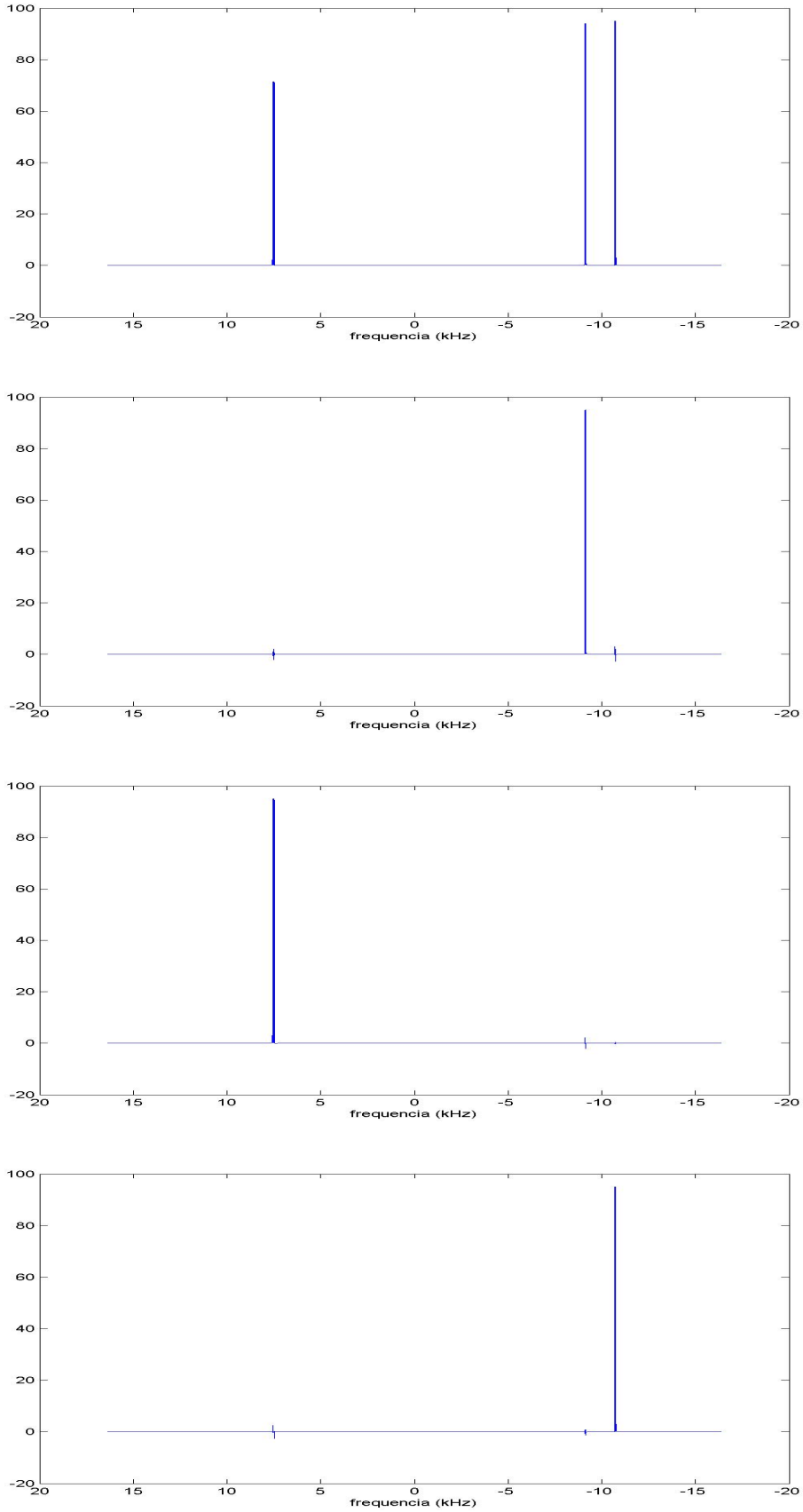

Figura 4.13: Espectro de equilíbrio (linha superior) e com pulsos seletivos otimizados.

5 *Conclusões e Perspectivas*

Ao longo dessa dissertação vimos como a técnica de RMN nos possibilita um controle bastante refinado de sistemas quânticos, seja através de pulsos de radio frequência, levando unitariamente o sistema para um novo estado, seja através de gradientes de campo magnético, que podem "apagar"as coerências da matriz de densidade, mudando seus autovalores. Também mostramos como preparar estados pseudo-puros, que são necessários para a maioria das implementações de protocolos quânticos através da RMN de acordo com um método relativamente recente.

O objetivo principal do trabalho, porém, foi a otimização de pulsos através do algorítmo GRAPE. Assim, implementamos o algorítmo na sua versão mais simples, como descrito em [23]. Nesse sentido fomos parcialmente bem sucedidos, obtendo pulsos de boa qualidade para dois q-bits e resultados numéricos bastante promissores para três. Contudo, o caminho para melhorar nossa implementação é bastante claro. Do ponto de vista experimental, podemos estabelecer um sistema que garanta que o pulso obtido na otimização realmente está sendo enviado para a amostra. Isso pode ser feito monitorando o sinal enviado e alterando-o através de alguma rotina de correção. Já numericamente, o primeiro passo é abandonar a otimização por passos na direção do gradiente e usar o método de gradientes conjugados para acelerar a convergência [39]. Outros ajustes ainda podem ser feitos, como considerar a inomogeneidade das radiofrequências durante a otimização e otimizar não só amplitude e fase como também a duração do pulso. Feitas essas melhorias, acreditamos ser factível o controle de sistemas maiores, possibilitando não só repetir experimentos que demonstram efeitos quânticos emblemáticos (como o teletransporte quântico [16] ou a transferência de emaranhamento [43]) como também explorar as propriedades e peculiaridades desses sistemas.

APÊNDICE A – Códigos desenvolvidos

Os códigos desenvolvidos em MATLAB para as otimizações de dois q-bits podem ser encontrados abaixo. As otimizações são feitas executando o código do arquivo `mestre.m`. Todos os parâmetros relevantes para a otimização são definidos como campos da variável global `parametros`. A otimização é feita com a função *grape*, definida no arquivo `grape.m`. Uma função auxiliar para o cálculo da fidelidade e do gradiente é definida no arquivo `fidgrad.m`.

```
%%%%
% mestre.m :
% script para otimizacao de pulsos via GRAPE
% versao para otimizacao de estados
%%%%

%% arruma a casa
clear all;
home;

%% parametros da otimizacao
global parametros;
parametros = struct('nomemacro', 'macrograpeestado',   ...
                    'nparams',                    4,   ...  % numero de parametros por segmento
                    'nsegm',                    128,   ...  % numero de segmentos do pulso
                    'tempo_total',             3e-3,   ...  % tempo de pulso
                    'precisao',                1e-2,   ...  % fidelidade alvo = 1 - precisao
                    'maxpassos',               5000,   ...  % numero maximo de passos
                    'epsilon',                  1e7  );     % passo na direcao do gradiente


%% hamiltoniano
% cloroformio
H{1} = -kron([0 1; 1 0]/2, eye(2));
H{2} = -kron([0 -1i; 1i 0]/2, eye(2));
H{3} = -kron(eye(2), [0 1; 1 0]/2);
H{4} = -kron(eye(2), [0 -1i; 1i 0]/2);
J = 215.15;   wHC = 2*pi*J;
H{5} = -wHC*diag([1 -1 -1 1]/4);

parametros.hamiltoniana = H;
```

```
%% estados inicial, alvo e sorteio inicial dos controles
psi = [0;0;1;0];
psi = psi/sqrt((psi'*psi));
parametros.ro_inicial = psi*psi';

psi = [1; 1; 1; -1]/2;
psi = psi/sqrt((psi'*psi));
parametros.ro_alvo = psi*psi';

u0 = 1000*somasenos(floor(parametros.nsegm/16),parametros.nparams,parametros.nsegm);
u = u0;

%% otimizacao
tic;
u = grape(u);
toc;


%% transforma em coordenadas polares e faz o grafico
[f1 r1] = cart2pol(u(1,:),u(2,:));
[f2 r2] = cart2pol(u(3,:),u(4,:));

figure;
subplot(2,2,1); bar(r1); axis tight;
subplot(2,2,2); bar(f1); axis tight;
subplot(2,2,3); bar(r2); axis tight;
subplot(2,2,4); bar(f2); axis tight;

%% escreve a macro para gerar o .rf

v = zeros(size(u));
v(1,:) = r1; v(2,:) = f1;
v(3,:) = r2; v(4,:) = f2;

geramacrograpе(v, parametros.tempo_total, parametros.nsegm, parametros.nomemacro);
```

Caso se deseje realizar otimizações de portas:

```
%% operacao alvo e sorteio inicial dos controles
% subtistuir no lugar da celula com os estados inicial e alvo
cnot = blkdiag(eye(2), [0 1; 1 0]);
parametros.alvo = cnot;

u0 = 1000*somasenos(floor(parametros.nsegm/16),parametros.nparams,parametros.nsegm);
u = u0;
```

```
%%%%
% grape.m :
% funcao que realiza a otimizacao, forcando rampas lineares no inicio e no fim
%%%%
function [ amplitudes ] = grape( u )

    global parametros;

    nparams = size(u,1);
    nsegm = size(u,2);
    dpasso = 100;                       % intervalo de passos para mostrar o andamento do programa

    tempo_rampas = 0.2*parametros.tempo_total;          % tempo das das rampas (inicial + final)
    tr = tempo_rampas/2;                                % tempo de cada rampa
    nrampa = floor(nsegm*tr/parametros.tempo_total);  % numero de segmentos em cada rampa

    fid = 0;   passo = 0;   grad = zeros(size(u));
    while (abs(1 - fid) > parametros.precisao && passo < parametros.maxpassos)
        passo = passo + 1;
        u = u + epsilon*grad;

        % forca as rampas
        for m = 1:2:nparams
            for n = 1:nrampa
                % rampa inicial
                pico = u(m,nrampa+1) + 1i*u(m+1,nrampa+1);
                u(m,n) = real(pico)*(n-1)/nrampa;
                u(m+1,n) = imag(pico)*(n-1)/nrampa;

                %rampa final
                nzero = nsegm - nrampa;
                pico = u(m,nzero) + 1i*u(m+1,nzero);
                u(m,nzero+n) = real(pico)*( 1 - n/nrampa );
                u(m+1,nzero+n) = imag(pico)*( 1 - n/nrampa );
            end
        end

        [fid grad] = fidgrad(u);

        if (mod(passo,dpasso) == 1)
            disp(['fidelidade = ' num2str(abs(fid), '%.8f') ...
                  ' :: passo = ' num2str(passo, '%08d')     ...
                  ' :: nsegm = ' num2str(nsegm, '%03d')]);
        end
    end

    disp(['fidelidade = ' num2str(abs(fid), '%.8f') ...
      ' :: passo = ' num2str(passo, '%08d')     ...
      ' :: nsegm = ' num2str(nsegm, '%03d')]);

    amplitudes = u;
end
```

```
%%%%
% fidgrad.m :
% funcao que, para as variaveis de controle entradas, retorna a fidelidade e o gradiente
% versao otimizacao de estados
%%%%
function [ fidel grad ] = fidgrad( u )
    global parametros;

    [nparams nsegm] = size(u);
    H = parametros.hamiltoniana;
    dt = parametros.tempo_total/nsegm;

    %% operadores de evolucao em dt
    U = cell(1,nsegm);
    for n = 1:nsegm
        Htot = H{end};
        for m = 1:nparams
            Htot = Htot + u(m,n)*H{m};
        end
        U{n} = expm(-1i*Htot*dt);
    end

    %% operadores de evolucao em t para frente
    ro = cell(1,nsegm);
    ro{1} = U{1}*parametros.ro_inicial*U{1}';
    for n = 2:nsegm
        ro{n} = U{n}*ro{n-1}*U{n}';
    end

    %% operadores de evolucao em t para tras
    lambda = cell(1,nsegm);
    lambda{nsegm} = parametros.ro_alvo;
    for n = nsegm-1:-1:1
        lambda{n} = U{n+1}'*lambda{n+1}*U{n+1};
    end

    %% fidelidade e gradiente

    fidel = trace(parametros.ro_alvo'*ro{nsegm})/trace(parametros.ro_alvo^2);

    if nargout == 2
        grad = zeros(size(u));
        for n = 1:nsegm
            for m = 1:nparams
                grad(m,n) = real(-trace(1i*dt* (lambda{n}'* (H{m}*ro{n} - ro{n}*H{m}) ) ) );
            end
        end
    end

    %% matriz atual
    global Uf;
    Uf = ro{end};
    save M Uf;
end
```

```
%%%%
% fidgrad.m :
% funcao que, para as variaveis de controle entradas, retorna a fidelidade e o gradiente
% versao otimizacao de portas
%%%%

function [ fidel grad ] = fidgrad( u )
    global parametros;

    [nparams nsegm] = size(u);
    H = parametros.hamiltoniana;
    dt = parametros.tempo_total/nsegm;
    dimensao = length(parametros.alvo);

    %% operadores de evolucao em dt
    U = cell(1,nsegm);
    for n = 1:nsegm
        Htot = H{end};
        for m = 1:nparams
            Htot = Htot + u(m,n)*H{m};
        end
        U{n} = expm(-1i*Htot*dt);
    end

    %% operadores de evolucao em t para frente
    X = cell(1,nsegm);
    X{1} = U{1};
    for n = 2:nsegm
        X{n} = U{n}*X{n-1};
    end

    %% operadores de evolucao em t para tras
    P = cell(1,nsegm);
    P{nsegm} = parametros.alvo;
    for n = nsegm:(-1):2
        P{n-1} = U{n}'*P{n};
    end

    %% fidelidade e gradiente

    fidel = abs(trace(X{end}'*parametros.alvo)/dimensao)^2;

    grad = zeros(size(u));
    if nargout == 2
        for n = 1:nsegm
            for m = 1:nparams
                % grad(m,n) = -2*real(trace(1i*dt*P{n}'*H{m}*X{n}))/(dimensao^2);  % alternativa
                grad(m,n) = -2*real(trace(1i*dt*P{n}'*H{m}*X{n}) *trace(X{n}'*P{n})) / (dimensao^2);
            end
        end
    end


    %% porta atual
```

```
    global Uf;
    Uf = X{end};
    save M Uf;
end



%%%%
% somasenos.m
% funcao que retorna uma matriz cujas linhas sao a soma dos nsenos primeiros senos com nos no
%  inicio e no fim, combinados aleatoriamente. a soma eh normalizada para que o elemento maximo
%  seja 1
%%%%

function soma = somasenos( nsenos, nlinhas, ncolunas )

    x = linspace(0,1,ncolunas);
    soma = zeros(nlinhas,ncolunas);


    for n = 1:nlinhas
        linha = 0;
        for m = 1:nsenos
            y = sin(x*pi*m);
            linha = linha + (2*rand-1)*y;
        end
        linha = linha/max(abs(linha));
        soma(n,:) = linha;
    end

end
```

Referências Bibliográficas

[1] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Phys. Rev.*, 53:318–318, Feb 1938.

[2] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69:37–38, Jan 1946.

[3] F. Bloch, W. W. Hansen, and Martin Packard. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 69:127–127, Feb 1946.

[4] E. L. Hahn. Nuclear induction due to free larmor precession. *Phys. Rev.*, 77:297–298, Jan 1950.

[5] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580–594, Nov 1950.

[6] R. R. Ernst and W. A. Anderson. Application of fourier transform spectroscopy to magnetic resonance. *Review of Scientific Instruments*, 37(1):93–102, 1966.

[7] Paul C. Lauterbur. Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance. *Nature*, 242:5394, 2001.

[8] D. Marion and K. Wüthrich. Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (cosy) for measurements of 1h-1h spin-spin coupling constants in proteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 113(3):967 – 974, 1983.

[9] Seth Lloyd. A potentially realizable quantum computer. *Science*, 261(5128):1569–1571, 1993.

[10] Cory D. G., Fahmy, and A. F. Havel T. F. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 94:1634–1639, March 1997.

[11] Neil A. Gershenfeld and Isaac L. Chuang. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*, 275(5298):350–356, 1997.

[12] Warren S. Warren. The usefulness of nmr quantum computing. *Science*, 277(5332):1688–1690, 1997.

[13] S. L. Braunstein, C. M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu, and R. Schack. Separability of very noisy mixed states and implications for nmr quantum computing. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1054–1057, Aug 1999.

[14] J. A. Jones and M. Mosca. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. *The Journal of Chemical Physics*, 109(5):1648–1653, 1998.

[15] Isaac L. Chuang, Neil Gershenfeld, and Mark Kubinec. Experimental implementation of fast quantum searching. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3408–3411, Apr 1998.

[16] M. A. Nielsen, E. Knill, and R. Laflamme. Complete quantum teleportation using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 396:52–55, 1998.

[17] Lieven M. K. Vandersypen, Matthias Steffen, Gregory Breyta, Costantino S. Yannoni, Mark H. Sherwood, and Isaac L. Chuang. Experimental realization of shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 414:883, 2001.

[18] S. Somaroo, C. H. Tseng, T. F. Havel, R. Laflamme, and D. G. Cory. Quantum simulations on a quantum computer. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5381–5384, Jun 1999.

[19] R. Auccaise, J. Teles, T. J. Bonagamba, I. S. Oliveira, E. R. deAzevedo, and R. S. Sarthour. Nmr quadrupolar system described as bose–einstein-condensate-like system. *The Journal of Chemical Physics*, 130(14):144501, 2009.

[20] Xinhua Peng, Jiangfeng Du, and Dieter Suter. Quantum phase transition of ground-state entanglement in a heisenberg spin chain simulated in an nmr quantum computer. *Phys. Rev. A*, 71:012307, Jan 2005.

[21] R. Auccaise, L. C. Céleri, D. O. Soares-Pinto, E. R. deAzevedo, J. Maziero, A. M. Souza, T. J. Bonagamba, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, and R. M. Serra. Environment-induced sudden transition in quantum discord dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 107:140403, Sep 2011.

[22] Evan M. Fortunato, Marco A. Pravia, Nicolas Boulant, Grum Teklemariam, Timothy F. Havel, and David G. Cory. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. *The Journal of Chemical Physics*, 116(17):7599–7606, 2002.

[23] Navin Khaneja, Timo Reiss, Cindie Kehlet, Thomas Schulte-Herbrüggen, and Steffen J. Glaser. Optimal control of coupled spin dynamics: design of nmr pulse sequences by gradient ascent algorithms. *Journal of Magnetic Resonance*, 172(2):296 – 305, 2005.

[24] C.P. Slichter. *Principles of magnetic resonance: with examples from solid state physics*. Harper's physics series. Harper & Row, 1963.

[25] M.H. Levitt. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons, 2008.

[26] I.S. Oliveira. *NMR quantum information processing*. Elsevier, 2007.

[27] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum mechanics*. Quantum Mechanics. Wiley, 1977.

[28] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1990.

[29] A Yu Kitaev. Quantum computations: algorithms and error correction. *Russian Mathematical Surveys*, 52(6):1191, 1997.

[30] M. Nielsen and I.L. Chuang. *Computação Quântica e Informação Quântica*. Bookman Companhia Ed., 2005.

[31] Adriano Barenco, Charles H. Bennett, Richard Cleve, David P. DiVincenzo, Norman Margolus, Peter Shor, Tycho Sleator, John A. Smolin, and Harald Weinfurter. Elementary gates for quantum computation. *Phys. Rev. A*, 52:3457–3467, Nov 1995.

[32] Ray Freeman. Shaped radiofrequency pulses in high resolution nmr. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 32(1):59–106, 1998.

[33] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang. Nmr techniques for quantum control and computation. *Rev. Mod. Phys.*, 76:1037–1069, Jan 2005.

[34] Jonathan A. and Jones. Quantum computing with nmr. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 59(2):91 – 120, 2011.

[35] Noah Linden, Barjat Hervé, Rodrigo J. Carbajo, and Ray Freeman. Pulse sequences for nmr quantum computers: how to manipulate nuclear spins while freezing the motion of coupled neighbours. *Chemical Physics Letters*, 305(1-2):28 – 34, 1999.

[36] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.

[37] W.H. Press. *Numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.

[38] Jonathan Richard Shewchuk. An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain. http://www.cs.cmu.edu/ quake-papers/painless-conjugate-gradient.pdf.

[39] Colm Ryan. *Characterization and Control in Large Hilbert Spaces*. PhD in physics, University of Waterloo, 2008.

[40] Eiichi Fukushima and S.B.W. Roeder. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Perseus Books, 1993.

[41] João Teles de Carvalho Neto. *Tomografia de Estado Quântico via Ressonância Magnética Nuclear através de Rotacoes Globais do Sistema de Spins*. Doutorado em física, Universidade de São Paulo, 2007.

[42] Minaru Kawamura, Benjamin Rowland, and Jonathan A. Jones. Preparing pseudopure states with controlled-transfer gates. *Phys. Rev. A*, 82:032315, Sep 2010.

[43] N. Boulant, K. Edmonds, J. Yang, M. A. Pravia, and D. G. Cory. Experimental demonstration of an entanglement swapping operation and improved control in nmr quantum-information processing. *Phys. Rev. A*, 68:032305, Sep 2003.