

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

TESE DE DOUTORADO

IMPLEMENTAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM
TERMÔMETRO QUÂNTICO USANDO
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Autor:

CESAR RAITZ JUNIOR

Orientador:

DR. IVAN DOS SANTOS OLIVEIRA JUNIOR

Rio de Janeiro, 9 de Abril de 2015

(* Folha de aprovação *)

(* Ficha catalográfica *)

Resumo

Nesta tese, usando técnicas de Processamento de Informação Quântica com RMN, implementamos um termômetro quântico baseado num circuito de espalhamento. O procedimento para medida de temperatura pode ser visto como um algoritmo quântico, onde um q-bit sonda é usado para medir a temperatura de um sistema de interesse. Em nossos experimentos, utilizamos moléculas de clorofórmio enriquecido como processadores quânticos de dois q-bits. O spin nuclear do Carbono-13 atua como um q-bit sonda, para medir a temperatura do spin nuclear do Hidrogênio, que está em equilíbrio térmico com um banho (a amostra líquida). Todo o procedimento dura 5,5 ms, um tempo muito menor que qualquer tempo de relaxação do q-bit sonda. Ou seja, informação sobre a temperatura é adquirida antes que o equilíbrio térmico seja alcançado. Isto apresenta um paradoxo para a Lei Zero da Termodinâmica, que formula o conceito de temperatura através do equilíbrio térmico.

O termômetro quântico foi testado com a amostra em várias temperaturas, num intervalo de 80 K. Calculamos a fidelidade dos estados produzidos no experimento e obtivemos valores acima de 99%. Para mostrar que a superposição quântica é necessária para o correto funcionamento do termômetro, introduzimos um tempo de relaxação dentro do circuito, e verificamos que a relaxação destrói o estado de superposição quântica do q-bit sonda, diminuindo também a fidelidade do estado final. O termômetro também foi testado com temperaturas simuladas. Isto é, antes de rodar o circuito, o spin sistema foi colocado numa temperatura diferente da temperatura do banho. Finalmente, discutimos as fontes de erro presentes no experimento, linhas de investigação para futuros experimentos e possíveis aplicações do termômetro quântico.

Abstract

In this thesis, using Quantum Information Processing techniques with NMR, we implemented a quantum thermometer based on a scattering circuit. The measurement procedure can be seen as a quantum algorithm, where a probe qubit measures the temperature of a system of interest. In our experiments, we used enriched chloroform molecules as quantum processors. The Carbon-13 nuclear spin act as a probe qubit to measure the temperature of the Hydrogen nuclear spin, which is in thermal equilibrium with a bath (the liquid sample). The whole procedure lasts 5.5 ms, a much shorter time than any relaxation time of the probe qubit. In other words, information about the temperature is acquired before thermal equilibrium is reached. This presents a paradox for the Zeroth Law of Thermodynamics, which formulates the concept of temperature through thermal equilibrium.

The quantum thermometer was tested with the sample at several temperatures, within a range of 80K. We calculated the fidelity of the experimentally produced states, and obtained values above 99%. To show that quantum superposition is necessary for the proper functioning of the thermometer, we introduced a time delay inside the circuit, and verified that the relaxation destroys the quantum superposition of the probe qubit, also decreasing the final state fidelity. The thermometer was also tested with simulated temperatures, meaning, before running the quantum circuit, the system spin was put on a temperature different from the bath. Finally, we discuss the sources of errors in the experiment, lines of investigation for future experiments, and possible applications of the thermometer.

Para meus pais, Cesar e Rosana.

Agradecimentos

O caminho da pesquisa científica nem sempre é linear e, para alunos de Doutorado que aceitam entrar tarde no mercado de trabalho em favor de uma carreira científica, podem surgir muitos percalços fora do escopo científico. Por isso, não consegui concluir esta tese sozinho. Precisei da ajuda de pessoas que acreditassem em mim e no meu trabalho. Ajuda, por exemplo, do meu orientador, sempre paciente, Ivan dos Santos Oliveira Jr. E dos meus orientadores extra-oficiais, Roberto S. Sarthour, Alexandre M. Souza e Ruben Auccaise.

Pelas conversas esclarecedoras, sou grato a Roberto M. Serra, Diogo de O. S. Pinto, Lucas C. Céleri, André G. Viana e Fernando R. V. B. Melo. Pelas dicas de laboratório, com garrafas de nitrogênio, agradeço a Alexandre M. de Paula Silva.

Agradeço ao companheirismo dos amigos do grupo de RMN, Alexandre Costard, Fátima Anvari, Taysa Mendonça e Bianca Margato, e também dos amigos do CBPF, cuja lista é muito grande para incluir aqui.

Agradeço ao CBPF pela oportunidade e à CAPES pela bolsa de estudos.

Agradeço à banda Queda Livre pelos momentos de descontração ao som do Blues.

Sou grato pelo amor e incentivo de meus pais Cesar e Rosana, e da minha irmã Ninéia. Meus agradecimentos a Nelson, Jorge, Valéria Nogueira e Vó Eliza, que nunca deixaram de comemorar meu aniversário. Sou eternamente grato pelo amor, carinho e compreensão de minha companheira Caroline M. Barbosa.

Muito Obrigado!

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Temperatura e termômetros	3
1.2	Lei Zero da Termodinâmica	4
1.3	Metrologia quântica	5
1.4	Plano da tese	8
2	PIQ com RMN	10
2.1	Circuitos quânticos	11
2.1.1	Portas lógicas de um q-bit	16
2.1.2	Portas lógicas de dois q-bits	18
2.2	Relaxação e descoerência	20
2.2.1	Relaxação spin-rede	21
2.2.2	Relaxação spin-spin	22
2.3	Espectrometria de RMN	22
2.4	Dinâmica de spins nucleares	26
2.4.1	Interação com um campo estático	27
2.4.2	Referencial girante	28
2.4.3	Interação com pulsos de radiofrequência	29
2.4.4	Medidas de magnetização	31
2.4.5	Acoplamento entre spins	33
2.5	Portas quânticas com RMN	34
2.5.1	Rotações	34

2.5.2	Porta Hadamard	36
2.5.3	Portas controladas	36
2.5.4	Gradiente de campo	39
2.6	Estados pseudo-puros	40
2.6.1	Média espacial	43
2.6.2	Média temporal	45
2.6.3	Etiquetagem lógica	46
2.7	Tomografia de estado quântico	47
2.8	Critério de fidelidade	49
2.9	Circuito de espalhamento	53
2.10	Termômetro quântico	56
3	Resultados	58
3.1	Procedimento experimental	58
3.1.1	Preparação do estado pseudo-puro	59
3.1.2	Sequência do termômetro quântico	62
3.1.3	Calibração do termômetro quântico	63
3.2	Medidas de temperatura	65
3.3	Efeitos da relaxação sobre o termômetro	69
3.4	Simulação de temperaturas	72
3.5	Erros Experimentais	73
3.5.1	Erro de leitura de magnetização	73
3.5.2	Erro na duração dos pulsos	74
3.5.3	Erro esperado na magnetização final	77
3.5.4	Erro na temperatura medida com o TQ	77
3.5.5	Erro na temperatura medida com o CT	78
4	Conclusão e Perspectivas	81
	Referências Bibliográficas	85

Lista de Figuras

2.1	Três portas lógicas para computação clássica	11
2.2	Esfera de Bloch	13
2.3	Algumas portas quânticas de um q-bit	16
2.4	Portas CNOT e $\text{Ctr}U$	19
2.5	Porta SWAP	20
2.6	Espectrômetro do Laboratório de RMN do CBPF.	24
2.7	Diagrama do equipamento de RMN	25
2.8	Moléculas comuns para PIQ com RMN	26
2.9	Sinal medido no espectrômetro.	26
2.10	Níveis de energia e espectro de um spin $1/2$	28
2.11	Espectros obtidos pela transformada de Fourier	33
2.12	Níveis de energia de dois spins $1/2$ acoplados	34
2.13	Gradiente de campo na direção z	40
2.14	Matrizes de desvio para o PPS $ 00\rangle$	49
2.15	O circuito de espalhamento	54
2.16	Interferômetro de Mach-Zehnder	56
3.1	Sequência de pulsos para preparar o PPS	61
3.2	Sequência de pulsos reduzida para o TQ	64
3.3	Magnetização de equilíbrio do carbono em função de $1/T_S$	65
3.4	Esquema para o resfriamento da amostra	66
3.5	Temperatura medida pelo TQ em função de T	67
3.6	Tomografias de estado quântico em várias etapas do experimento	68

3.7	Circuito do termômetro quântico com relaxação	69
3.8	Magnetização do q-bit sonda no TQ com relaxação	70
3.9	Fidelidade do estado final no TQ com relaxação	71
3.10	Medidas temperaturas simuladas	73
3.11	Histograma da magnetização do carbono	74
3.12	Gráficos de calibração da duração do pulso	75
3.13	Calibração de temperatura usando etileno-glicol	79
4.1	TQ para medir um sistema bipartido	82
4.2	Exemplos para um sistema de dois spins	82
4.3	Geometria de estrela e espectros do TMP	83
4.4	TQ usando uma sonda com dois q-bits num estado NOON	84

Lista de Tabelas

3.1	Duração dos pulsos de $\pi/2$ para Carbono e Hidrogênio.	76
3.2	Medidas de temperatura e deslocamento químico.	80

Capítulo 1

Introdução

O estudo desta tese encontra-se na interseção de duas teorias imensamente bem sucedidas, a Física Quântica e a Mecânica Estatística. De fato, nem sempre está claro onde uma teoria começa e a outra para. Por isso, uma investigação nas suas fronteiras pode trazer *insights* poderosos. Um exemplo canônico é o demônio de Maxwell, um ser hipotético de um *gedanken experiment* (experimento pensado) proposto por J. C. Maxwell, em 1871¹. Neste experimento, um recipiente, contendo um gás em equilíbrio, é dividido em duas partes por uma membrana. A membrana tem uma pequena porta que o demônio pode abrir e fechar à vontade. O demônio resolve deixar as partículas mais rápidas passarem somente para a esquerda, e as mais lentas passarem somente para a direita. Assim, o lado esquerdo aquece enquanto lado direito esfria, diminuindo a entropia do sistema. Isso contradiz a segunda lei da Termodinâmica, segundo a qual “a entropia de um sistema fechado nunca decresce”. Com este experimento, Maxwell queria mostrar que a segunda lei tem sentido apenas estatístico. O mais estranho é que, enquanto o demônio estivesse separando as partículas, a diferença de temperatura poderia ser usada para realizar trabalho.

A solução para este problema iniciou com R. W. Landauer em 1960, argumentando que, se o demônio lembrar do estado de todas as partículas que passaram pela porta, então ele pode usar esta informação para fazer o sistema voltar ao estado original. Reversibilidade

¹Este experimento pensado apareceu primeiro em cartas para P. G. Tait em 1867 e J. W. Strutt (Lord Rayleigh) em 1870, antes de ser apresentado no livro *Theory of Heat*, do próprio Maxwell, em 1871. Foi William Thomson quem apelidou o ser imaginário do experimento de “demônio inteligente de Maxwell”, em 1874 [1].

implica em conservação de energia: o demônio pode diminuir a entropia do gás sem custo de energia. Porém, se ele esquecer alguma informação (momento ou posição de uma partícula), não poderá mais reverter o sistema. Assim, para haver conservação de energia, o demônio deve que gastar energia para diminuir a entropia do gás, aumentando sua entropia na mesma proporção. Portanto, a entropia de um sistema fechado, contendo um gás e um demônio, não pode ser reduzida. Há uma lição interessante nesta história: apagar informação custa energia! Esta é uma conexão direta entre física e informação, chamada de Princípio de Landauer [2, 3]. Mais tarde, em 1982, C. H. Bennett mostrou que, não importa o quão preparado o demônio esteja, eventualmente, ele vai ficar sem espaço na memória, e precisará apagar a informação sobre as partículas que já passaram pela porta, para adquirir informação sobre as próximas partículas [4].

O avanço das técnicas experimentais das últimas três décadas permitiu pensar e elaborar experimentos em escalas cada vez menores, até onde efeitos quânticos tornam-se importantes. Por exemplo, seria possível construir um algoritmo de computador capaz de executar a mesma tarefa que o demônio de Maxwell? Sim, é possível. Tal algoritmo é chamado de resfriamento algorítmico (*algorithmic cooling*, em inglês) na literatura, e é objeto de investigações recentes [5, 6, 7]. O algoritmo funciona com apenas três q-bits (a menor unidade de informação quântica), em contato com reservatórios de temperatura independentes. A aplicação deste algoritmo resulta no menor refrigerador possível. Por isso, o algoritmo também ganhou o apelido de porta refrigerador (*fridge gate*, em inglês) [8], como se fosse uma porta de um circuito de computador. O algoritmo já foi testado experimentalmente usando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em cristais e líquidos [9, 10] e com ótica quântica [11].

Da mesma forma, neste trabalho, imaginamos como seria o menor termômetro possível, contendo apenas os elementos essenciais para uma medida de temperatura. Tal termômetro precisa de um q-bit para gravar a informação sobre temperatura e outro q-bit em equilíbrio com o sistema de interesse. Antes de falar mais sobre nosso termômetro, faremos uma breve introdução sobre o conceito de temperatura e termômetros, assim como uma revisão sobre estudos atuais em metrologia na escala quântica.

1.1 Temperatura e termômetros

A temperatura é uma das sete grandezas fundamentais do sistema internacional de unidades (SI) e está relacionada com as sensações de quente e frio. Por volta de 1600, artesões começaram a fabricar instrumentos para quantificar estas sensações [12]. Geralmente, eram construídos com algum fluido cujo volume é proporcional à temperatura. Para permitir a leitura, uma escala arbitrária era colocada nos instrumentos. O historiador W. E. K. Middleton chama estes instrumentos de *termoscópios*, pois as escalas não eram graduadas de forma que a leitura tivesse um significado sistemático, mesmo quando eram quantitativas. O termoscópio não dá significado aos números, mas indica quando um objeto é mais quente que outro. Ele também permite verificar que a temperatura de água fervendo permanece constante, de modo que podemos usá-la como uma referência.

Para construir um termômetro, é necessário fazer uma *calibração*. Ou seja, construir uma escala graduada usando *pontos fixos*, que são estados da matéria com temperatura reconhecidamente fixa. Até o início do Séc.XVIII, vários cientistas respeitáveis sugeriram pontos fixos, sem grande consenso entre a comunidade científica. Algumas sugestões são divertidas: Isaac Newton sugeriu a temperatura do corpo humano sadio, enquanto Joachim Dalencé sugeriu manteiga derretendo. Mesmo assim, era um avanço em relação às sugestões anteriores, como as da Academia del Cimento: o frio do inverno mais rigoroso como ponto fixo inferior, e o maior calor do verão como ponto fixo superior. Ao final do Séc.XVIII, emergiu um consenso sobre os pontos fixos, graças aos trabalhos do astrônomo Anders Celsius (1701-1744). Celsius propôs a escala centígrada em 1742, onde os pontos de congelamento e ebulição da água eram usados como pontos fixos inferior e superior, com valores numéricos de 0°C e 100°C , respectivamente.

A escala Fahrenheit deve-se ao físico alemão Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), que propôs uma escala termométrica em 1724. Ele usou, como ponto fixo inferior, a menor temperatura que ele conseguia alcançar resfriando uma solução salina (definindo 0°F) e, como ponto fixo superior, a temperatura média do corpo humano (definindo 100°F).

No SI, a unidade de temperatura é o kelvin (K). A escala Kelvin deve-se ao engenheiro e físico Lord W. T. Kelvin (1824-1907). Ele propôs, num artigo de 1848, que o zero da escala

fosse o *zero absoluto*, definido pela temperatura onde qualquer movimento de um corpo cessaria, de acordo com a Termodinâmica Clássica [13]. Uma unidade kelvin equivale a uma unidade celsius ($1\text{ K} = 1^\circ\text{C}$). Uma definição moderna estabelece que o ponto triplo da água² define a temperatura $273,16\text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$.

1.2 Lei Zero da Termodinâmica

A Lei Zero da Termodinâmica explica como termômetros comuns conseguem medir temperatura. Suponha que um termômetro (que vamos chamar de corpo T) seja colocado em contato com um corpo isolado A. O corpo A cede alguma energia para o termômetro, de modo que o material usado no termômetro expande. Quando a expansão para, o valor mostrado na escala de temperatura estabiliza em x . Como não há mais troca de energia, A e T estão em *equilíbrio térmico*. Em seguida, o termômetro é colocado em contato com o corpo isolado B e verifica-se que o valor de temperatura continua x . Ou seja, não há troca de energia entre B e T, pois estão em equilíbrio térmico. O que acontecerá com os corpos A e B, quando forem colocados em contato? Experimentalmente, observa-se que nenhuma propriedade dos corpos A e B é alterada, porque os dois corpos já estão em equilíbrio térmico.

Por exemplo, o corpo A poderia ser uma referência (água fervendo a 100°C) e B seria um corpo cuja temperatura queremos medir (forno aquecido a 100°C). Ao usar o termômetro em B, saberemos que ele tem a mesma temperatura de A. Este fato experimental é expressado pela Lei Zero da Termodinâmica:

Se dois corpos A e B estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro corpo T, então A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

A lei zero também pode ser colocada da seguinte forma: “Todo corpo possui uma propriedade chamada *temperatura*. Quando dois corpos estão em equilíbrio térmico, suas temperaturas são iguais e vice-versa” [14]. Esta lei apareceu em diversos textos científicos na década de 1930, bem depois da primeira e segunda leis da Termodinâmica, mas deveria

²O ponto triplo da água ocorre quando as três fases da água (sólida, líquida e vapor) coexistem.

ter sido enunciada antes, pois elas também precisam do conceito de temperatura. Por isso, Ralph H. Fowler chamou esta lei de Lei Zero (de acordo com Arnold Sommerfeld).

A lei zero explica como termômetros medem temperatura, mas impõe uma condição: o termômetro deve chegar ao equilíbrio térmico com o sistema cuja temperatura queremos medir. Nossa implementação de um termômetro quântico permite medir temperatura sem usar a lei zero, pois a informação sobre temperatura é adquirida muito antes que o termômetro chegue ao equilíbrio com o sistema.

1.3 Metrologia quântica

A Física Quântica tem implicações na metrologia. Tipicamente, para estimar o valor de uma quantidade física, medimos esta quantidade em N experimentos preparados em condições idênticas. A média \bar{x} dos valores obtidos é a melhor estimativa para a quantidade física desejada. Porém, todo experimento é influenciado por forças sobre as quais não temos controle (como flutuações na temperatura, pressão, campo magnético, etc.). Estas forças produzem erros aleatórios em cada medida, que geram uma incerteza sobre o valor de \bar{x} . A melhor estimativa para a incerteza de \bar{x} é dada pelo erro padrão [15]. O Teorema do Limite Central diz que o erro padrão, para N medidas independentes, escala com $1/\sqrt{N}$. A *sensibilidade*, definida como o inverso deste fator, escala com \sqrt{N} . Isto significa que, para aumentar a precisão em um dígito decimal, deve-se multiplicar o número de medidas por 100. Assim, torna-se impraticável aumentar a precisão após um certo número de medidas.

Podemos usar “truques quânticos” para melhorar a escala da incerteza? Com esquemas de medida usuais, N partículas quânticas são medidas de forma independente, levando ao limite inferior de $1/\sqrt{N}$ para a escala da incerteza. Na literatura, este limite é chamado de limite quântico padrão (LQP) ou limite de ruído branco (*shot-noise*, em inglês). Porém, na Mecânica Quântica, a última palavra em precisão é dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg, que permite melhorar a escala da incerteza para $1/N$ [16, 17]. Este limite é conhecido como limite de Heisenberg. Até recentemente, pensava-se que era necessário usar

estados quânticos exóticos, como estados comprimidos ou estados NOON³, para chegar ao limite de Heisenberg [18, 19]. No entanto, estes estados são difíceis de preparar (com exceção de casos específicos em RMN [20, 21]). Em ótica quântica, a perda de apenas um fóton destrói o estado NOON. No caso de fótons comprimidos, seria necessário uma compressão infinita para chegar ao limite de Heisenberg. Usando estados emaranhados, poucos experimentos passaram o LQP e nenhum chegou ao limite de Heisenberg.

Em 2007, Higgins *et al.* [22], através de um experimento de ótica para determinar deslocamento de fase, mostraram que é possível chegar ao limite de Heisenberg sem usar emaranhamento! Para tanto, eles generalizaram o algoritmo de estimativa de fase de Kitaev usando teoria de medida adaptativa. No algoritmo de Kitaev, cada fóton é enviado múltiplas vezes através do cristal que gera deslocamento de fase (ao contrário da estratégia NOON que consiste em passar todos os fótons juntos através do cristal). A distribuição estatística gerada pelos fótons anteriores controla uma fase de referência para o próximo fóton (um mecanismo de *feedback*). A incerteza na estimativa de fase escala com o limite de Heisenberg.

O ganho quântico na precisão pode auxiliar em várias tarefas como alinhamento de coordenadas, sincronização de relógios e medidas de ondas gravitacionais. Um conjunto de N fótons num estado NOON se comporta como se tivesse um N -ésimo do comprimento de onda original, o que forneceria uma resolução maior para microscópios ou litografia ótica.

Termômetros também podem se beneficiar do ganho na precisão. Em 2010, Stace [23] mostrou que, para termômetros comuns (que termalizam com o banho) com N partículas, a medida de temperatura tem uma incerteza limitada pelo LQP. Mas quando as partículas do termômetro são preparadas num estado NOON, a incerteza da medida escala com $1/N$. Ou seja, uma medida de temperatura que pode superar o limite de precisão imposto pelo ruído clássico. Stace nota que há duas condições para construir um termômetro com

³Estados comprimidos são aqueles em que a incerteza de uma variável é reduzida, ou “comprimida”, em detrimento da incerteza na variável conjugada, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg. Um estado NOON é uma superposição quântica de dois estados de N partículas: um com todas no estado excitado e outro com todas no estado fundamental. As partículas de um estado NOON são altamente correlacionadas, no sentido que, a medida de apenas uma delas determina todas as outras.

ganho quântico: as partículas não devem termalizar com o banho e o termômetro deve ser contruído especificamente para o tipo de interação termômetro-banho desejado.

Correa *et al.* [24] abordaram o problema de termometria de forma ampla, usando a Informação de Fisher [25] como figura de mérito (um aumento na informação de Fisher implica num aumento de precisão). Eles encontraram que a melhor configuração para um termômetro é um sistema de dois níveis onde o nível excitado pode ser degenerado (a degenerescência aumenta a precisão). No caso de termômetros que não termalizam com o banho, o melhor tempo de interação depende do estado inicial. Iniciando no estado fundamental, o tempo de interação ideal tende a zero. Para um estado inicial térmico ou de superposição coerente, o tempo ideal é finito.

Jevtic *et al.* [26] focaram na tarefa simples de distinguir a temperatura de um banho térmico entre duas temperaturas conhecidas. Usando um único q-bit como termômetro e um canal de decaimento de amplitude para modelar a dissipação térmica, Jevtic *et al.* mostraram que a distinguibilidade entre as duas temperaturas é melhor se o tempo de interação for finito (sem termalização com o banho). Outros autores [27, 28, 29] consideraram a interação entre q-bit e oscilador harmônico quântico, conhecida pelo modelo de Jaynes-Cummings, para medir temperatura em sistemas como ressonadores micromecânicos ou cavidades óticas. Em particular, Brunelli *et al.* [28], usando teoria de estimativa de fase quântica [30], concluíram que a medida de população é ideal para estimar a temperatura de um oscilador. Martín-Martínez *et al.* [31] propuseram um termômetro que usa fase de Berry para medir baixas temperaturas com alta precisão.

Experimentos recentes mostraram que centros de nitrogênio-vacância (centros NV) em diamantes podem ser usados para medir temperatura [32, 33]. Centros NV são defeitos na rede de diamante, constituídos de um átomo nitrogênio que substitui um átomo de carbono da rede, e um vizinho vacante. Os elétrons que não fazem ligação no sítio podem formar um estado singleto ou tripleto. A energia de transição entre os estados singleto e tripleto depende da temperatura. Uma sequência de pulsos de microondas mapeia a temperatura na fase do tripleto, que pode ser detectada por fluorescência. Esta técnica funciona bem na escala de nanômetros e na faixa de milikelvins, e tem aplicações interessantes no estudo

de reações químicas e amostras biológicas [34, 35, 36, 33].

Os termômetros baseados na distância entre níveis de energias de um espectro são bem conhecidos em RMN [37]. Uma transição entre dois níveis de energia produz uma linha no espectro de RMN. Mudanças de temperatura podem alterar o ambiente químico do spin nuclear, influenciando sua energia de transição. Por exemplo, na molécula de etileno-glicol, as duas linhas produzidas pelos grupos CH e OH, são deslocadas pela variação de temperatura. A distância entre as duas linhas é chamada de *deslocamento químico*. Este fenômeno é usado para calibrar termômetros embutidos no espectrômetro. Geralmente, usa-se o etanol para calibrar temperaturas baixas ($< 0^{\circ}\text{C}$) e o etileno-glicol para calibrar temperaturas altas. Nós usamos a amostra de etileno-glicol para verificar a precisão com a qual podemos medir a temperatura com o termômetro embutido (Seç.3.5.5).

1.4 Plano da tese

Nesta tese, realizamos um experimento baseado no circuito de espalhamento quântico, no qual utilizamos um sistema de dois níveis para medir a temperatura de um banho térmico. Mostramos que o circuito do termômetro usa efeitos quânticos e roda num tempo muito curto, insuficiente para que o termômetro termalize com o banho. Tomamos a liberdade de chamá-lo de termômetro quântico, e trata-se da primeira implementação de um protocolo quântico completo de medida de temperatura. Este trabalho foi publicado no jornal Quantum Information Processing [38]. A vantagem de ter um protocolo quântico para medir temperatura, é que pode ser útil em locais de difícil acesso para um termômetro comum como, por exemplo, amostras em que ocorre uma reação química.

Esta tese foi organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresentamos os elementos básicos de Processamento de Informação Quântica no contexto de Resonância Magnética Nuclear. Apresentamos também o circuito de espalhamento com uma analogia no interferômetro de Mach-Zehnder, e sua aplicação como termômetro quântico. Também incluímos o critério de fidelidade usado para análise dos estados quânticos produzidos em nossos experimentos. No Capítulo 3, explicamos o procedimento para implementar o termômetro quântico com uma amostra líquida de clorofórmio, assim como os resultados

experimentais e uma análise de erros. No Capítulo 4, discutimos os rumos que podem ser tomados para futuras investigações em termometria, assim como as conclusões finais do trabalho.

Capítulo 2

Processamento de Informação Quântica com Ressonância Magnética Nuclear

Neste Capítulo, introduzimos as ferramentas básicas de Processamento de Informação Quântica (PIQ) assim como a técnica de Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Fizemos uma breve descrição sobre efeitos de relaxação comuns em sistemas de spins nucleares (Seç.2.2). Mostramos as técnicas usuais para preparar estados pseudo-puros (Seç.2.6). Mostramos como caracterizar estados com tomografias de estado quânticos (Seç.2.7), e uma medida de fidelidade adequada para nossos experimentos (Seç.2.8). Apresentamos o circuito de espalhamento quântico e seu análogo em ótica quântica, o interferômetro de Mach-Zehnder (Seç.2.9). Mostramos como implementar um termômetro quântico baseado no circuito de espalhamento (Seç.2.10).

Para ver uma descrição mais detalhada sobre PIQ, o leitor pode procurar o livro de Nielsen e Chuang [39]. Uma descrição exaustiva das técnicas de RMN pode ser encontrada nos livros de Slichter [40], Fukushima e Roeder [41] e nas notas de aula do prof. Keeler [42]. Uma revisão atual sobre PIQ no contexto de RMN pode ser encontrada no livro de Oliveira *et al.* [43] e em Jones [44].

2.1 Circuitos quânticos

Em computação clássica, toda informação é decomposta em bits (um mnemônico para *binary digits*, ou dígitos binários), que assumem os valores 0 ou 1. O número 13, por exemplo, pode ser escrito na base binária com quatro bits:

$$13 = 8 + 4 + 0 + 1 = \mathbf{1} \times 2^3 + \mathbf{1} \times 2^2 + \mathbf{0} \times 2^1 + \mathbf{1} \times 2^0,$$

ou 1101. Os bits podem ser armazenados numa memória ou transformados através de *portas lógicas* para gerar uma informação nova. As portas NOT, OR e AND são mostradas na Fig.2.1. Cada porta tem até dois bits de *entrada* (a e b) e produz um bit de *saída* (c). As tabelas mostram, em cada porta, a saída produzida para cada entrada. Toda função atuando sobre bits pode ser decomposta num conjunto destas três portas básicas. A porta OR, por exemplo, pode ser usada para efetuar uma soma com módulo 2, $a \oplus b = c$.

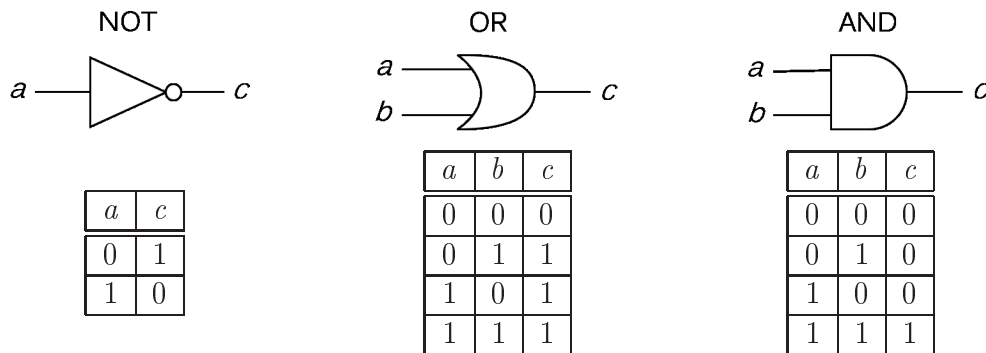


Figura 2.1: Três portas lógicas para computação clássica. Os bits de entrada (a e b) geram um bit de saída c , de acordo com a tabela de cada porta.

Em computação quântica, a informação é codificada em estados quânticos. Geralmente, associamos dois estados quânticos de um sistema físico, representados por $|0\rangle$ e $|1\rangle$, respectivamente aos bits clássicos 0 e 1. O conjunto $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ forma uma base para a menor unidade de informação quântica, chamada de bit quântico, ou simplesmente *q-bit*. Esta base também é chamada de *base computacional*. A grande diferença em relação ao bit clássico, é que o q-bit pode estar em uma combinação linear dos estados da base, na forma $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, onde α e β são dois números complexos. De acordo com a teoria quântica, este estado pode ser interpretado como um sistema físico que está numa *super-*

posição quântica, com probabilidade $|\alpha|^2$ de ser medido no estado $|0\rangle$ e $|\beta|^2$ de ser medido no estado $|1\rangle$. Como probabilidade total deve ser 1, temos que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.

Um exemplo simples de superposição quântica é o de um fóton preparado com polarização diagonal (45°). No caminho do fóton, colocamos um cristal que separa as polarizações horizontal (H) e vertical (V). Como o fóton tem polarização diagonal, ele segue os caminhos H e V com a mesma probabilidade. Para saber qual foi o caminho seguido pelo fóton, precisamos colocar um detector em cada caminho. O caminho seguido é indicado pelo detector que produz um sinal. Mas repare que, antes de detectar o fóton, nada podemos afirmar sobre o caminho seguido. Sabemos apenas que o fóton está numa superposição de dois caminhos. Assim, deduzimos que o estado inicial do fóton era uma superposição de polarizações H e V, com probabilidades $|\alpha|^2 = |\beta|^2 = 1/2$, que podemos escrever como

$$\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}|H\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|V\rangle, \quad (2.1)$$

onde $|H\rangle \equiv |0\rangle$ e $|V\rangle \equiv |1\rangle$ representam os estados de polarização H e V, respectivamente. Note que isto é diferente de ter um conjunto de fótons com uma metade em H e a outra em V. Aqui, estamos considerando um único fóton. A superposição quântica, junto com a interação entre q-bits, permite que a computação quântica tenha um ganho exponencial de velocidade em relação à computação clássica. O artigo publicado por Paul Benioff em 1980 [45] marca o início da computação quântica. Apenas 5 anos depois, David Deutsch criou o primeiro algoritmo quântico mais rápido que qualquer algoritmo clássico, para verificar se uma função é constante ou balanceada [46].

Podemos usar vetores para representar os estados da base computacional,

$$|0\rangle \equiv \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ e } |1\rangle \equiv \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

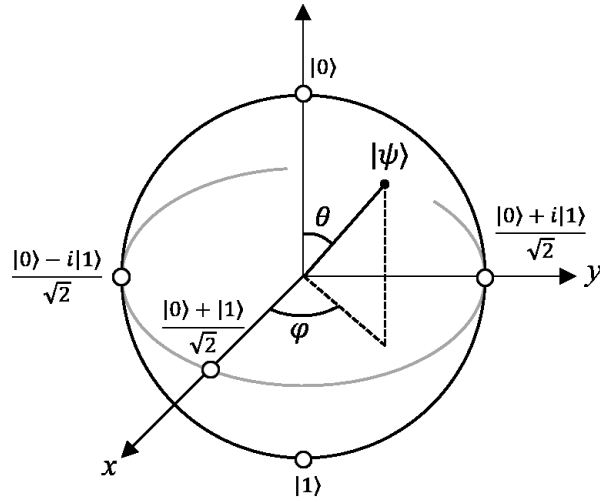


Figura 2.2: Esfera de Bloch. Qualquer estado puro $|\psi\rangle$ pode ser localizado na superfície da esfera com dois parâmetros, θ e φ . Os pontos brancos indicam os auto-estados dos operadores σ_x (sobre o eixo x), σ_y (sobre o eixo y) e σ_z (sobre o eixo z). Os estados mistos estão localizados dentro da esfera e podem ser descritos pelo vetor de Bloch $\vec{r} = (a, b, c)$.

de modo que qualquer estado $|\psi\rangle$ pode ser escrito como um vetor,

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle = \alpha \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \beta \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

A esfera de Bloch (Fig.2.2) é uma representação geométrica útil para visualizar estados de um q-bit e entender como são modificados por portas lógicas ou processos de relaxação. Podemos reescrever o estado de um q-bit na forma

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle, \quad (2.4)$$

onde θ e φ são ângulos de um ponto sobre uma esfera de raio um. Os estados da base computacional, $|0\rangle$ e $|1\rangle$, encontram-se sobre o eixo z . Enquanto os pontos na superfície da esfera de Bloch representam estados puros, os pontos no interior representam estados mistos. Os estados mistos podem ser vistos como q-bits que perderam informação em algum processo físico. Portanto, carregam “menos informação” que um estado puro. Tais processos podem ser: a interação com um banho térmico, uma medida projetiva, ou simplesmente ignorar alguma parte do conjunto de q-bits. O seguinte operador densidade

abrange qualquer estado misto e puro de um q-bit:

$$\rho = \frac{1}{2}(I + a\sigma_x + b\sigma_y + c\sigma_z), \quad (2.5)$$

onde a , b e c são parâmetros reais, I é a matriz identidade 2x2 e

$$\sigma_x \equiv X \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y \equiv Y \equiv \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z \equiv Z \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (2.6)$$

são as matrizes de Pauli para spin 1/2. Note que, o ket $|\psi\rangle$ pode ser representado como um vetor, mas o operador ρ deve ser representado na forma de matriz. As matrizes de Pauli (Eq.2.6) foram escritas na base computacional (auto-estados de σ_z). O *vetor de Bloch* $\vec{r} = (a, b, c)$ localiza o estado na esfera de Bloch. $\|\vec{r}\| = 1$ indica que q-bit está num estado puro e $\|\vec{r}\| = 0$ é um estado de mistura máxima. Para partículas de spin 1/2, como elétrons ou nêutrons, o vetor \vec{r} é proporcional ao momento magnético do spin.

Para fazer alguma computação útil, precisamos de, no mínimo, dois q-bits¹. Cada q-bit ocupa um subespaço diferente e a base computacional é aumentada para quatro estados: $\{|0\rangle, |1\rangle\} \otimes \{|0\rangle, |1\rangle\} = \{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$. Frequentemente, a notação para vários q-bits é abreviada na forma $|b_1\rangle \otimes |b_2\rangle \otimes \dots \otimes |b_N\rangle \equiv |b_1b_2\dots b_N\rangle$. Um estado de dois q-bits podem ser escritos na forma de ket como $|\psi\rangle = a_{00}|00\rangle + a_{01}|01\rangle + a_{10}|10\rangle + a_{11}|11\rangle$ ou de forma equivalente, como um vetor coluna,

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} a_{00} \\ a_{01} \\ a_{10} \\ a_{11} \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

¹No sentido que desejamos usar computadores quânticos para resolver problemas que são difíceis de resolver com computadores clássicos (pois o tempo de execução cresce exponencialmente com o número de recursos). No entanto, sabemos que uma versão refinada do algoritmo de Deutsch-Jozsa pode ser implementada com apenas um q-bit [47].

Com dois q-bits, podemos preparar estados com propriedades estranhas, como o estado

$$|\Phi^+\rangle = \frac{|0\rangle_A|0\rangle_B + |1\rangle_A|1\rangle_B}{\sqrt{2}}, \quad (2.8)$$

chamado estado de Bell. Suponha que dois fótons sejam preparados neste estado e entregues a dois personagens fictícios: Alice e Bob. Alice guarda o fóton A, enquanto Bob leva o fóton B para os confins da galáxia. Antes de qualquer medida, nada podemos afirmar sobre o estado individual dos fótons². O primeiro termo da soma (Eq.2.8) diz que ambos estão em $|0\rangle$, mas o segundo termo diz que ambos estão em $|1\rangle$. Se Alice medir seu fóton em $|0\rangle_A$, o estado de Bell será projetado em $|0\rangle_A|0\rangle_B$. Então,

$$|\Phi^+\rangle \xrightarrow{\text{Alice mede } |0\rangle_A} |0\rangle_A|0\rangle_B. \quad (2.9)$$

Assim, a Mecânica Quântica prevê que o estado do fóton B é determinado pela medida de Alice. Mesmo antes do Bob fazer sua medida (assumindo que as bases de medida de Bob e Alice são iguais), sabemos que o resultado será $|0\rangle_B$! O mais surpreendente, é que *parece* haver uma comunicação instantânea entre os dois fótons, mesmo separados por uma distância muito grande. Isto parece ir contra o senso comum, segundo o qual a medida realizada por Alice não deveria influenciar o resultado da medida de Bob. Esta é uma hipótese chamada de *localidade*. Suponha que Bob meça seu fóton um segundo depois da medida de Alice. Então, o fóton B tem apenas um segundo para ser avisado que o fóton A, do outro lado da galáxia, foi encontrado em $|0\rangle_A$. Para que esta informação atravessasse a galáxia num único segundo, a velocidade da informação deve ser maior que a da luz!³ O mesmo fenômeno ocorre quando Alice mede seu fóton em $|1\rangle_A$,

$$|\Phi^+\rangle \xrightarrow{\text{Alice mede } |1\rangle_A} |1\rangle_A|1\rangle_B. \quad (2.10)$$

Assim, parece que a hipótese de localidade deve ser abandonada. Em 1935, Einstein,

²Se olharmos cada fóton separadamente, fazendo o traço parcial sobre o outro sistema, encontraremos a identidade, um estado sem nenhuma informação. Isto é, $\text{Tr}_A |\Phi^+\rangle\langle\Phi^+| = \text{Tr}_B |\Phi^+\rangle\langle\Phi^+| = I/2$.

³Porém, não há comunicação supra-luminal, já que Alice e Bob devem comunicar seus resultados entre si, de forma clássica, para confirmar a existência de correlações entre as medidas.

Podolski e Rosen [48], numa tentativa de afirmar que a Mecânica Quântica é uma teoria incompleta, foram os primeiros a chamar a atenção para este fenômeno curioso. Esta propriedade de sistemas quânticos é chamada de *emaranhamento*, e foi comprovada em vários experimentos através de uma desigualdade proposta por John Bell, em 1964 [49]. Uma discussão mais profunda sobre desigualdade de Bell pode ser encontrada no livro do Nielsen e Chuang ([39], Seq.2.6).

2.1.1 Portas lógicas de um q-bit

Da mesma maneira que os circuitos clássicos, circuitos quânticos são uma representação visual de um algoritmo. O circuito começa com um conjunto de q-bits denominado *entrada*, com uma linha horizontal por q-bit. Em seguida, uma sequência de portas quânticas são aplicadas da esquerda para a direita, para produzir uma *saída*. As portas quânticas são representadas por caixinhas com a letra do operador. As portas mais comuns de um q-bit são mostradas na Fig.2.3.

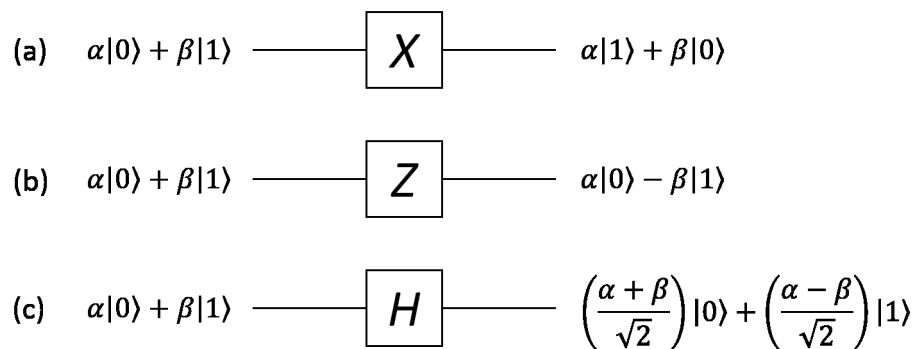


Figura 2.3: Algumas portas quânticas de um q-bit. As portas transformam o estado de entrada (à esquerda) no estado de saída (à direita), aplicando o operador indicado na caixinha. (a) Uma porta NOT quântica. (b) Uma porta de fase. (c) Uma porta Hadamard.

Em computação clássica, a única porta lógica não-trivial que atua sobre um único bit é a porta NOT⁴. A versão quântica desta porta aplica o operador X (ou σ_x), que inverte os estados da base, levando $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$. O operador X também pode ser aplicado sobre um q-bit em superposição. Por exemplo, aplicando X sobre o estado $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$

⁴As outras portas de um bit são (a) a Identidade, que não modifica o bit, (b) FANOUT, que divide um bit em duas cópias e (c) ERASE, que muda o valor do bit para zero.

resulta em

$$X(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) = \alpha(X|0\rangle) + \beta(X|1\rangle) = \alpha|1\rangle + \beta|0\rangle, \quad (2.11)$$

lembrando que os operadores atuam somente sobre os estados quânticos de forma linear. Efetivamente, a porta NOT quântica permuta as probabilidades de encontrar o q-bit em 0 e 1. Uma segunda aplicação desta porta leva ao estado original, ou seja, $XX = I$.

Uma porta sem análogo clássico é a porta Hadamard, identificada pelo operador

$$H \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.12)$$

Esta é uma das portas mais importantes em computação quântica, pois cria superposições de estados, na forma

$$H|0\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.13)$$

$$H|1\rangle = \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2.14)$$

Q-bits preparados usando a porta Hadamard são a base de vários algoritmos quânticos responsáveis por um ganho de velocidade exponencial em relação aos melhores algoritmos clássicos. Note que uma segunda aplicação da porta Hadamard também leva ao estado original, $HH = I$. Outra porta importante é a *porta de fase*, associada ao operador Z , que aplica uma fase π ao estado $|1\rangle$, de modo que $|0\rangle \rightarrow |0\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow e^{i\pi}|1\rangle = -|1\rangle$.

Na verdade, existem infinitas portas de um q-bit. A única condição imposta pela Mecânica Quântica é que elas sejam *reversíveis*. Ser reversível significa que podemos desfazer a porta, usando os q-bits de saída para obter os q-bits de entrada. Por exemplo, se uma porta lógica é representada pelo operador U , a aplicação deste operador ao estado inicial $|\psi_i\rangle$ fornece o estado final $|\psi_f\rangle = U|\psi_i\rangle$. Em Mecânica Quântica, se um operador U representa uma evolução temporal, seu adjunto U^\dagger (que é a matriz transposta conjugada) representa uma involução (ou retrocesso). Assim, a aplicação de U^\dagger no estado final desfaz a evolução: $U^\dagger|\psi_f\rangle = U^\dagger(U|\psi_i\rangle) = |\psi_i\rangle$, de forma que a propriedade de reversibilidade se traduz em $U^\dagger U = I$. Quando este for o caso, U é chamado de *operador unitário*.

Sabemos que X é um operador unitário, pois $X^\dagger X = I$ (note que X também é hermiteano, $X^\dagger = X$). O mesmo vale para os operadores Y , Z e H .

Qualquer porta lógica de um q-bit pode ser obtida usando uma combinação de rotações na forma $P(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = e^{i\alpha} R_z(\beta) R_y(\gamma) R_z(\delta)$. Na Esfera de Bloch (Fig.2.2), o efeito das rotações $R_{\hat{n}}(\theta)$ é rodar o vetor de Bloch \vec{r} , de um ângulo θ , em torno do eixo coordenado \hat{n} . Os operadores de rotação são dados por

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -i \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \\ -i \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}, \quad (2.15)$$

$$R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \\ \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}, \quad (2.16)$$

$$R_z(\theta) = \begin{bmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

Portanto, a porta genérica pode ser escrita como

$$P(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = e^{i\alpha} \begin{bmatrix} e^{-i\beta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\beta/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & -\operatorname{sen} \frac{\gamma}{2} \\ \operatorname{sen} \frac{\gamma}{2} & \cos \frac{\gamma}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\delta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\delta/2} \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

2.1.2 Portas lógicas de dois q-bits

Para fazer computação quântica universal, ou seja, implementar qualquer algoritmo quântico, precisamos também de portas lógicas que atuam sobre dois q-bits. A porta mais comum é a NOT controlada, ou CNOT. A representação da porta é mostrada na Fig.2.4a. Esta porta tem dois q-bits de entrada, chamados de *controle* e *alvo*. Se o controle estiver em $|0\rangle_c$, nada acontece com o alvo. Se o controle estiver em $|1\rangle_c$, o alvo é invertido. Assim, temos quatro possibilidades: $|0\rangle_c|0\rangle_a \rightarrow |0\rangle_c|0\rangle_a$, $|0\rangle_c|1\rangle_a \rightarrow |0\rangle_c|1\rangle_a$, $|1\rangle_c|0\rangle_a \rightarrow |1\rangle_c|1\rangle_a$ e

$|1\rangle_c|1\rangle_a \rightarrow |1\rangle_c|0\rangle_a$. Na forma matricial, temos

$$\text{CNOT} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Aplicando ao estado genérico da Eq.2.7, obtemos

$$\text{CNOT}|\psi\rangle = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{00} \\ a_{01} \\ a_{10} \\ a_{11} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{00} \\ a_{01} \\ a_{11} \\ a_{10} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Ou seja, a porta CNOT permuta as amplitudes de probabilidade a_{10} e a_{11} .

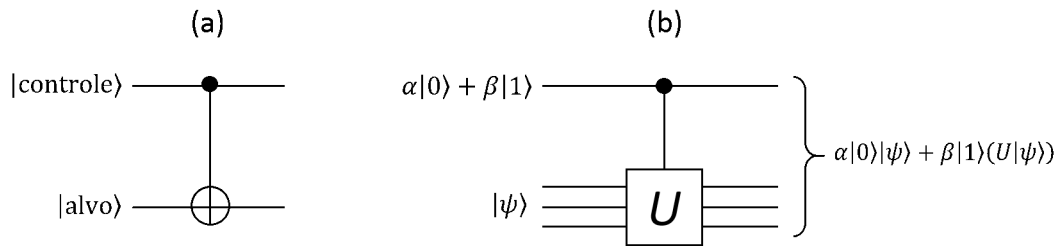


Figura 2.4: Portas controladas (a) CNOT e (b) Ctr U . O operador U atua sobre todo o subespaço do alvo $|\psi\rangle$, que pode ser constituído de um ou mais q-bits, como indicado pelas três linhas horizontais.

Podemos escrever qualquer porta controlada pelo primeiro q-bit na forma de operador,

$$\text{Ctr } U = |0\rangle\langle 0|_c \otimes I + |1\rangle\langle 1|_c \otimes U, \quad (2.21)$$

onde o primeiro subespaço refere-se ao controle, o segundo refere-se ao alvo e U é qualquer operador unitário. Se o controle estiver em $|0\rangle_c$, nada acontece com o alvo (pois a identidade I não modifica o estado). Se o controle estiver em $|1\rangle_c$, o operador U é aplicado ao

alvo. Resumindo, se o q-bit alvo for $|\psi\rangle$, então

$$|0\rangle_c|\psi\rangle \rightarrow |0\rangle_c|\psi\rangle, \quad (2.22)$$

$$|1\rangle_c|\psi\rangle \rightarrow |1\rangle_c(U|\psi\rangle). \quad (2.23)$$

A porta U controlada é mostrada na Fig.2.4b. O q-bit controle pode ser qualquer superposição $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$. O alvo $|\psi\rangle$ pode ser constituído de um ou mais q-bits, sendo que o operador U atua em todo o subespaço do alvo. Em geral, após uma porta controlada, não se pode mais escrever o estado total na forma $|\text{q-bit}_1\rangle|\text{q-bit}_2\rangle$ pois os q-bits ficam emaranhados (veja, por exemplo, a saída do circuito da Fig.2.4b). Com esta definição, a porta CNOT é uma porta $U = X$, ou Ctr X .

Outras portas controladas importantes são a *porta de fase controlada* e a *porta SWAP*. A porta de fase controlada é Ctr Z , ou CZ, que adiciona uma fase π somente ao estado $|11\rangle$. A porta SWAP permuta o estado de dois q-bits e é equivalente à três CNOTs, como mostra a Fig.2.5.

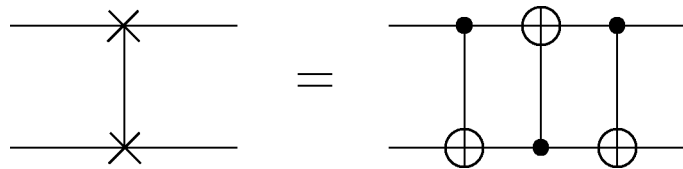


Figura 2.5: Representação da porta SWAP e uma porta equivalente usando CNOTs.

2.2 Relaxação e descoerência

Um dos maiores problemas para o PIQ é a relaxação. A coerência de um sistema quântico é responsável pelos fenômenos de superposição e interferência, essenciais para o ganho de velocidade em algoritmos quânticos. Ela é quantificada pelos termos não-diagonais da matriz densidade. Em experimentos, a interação do sistema quântico com o ambiente tende a apagar as correlações entre q-bits, gerando perda de coerência. Há muitos estudos sobre controle de descoerência na literatura [43, 44]. Geralmente, supomos que o ambiente é um sistema em equilíbrio térmico no ensemble de Boltzmann-Gibbs, chamado de *banho*

térmico. Os processos de descoerência mais comuns em RMN são os de *relaxação spin-rede* e *relaxação spin-spin*. Ambos os processos podem ser modelados como *canais quânticos*. Ao passar por um canal quântico, o operador densidade inicial $\rho(0)$ evolui de acordo com

$$\rho(t) = \sum_{j=0}^3 K_j(t)\rho(0)K_j^\dagger(t), \quad (2.24)$$

onde $K_j(t)$ são os operadores de Kraus [39].

2.2.1 Relaxação spin-rede

A relaxação spin-rede se deve à interação do spin nuclear com o banho, que leva o sistema ao equilíbrio térmico com a temperatura do ambiente. Este processo ocorre num tempo característico T_1 , chamado *tempo de relaxação longitudinal*. A relaxação pode ser modelada pelo canal de *atenuação de amplitude generalizada* (AAG), que consiste nos operadores

$$K_0 \equiv \sqrt{\gamma} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p} \end{bmatrix}, \quad K_1 \equiv \sqrt{\gamma} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{p} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

$$K_2 \equiv \sqrt{1-\gamma} \begin{bmatrix} \sqrt{1-p} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad K_3 \equiv \sqrt{1-\gamma} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{p} & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

onde $p = 1 - \exp(-t/T_1)$ é a probabilidade de trocar um quantum de energia com o ambiente. No contexto de RMN, os estados de equilíbrio térmico de um spin 1/2 podem ser escritos na forma $\rho_{\text{eq}} = (I + \alpha\sigma_z)$, onde α é um parâmetro do sistema. Para este estado, o vetor de Bloch é dado por $\vec{r} = (0, 0, \alpha)$. Para modelar um canal de AAG que conduz ao estado ρ_{eq} , usamos $\gamma = (1 + \alpha)/2$. Sob ação deste canal, o vetor de Bloch se transforma de acordo com

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{AAG}} \begin{bmatrix} ae^{-t/2T_1} \\ be^{-t/2T_1} \\ ce^{-t/T_1} + \alpha(1 - e^{-t/T_1}) \end{bmatrix} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha \end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

2.2.2 Relaxação spin-spin

A relaxação spin-spin ocorre por causa da interação dipolar entre spins. A interação dipolar adiciona uma fase aleatória aos auto-estados de energia, na forma $|0\rangle \rightarrow |0\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow e^{i\theta}|1\rangle$. Assim, estados de superposição, como $(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$, evoluem para um estado de superposição desconhecido $(|0\rangle + e^{i\theta}|1\rangle)/\sqrt{2}$, de modo que a informação sobre a fase relativa é perdida. Usando uma distribuição normal para a fase θ e fazendo a média, obtemos como resultado que os termos não-diagonais da matriz densidade são atenuados num tempo característico T_2 , chamado *tempo de relaxação transversal*. Este tipo de relaxação é modelado pelo canal de *atenuação de fase* (AF), dado pelos operadores:

$$K_0 \equiv \sqrt{1 - \frac{\lambda}{2}}I \quad \text{e} \quad K_1 \equiv \sqrt{\frac{\lambda}{2}}Z, \quad (2.28)$$

onde $\lambda = 1 - \exp(-t/T_2)$. Este canal produz o mesmo efeito que o canal de *mudança de fase* (*phase flip*, em inglês), ele adiciona uma fase π ao estado $|1\rangle$, com probabilidade $\lambda/2$. O canal de atenuação não modifica a componente z do momento magnético, mas leva as componentes transversais a zero, de acordo com a transformação

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{AF}} \begin{bmatrix} ae^{-t/T_2} \\ be^{-t/T_2} \\ c \end{bmatrix} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

2.3 Espectrometria de RMN

Ressonância magnética nuclear (RMN) é um fenômeno físico no qual núcleos atômicos, imersos num campo magnético, absorvem e emitem radiação eletromagnética na frequência de ressonância. A frequência de ressonância, também chamada de *frequência de Larmor*, depende da intensidade do campo, do isótopo nuclear e do ambiente químico. Em muitas aplicações práticas, ela está na faixa de radiofrequência (Rf) (50 ~ 1000 MHz). As técnicas de Espectrometria de RMN podem ser usadas para estudar as propriedades de materiais e líquidos. A RMN é muito importante em medicina, para fazer imagens

não invasivas do corpo humano (tomografias), no procedimento chamado de Imagem por Ressonância Magnética (IRM). A RMN também pode ser usada para testar as previsões da Mecânica Quântica, usando spins nucleares como recurso para PIQ.

Os átomos que podem ser detectados são aqueles cujo núcleo possui um número ímpar de prótons e/ou nêutrons. Estes núcleos têm *spin nuclear total* diferente de zero, com momentos angular e magnético associados. Alguns exemplos são ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{32}Na , ^{29}Si e ^{31}P . Os núcleos mais estudados são o ^1H (com um próton e spin 1/2) e o ^{13}C (com 6 prótons, 7 nêutrons e spin 1/2). Para detectar os spins nucleares em RMN de amostras líquidas, moléculas contendo núcleos com spins diferentes de zero devem ser diluídas num solvente. A interação com spins fora da molécula (extra-molecular) é desprezível, de modo que cada molécula pode ser vista como um processador quântico individual. De fato, uma das vantagens de PIQ com RMN é que um algoritmo quântico é repetido em paralelo por todas as moléculas idênticas da amostra, que chamamos de *ensemble* (ou conjunto). Por isto, trabalhos de PIQ com RMN entram na categoria de *Computação Quântica de Ensemble*.

O espectrômetro de RMN contém uma bobina supercondutora que gera um campo magnético intenso na região da amostra. Nos experimentos deste trabalho, usamos um espectrômetro Varian 500 MHz (Fig.2.6a), que opera com um campo estático $B_0 = 11,79$ Tesla. A bobina fica protegida termicamente dentro de um tanque de Hélio líquido e outro de Nitrogênio líquido. A amostra é inserida na *sonda* que fica no centro da bobina (Fig.2.7). A sonda contém uma bobina transversal para gerar pulsos de Rf e detectar o sinal gerado pelos núcleos. Também há bobinas auxiliares para ajudar a homogeneizar o campo B_0 na região da amostra. Dentro da sonda, encontra-se também o Controlador de Temperatura (CT), que consiste no conjunto de um termômetro de diodo mais uma resistência, e serve para controlar a temperatura da amostra. A temperatura medida pelo termômetro do CT é mostrada no painel de controle (Fig.2.6b).

Um exemplo de molécula usada para PIQ é o clorofórmio enriquecido (CHCl_3), que contém dois núcleos de spin 1/2, um hidrogênio ^1H e um carbono ^{13}C (Fig.2.8a). Note que a abundância natural do isótopo ^{13}C é muito pequena (1,11%) para ser detectada

(a) Espectrômetro



(b) Painel de controle

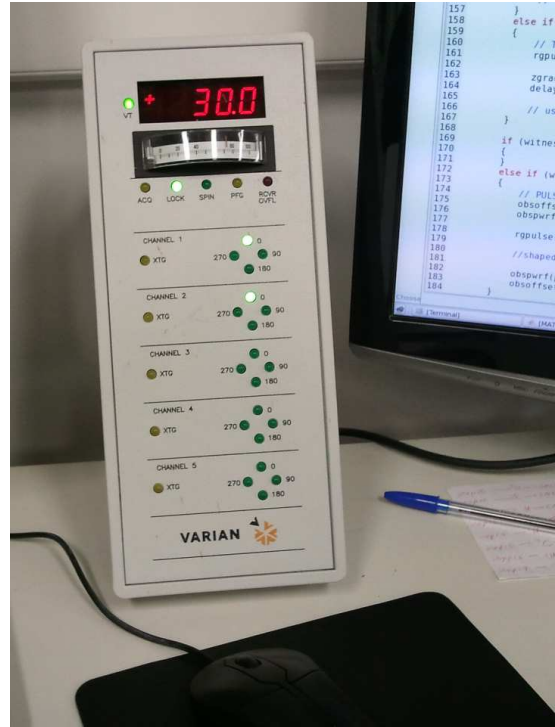


Figura 2.6: (a) Espectrômetro do Laboratório de RMN do CBPF. (b) O painel de controle contém informações sobre o experimento em andamento, inclusive a temperatura da amostra, medida por um termômetro embutido no espectrômetro, em graus Celsius (no mostrador digital, em vermelho).

com espectrômetros atuais. Por isso, o clorofórmio deve passar por um processo de “enriquecimento” para aumentar a fração do isótopo ^{13}C na amostra. Os spins nucleares do carbono e hidrogênio interagem através do *acoplamento J* , que permite que esta molécula seja usado como um processador quântico de dois q-bits (sem acoplamento, seriam apenas dois sistemas de um q-bit). O clorofórmio é uma molécula *heteronuclear* pois contém spins com frequências naturais distintas.

Outra molécula comum é o tricloro-etileno, com três spins $1/2$, um hidrogênio ^1H e dois carbonos ^{13}C (Fig.2.8b). Moléculas como o tricloro-etileno são *homonucleares* pois contém spins com frequências naturais muito próximas (no caso, os spins dos carbonos).

A interação com spins nucleares é feita através de pulsos que oscilam na mesma frequência do spin (na faixa de Rf). Apesar da bobina supercondutora ficar na temperatura do Hélio líquido, a amostra fica na temperatura ambiente. A energia térmica tende a deixar os spins nucleares em direções aleatórias mas, uma pequena parte fica alinhada com o campo estático B_0 (aproximadamente uma parte em 10^5). Esta fração de

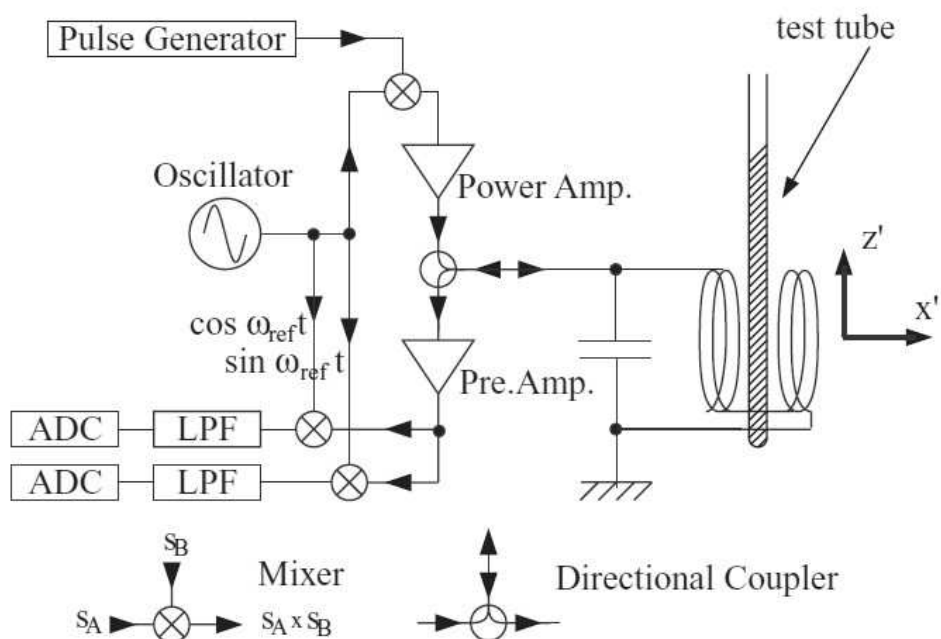


Figura 2.7: Diagrama do equipamento de RMN (retirado da Ref.[50]). A bobina supercondutora não é mostrada neste diagrama. **Interação com a amostra:** O Oscilador (*Oscillator*) e o Gerador de pulsos (*Pulse generator*) geram um sinal de Rf que é amplificado no *Power Amp.* e enviados para as bobinas. As bobinas geram campo magnético oscilante na região do tubo de ensaio, que é usado para interagir com a amostra. O tubo de ensaio encontra-se dentro da sonda do espectrômetro. **Deteção:** O movimento dos momentos magnéticos gera corrente nas bobinas por indução eletromagnética. O sinal é amplificado no *Pre.Amp.* e misturado com a frequência de referência ω_{ref} , filtrado em LPF (*Low Pass Filter*) e convertido em dados digitais no ADC (*Analog to Digital Converter*).

spins emite um sinal com intensidade suficiente para ser detectado no espectrômetro.

Para medir a magnetização de um ensemble de spins nucleares, aplica-se um *pulso de leitura*. Este pulso é um campo magnético oscilante que joga os spins no plano xy , perpendicular ao campo estático B_0 . Através da relaxação, os spins voltam ao estado de equilíbrio (na direção do campo B_0) enquanto precessionam. Ao precessionar, induzem uma corrente na bobina da sonda, com amplitude proporcional a sua magnetização. Esta corrente é uma média sobre o sinal gerado por todos spins de mesma espécie. O sinal é filtrado, amplificado e convertido para dados digitais (Fig.2.7). O sinal digitalizado é chamado de FID (*free induction decay*, mais detalhes na Seç.2.4.4). Por exemplo, na molécula de clorofórmio, o FID obtido para o spin do hidrogênio é mostrado na Fig.2.9a. Fazendo a transformada de Fourier do FID obtemos o espectro mostrado na Fig.2.9b. O espectro revela algo que não pode ser visto no FID: o sinal medido é composto por duas

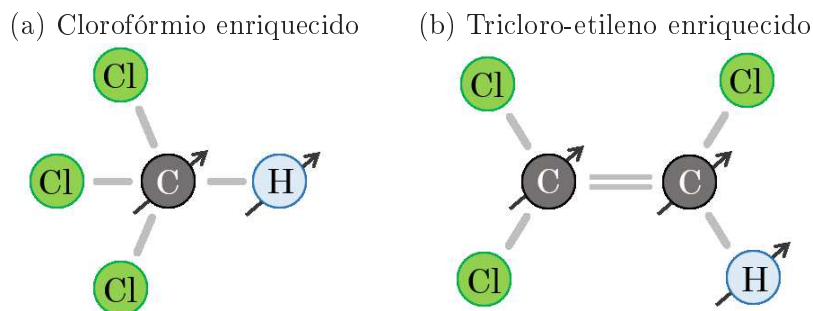


Figura 2.8: Moléculas comuns para PIQ com RMN. As setas indicam os spins nucleares utilizados em cada molécula.

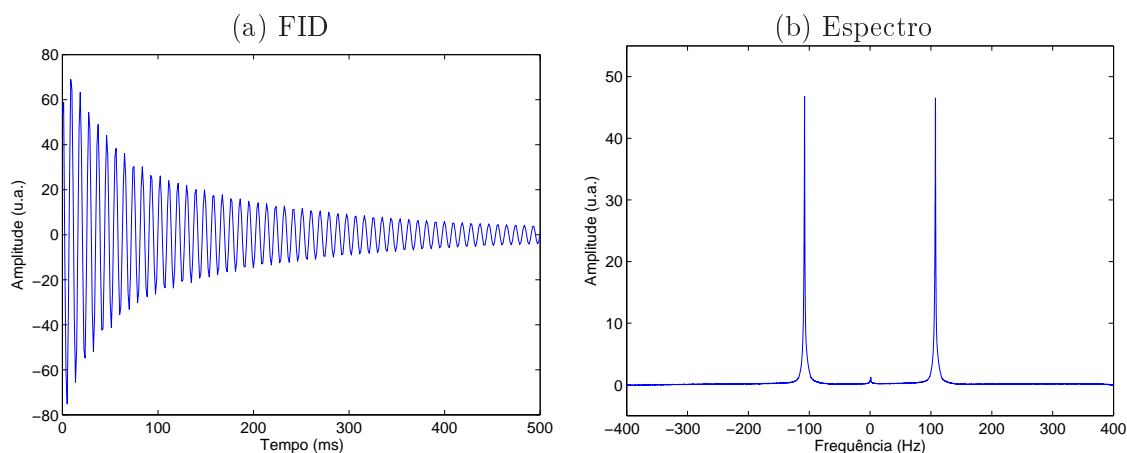


Figura 2.9: Sinal medido no espectrômetro.

ondas com frequências distintas ($\omega_0 \pm 107$ Hz, onde $\omega_0 \sim 10^5$ Hz). A presença de duas linhas onde deveria haver apenas uma, indica que os spins nucleares do clorofórmio não são independentes, eles interagem entre si (mais detalhes na Seç.2.4.5).

A sonda para tubos de 5 mm, do espectrômetro do Laboratório de RMN do CBPF possui dois *canais*, para interagir com frequências de Larmor distintas. O canal principal chama-se *canal observador* e serve para medir o sinal dos spins nucleares. O canal auxiliar chama-se *canal desacoplador*. Para cada amostra, os dois canais devem ser ajustados para interagir com a frequência dos spins nucleares de interesse.

2.4 Dinâmica de spins nucleares

Nesta Seção, faremos uma breve introdução sobre a dinâmica de spins nucleares, interagindo com campos magnéticos e outros spins.

2.4.1 Interação com um campo estático

As bobinas supercondutoras do espectrômetro produzem um campo estático \vec{B} sobre a amostra. Este campo interage com o momento magnético nuclear $\vec{\mu}$, que é proporcional ao spin nuclear \vec{I} ,

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}, \quad (2.30)$$

onde γ é o fator giromagnético nuclear. O fator giromagnético depende da espécie atômica e do ambiente químico. A energia de interação do momento magnético com o campo é dada por $\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Se o campo tiver intensidade B_0 na direção z , então a energia pode ser escrita como

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_0 I_z, \quad (2.31)$$

onde $I_z \equiv Z/2$ é o operador de spin 1/2 na direção z e $\omega_0 \equiv \gamma B_0$ é chamada de *frequência natural* ou *frequência de Larmor*. A frequência ω_0 pode ser vista classicamente como a frequência de precessão do spin em torno do campo \vec{B} . A energia de núcleos com spin maiores que 1/2 envolve interações quadrupolares, mas também pode ser usada para PIQ. Como não faz parte do escopo desta tese, o leitor interessado pode procurar mais informações nas Refs.[43, 51].

Na Mecânica Quântica, o vetor de spin \vec{I} assume direções específicas. Para um spin total $I = \frac{1}{2}$, o vetor de spin tem duas projeções, com auto-valores $I_z = \pm\frac{1}{2}$ e auto-estados correspondentes $|\uparrow\rangle$ (spin no sentido do campo) e $|\downarrow\rangle$ (spin contrário ao campo). Neste caso, a hamiltoniana \mathcal{H} possui dois níveis de energia: $E_{\uparrow} = -\hbar\omega_0/2$ (nível fundamental) e $E_{\downarrow} = +\hbar\omega_0/2$ (nível excitado). Assim, a menor energia ocorre quando o spin encontra-se no sentido do campo (estado $|\uparrow\rangle$). Geralmente, os estados de um q-bit são associados com os estados de spin na forma, $|0\rangle \equiv |\uparrow\rangle$ e $|1\rangle \equiv |\downarrow\rangle$. A transição entre os dois níveis gera uma linha no espectro de RMN, com distribuição Lorentziana centrada em ω_0 (Fig.2.10).

A magnetização de uma amostra é definida por $\vec{M}(t) \equiv \text{Tr}\{\vec{\mu}\rho(t)\}$. Suponha que a magnetização inicial seja $\vec{M}_0 = (M_{x0}, M_{y0}, M_{z0})$. Qual será a magnetização após um tempo t de interação do spin com o campo \vec{B} ? Para determinar o estado futuro, primeiro calculamos o operador de evolução $U(t) = e^{\mathcal{H}t/\hbar} = e^{i\omega_0 t Z/2}$. Depois, calculamos o estado

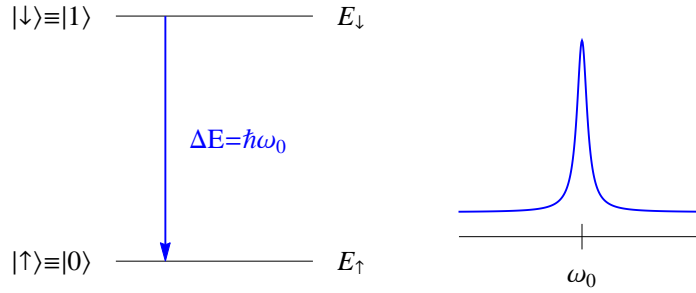


Figura 2.10: Níveis de energia e espectro de um spin 1/2. A transição entre os níveis \uparrow e \downarrow emite uma onda com frequência ω_0 , que é detectado como uma linha no espectro (à direita). A amplitude da linha é proporcional à probabilidade de transição $\langle \uparrow | \rho | \downarrow \rangle$, onde ρ é o estado do sistema.

futuro, dado por $\rho(t) = U(t) \rho_0 U^\dagger(t)$. A solução deste problema (que pode ser encontrada na Ref.[40]) fornece a magnetização no tempo t ,

$$\vec{M}(t) = \begin{bmatrix} M_{x0} \cos(\omega_0 t) + M_{y0} \text{sen}(\omega_0 t) \\ M_{y0} \cos(\omega_0 t) - M_{x0} \text{sen}(\omega_0 t) \\ M_{z0} \end{bmatrix}. \quad (2.32)$$

Este vetor mostra que a componente transversa da magnetização gira em torno do eixo z , com frequência angular ω_0 , enquanto a componente z permanece constante.

2.4.2 Referencial girante

Suponha que um observador, parado no laboratório, meça a magnetização de uma amostra de spins 1/2. De acordo com as Eq.2.32, o observador conclui que a magnetização precessa em torno do eixo z com frequência ω_0 . Os eixos coordenados do observador, que está parado em relação à amostra, definem o *referencial de laboratório*. Para estudar a interação do spin nuclear com outros spins ou campos transversos, é mais fácil passar para o *referencial girante*, onde a interação definida pela eq.2.31 é omitida. No referencial girante, o observador roda com frequência ω em torno do eixo z . Seja $|\psi(t)\rangle$ o estado no referencial de laboratório num certo tempo t . No referencial girante, o estado é dado pela transformação $|\xi(t)\rangle = R|\psi(t)\rangle$, onde $R = e^{i\omega t Z/2}$. A equação de Schrödinger torna-se

$$i\hbar \partial_t |\xi(t)\rangle = \tilde{\mathcal{H}} |\xi(t)\rangle, \quad (2.33)$$

onde ∂_t representa uma derivada parcial no tempo e $\tilde{\mathcal{H}} \equiv R\mathcal{H}R^\dagger - i\hbar R\partial_t R^\dagger$ é uma hamiltoniana efetiva. Como R comuta com \mathcal{H} e $\partial_t R^\dagger = -i\omega\frac{1}{2}ZR^\dagger$, obtemos

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\hbar\omega_0\frac{Z}{2} - i\hbar R\left(-i\omega\frac{Z}{2}R^\dagger\right) = -\hbar(\omega_0 - \omega)\frac{Z}{2}. \quad (2.34)$$

Escolhendo $\omega = \omega_0$, obtemos uma hamiltoniana efetiva nula. Ou seja, no referencial girante, o observador vê a magnetização parada.

2.4.3 Interação com pulsos de radiofrequência

Os spins nucleares podem ser manipulados através de pulsos de Rf no plano xy . O campo magnético total será $\vec{B} = (B_0, B_1 \cos(\omega t + \phi), B_1 \sin(\omega t + \phi))$. A hamiltoniana será

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_0\frac{Z}{2} - \hbar\gamma B_1 \left[\frac{X}{2} \cos(\omega t + \phi) + \frac{Y}{2} \sin(\omega t + \phi) \right], \quad (2.35)$$

onde B_1 é a intensidade do campo que oscila com frequência ω e fase ϕ . Para determinar a evolução do estado inicial $|\psi(0)\rangle$, vamos calcular a hamiltoniana no referencial girante. O primeiro termo da Eq.2.35 fica igual ao da Eq.2.34. O segundo termo torna-se

$$-\hbar\gamma B_1 \frac{1}{2} [R X R^\dagger \cos(\omega t + \phi) + R Y R^\dagger \sin(\omega t + \phi)]. \quad (2.36)$$

Usando as propriedades

$$R X R^\dagger = X \cos(-\omega t) + Y \sin(-\omega t), \quad (2.37)$$

$$R Y R^\dagger = Y \cos(-\omega t) - X \sin(-\omega t), \quad (2.38)$$

mais algumas identidades trigonométricas, obtemos

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\hbar(\omega_0 - \omega)\frac{Z}{2} - \hbar\omega_1 \left(\frac{X}{2} \cos \phi + \frac{Y}{2} \sin \phi \right), \quad (2.39)$$

onde definimos $\omega_1 \equiv \gamma B_1$. Como $\tilde{\mathcal{H}}$ não depende do tempo, é fácil calcular o operador de evolução,

$$U(t) = e^{\tilde{\mathcal{H}}t/\hbar} = e^{i\frac{1}{2}\vec{n}\cdot\vec{\sigma}}, \quad (2.40)$$

onde definimos $\vec{n} \equiv (t\omega_1 \cos \phi, t\omega_1 \sin \phi, t(\omega_0 - \omega))$ e $\vec{\sigma} \equiv (X, Y, Z)$. O operador $U(t)$ pode ser visto como uma rotação de ângulo

$$\theta \equiv |\vec{n}| = t\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \quad (2.41)$$

em torno do eixo

$$\hat{n} = \frac{(\omega_0 - \omega)\hat{z} + \omega_1 \cos \phi \hat{x} + \omega_1 \sin \phi \hat{y}}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}}. \quad (2.42)$$

Quando $\omega = \omega_0$, dizemos que o pulso está em *ressonância* com o spin nuclear. Neste caso, o pulso faz o spin girar em torno do eixo $\hat{n} = \cos \phi \hat{x} + \sin \phi \hat{y}$ por um ângulo $\theta = t\omega_1$. Fora da condição de ressonância, ω está longe da frequência de Larmor e portanto $\hat{n} \approx \hat{z}$ (supondo que $\omega_0 - \omega \gg \omega_1$). Ou seja, os spins fora de ressonância rodam apenas em torno do eixo z .

Assim, temos uma receita simples para implementar as operações unitárias de um circuito quântico, usando spins nucleares como q-bits. Qualquer operação unitária pode ser substituída por um conjunto de rotações. Usando pulsos de Rf na condição de ressonância, podemos rodar um único spin sem perturbar o resto do sistema. Geralmente, estes pulsos são intensos (ω_1 na região de radiofrequência) e de curta duração, para que outras interações possam ser desprezadas. Pulsos deste tipo são chamados de *pulsos duros*.

No entanto, pulsos duros funcionam bem com moléculas heteronucleares, que têm spins com frequências de Larmor bem distintas. Para moléculas homonucleares, que têm spins com frequência de Larmor muito próximas, é necessário usar pulsos de longa duração, chamados *pulsos macios*. Este tipo de pulso consegue distinguir frequências muito próximas devido à pequena banda de excitação [52].

No jargão de RMN, quando se fala em *pulso de θ* , entende-se a aplicação de um pulso com duração suficiente para rodar o spin de θ radianos em torno de um determinado eixo. Usa-se a notação $(\theta)_\alpha^n$ para indicar um pulso que roda o n -ésimo spin de um ângulo θ em

torno do eixo α . Também é comum falar em pulsos de radiofrequência pois em RMN de líquidos, ω_0 encontra-se geralmente na faixa de radiofrequência.

2.4.4 Medidas de magnetização

Vamos discutir agora o mecanismo de detecção de spins nucleares. As mesmas bobinas que geram pulsos de Rf podem ser usadas para detectar a dinâmica dos spins nucleares. Se não houvesse relaxação, o módulo da magnetização seria constante. Para simplificar a análise, vamos supor que a magnetização encontra-se no plano xy . No referencial girante, temos

$$\vec{M} = (M_x, M_y, M_z) \equiv M(\cos \chi, \sin \chi, 0). \quad (2.43)$$

Agora, incluímos o efeito da relaxação transversal que faz a magnetização decair exponencialmente, com tempo característico T_2 (mais detalhes na Seç.2.2.2). Podemos escrever

$$\vec{M} = M(\cos \chi, \sin \chi, 0) e^{-t/T_2}, \quad (2.44)$$

Quando olhamos a magnetização no referencial do laboratório, ela precessa com frequência de Larmor ω_0 , e pode ser escrita como

$$\vec{M}'(t) = M(\cos(\omega_0 t + \chi), \sin(\omega_0 t + \chi), 0) e^{-t/T_2}. \quad (2.45)$$

Por indução eletromagnética, a magnetização gera uma corrente nas bobinas da sonda, com frequência ω_0 . As bobinas estão alinhadas com os eixos x e y , e detectam variações de campo nas direções do plano xy . Portanto, se $\vec{M}'(t)$ tivesse uma componente z , ela produziria variações de campo na direção z , mas não poderia ser detectada. A componente z da magnetização pode ser medida aplicando um pulso de 90° antes do decaimento, para jogar a componente z no plano xy . Este pulso de 90° é chamado de pulso de leitura, pois serve para ler a magnetização na direção z . As componentes x e y de $\vec{M}'(t)$ geram correntes defasadas de 90° , de modo que o sinal gerado pode ser escrito como uma soma

de componentes no domínio complexo,

$$\begin{aligned}
s(t) &= M'_x(t) + iM'_y(t). \\
&= M [\cos(\omega_0 t + \chi) + i \operatorname{sen}(\omega_0 t + \chi)] e^{-t/T_2} \\
&= M e^{i\omega_0 t} e^{i\chi} e^{-t/T_2}.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Este sinal é chamado de *indução do decaimento livre* (FID, de *free induction decay*).

Podemos obter um espectro fazendo a transformada de Fourier do FID,

$$\begin{aligned}
S(\omega) &= \int_0^\infty s(t) e^{-i\omega t} dt \\
&= M e^{i\chi} \int_0^\infty e^{i(\omega_0 - \omega)t} e^{-t/T_2} dt \\
&= M e^{i\chi} \frac{1/T_2 + i(\omega_0 - \omega)}{(1/T_2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}.
\end{aligned} \tag{2.47}$$

A curva presente no espectro é uma distribuição Lorentziana (Fig.2.11). Quando $\chi = 0$, a parte real do espectro fornece uma curva absorptiva, enquanto a parte imaginária fornece uma curva dispersiva. Quando $\chi \neq 0$, a curva é uma mistura das partes absorptiva e dispersiva. Na curva absorptiva, a área do espectro é proporcional à magnetização. Uma forma simples de calcular a magnetização, é multiplicando a altura do pico $H = MT_2$ pela largura total à meia altura $W = 2/T_2$, que fornece $H \times W = 2M$. Note que a área independe de T_2 , que pode variar com a temperatura da amostra. Isto é importante para nossos experimentos, onde usamos a magnetização para medir temperatura.

Na verdade, $s(t)$ e $S(\omega)$, assim como a área do espectro, são apenas proporcionais à magnetização pois o que se mede, nas bobinas, é uma corrente induzida. Esta corrente é amplificada, mixada com um sinal de referência ω_{ref} , filtrada e convertida de analógico para digital (como mostrado na Fig.2.7). Depois, o FID é transformado num espectro, onde ajustamos curvas Lorentzianas aos picos para obter a área. A área fornece um valor numérico M_z , que guarda uma proporção com o momento magnético do spin nuclear. Assim, podemos escrever

$$M_z = \mathcal{S}(\omega) \langle \sigma_z \rangle, \tag{2.48}$$

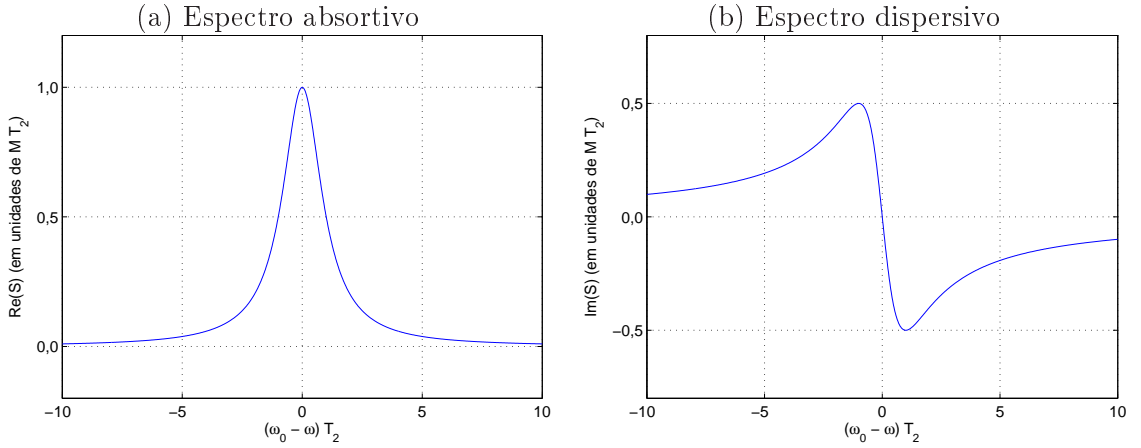


Figura 2.11: Espectros obtidos pela transformada de Fourier do FID.

onde $\mathcal{S}(\omega)$ é o *fator de ganho*, que depende apenas da frequência do sinal detectado.

2.4.5 Acoplamento entre spins

Há dois tipos principais de acoplamentos entre spins nucleares, o acoplamento dipolar direto e o acoplamento J , que é mediado por elétrons compartilhados em ligações químicas. Para líquidos de baixa viscosidade, como aqueles utilizados em nossos experimentos, a média da interação dipolar é nula [39]. O acoplamento J , por outro lado, é bem modelado pela hamiltoniana

$$\mathcal{H}_J = -\hbar 2\pi J \frac{Z_1}{2} \frac{Z_2}{2}, \quad (2.49)$$

onde J é a força de acoplamento entre spins (em Hz) e Z_k é o operador de Pauli Z para o k -ésimo spin nuclear. É esta interação que permite um sistema de dois spins funcionar como um processador quântico de dois q-bits, pois divide as linhas do espectro formando um sistema com quatro níveis de energia. \mathcal{H}_J comuta com a transformação R do referencial girante (Seç.2.4.2) e portanto, produz a mesma evolução em ambos os referenciais, $U(t) = e^{it\pi J Z_1 Z_2/2}$.

Esta interação pode ser usada para implementar portas controladas, com mais detalhes na Seç.2.5.3. A idéia básica é que o operador $U(t)$ equivale a uma rotação do segundo spin em torno do eixo z , mas o sentido da rotação depende do primeiro spin. Se $Z_1 = +1$, a rotação será no sentido anti-horário. Se $Z_1 = -1$, a rotação será no sentido horário.

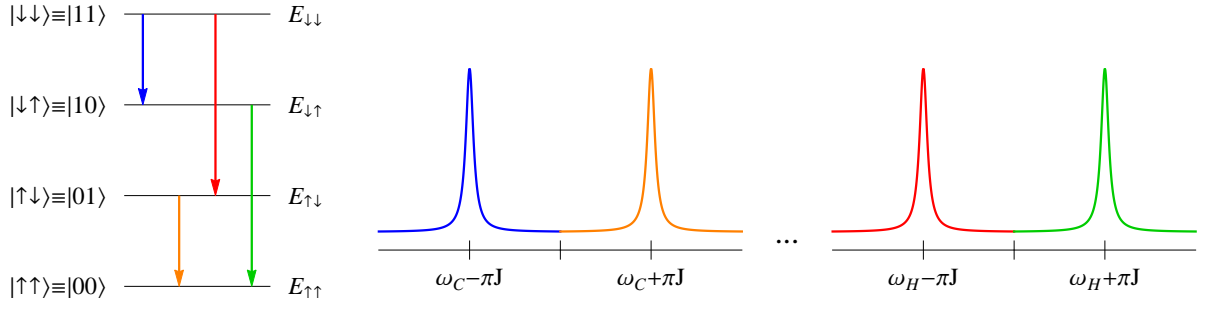


Figura 2.12: Níveis de energia dos spins 1/2 acoplados, como no clorofórmio enriquecido. Cada linha do espectro (à direita) foi colorida de acordo com a transição correspondente (à esquerda). A distância entre as linhas dos pares é aproximadamente $J = 215$ Hz.

O acoplamento J permite que os spins nucleares do clorofórmio enriquecido se comportem como um sistema de quatro níveis. A interação com o campo, dada pela hamiltoniana

$$\mathcal{H}_B = -\hbar\omega_H \frac{Z_H}{2} + \hbar\omega_C \frac{Z_C}{2}, \quad (2.50)$$

produz apenas duas linhas no espectro (duas transições possíveis) mas, a adição da energia de acoplamento divide cada linha em duas (Fig.2.12).

2.5 Portas quânticas com RMN

Nesta Seção, vamos descrever como implementar quatro operações básicas de PIQ usando técnicas de RMN: rotações, portas Hadamard, portas controladas e gradientes de campo. Com estas quatro operações, podemos implementar qualquer circuito quântico usando RMN.

2.5.1 Rotações

Operações unitárias sobre um q-bit podem ser facilmente implementadas com RMN, pois as sondas também são capazes de gerar pulsos de Rf que interagem com os spins nucleares. Os pulsos de curta duração e alta potência são adequados para o processamento de informação quântica, já que as operações do circuito quântico devem ser aplicadas antes que os q-bits percam demasiada informação para o ambiente. A interação de um spin nuclear com um pulso de Rf na direção x , pode ser escrita no referencial girante como

(ver Eq.2.39, com $\omega = \omega_0$ e $\phi = 0$)

$$\mathcal{H}_{\text{Rf}} = \hbar\gamma B_1 \frac{\sigma_x}{2}, \quad (2.51)$$

onde γ é o fator giromagnético nuclear e B_1 é a intensidade do campo oscilante na direção x . O operador evolução, para um intervalo de tempo t , é dado por

$$U_{\text{Rf}}(t) = \exp\left(\frac{t\mathcal{H}_{\text{Rf}}}{i\hbar}\right) = \exp\left(-i\theta\frac{\sigma_x}{2}\right), \quad (2.52)$$

onde $\theta = \gamma B_1 t$. Este operador gera uma rotação de θ graus em torno do eixo x (a mesma direção do pulso de Rf), no sentido anti-horário. Para simplificar a Eq.2.52, usamos expansão em série e a propriedade $\sigma_x^2 = I$,

$$\begin{aligned} R_x(\theta) &\equiv \exp\left(-i\theta\frac{\sigma_x}{2}\right) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-i\theta\frac{\sigma_x}{2}\right)^k \\ &= I \sum_{k \text{ par}}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^k - i\sigma_x \sum_{k \text{ impar}}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^k \\ &= I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_x \text{sen} \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Assim como σ_x gera uma rotação em torno do eixo x , outros operadores de rotação podem ser escritos na forma

$$R_\alpha(\theta) \equiv \exp\left(-i\theta\frac{\sigma_\alpha}{2}\right) = I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_\alpha \text{sen} \frac{\theta}{2}, \quad (2.54)$$

onde I é a matriz identidade 2x2 e $\alpha = x, y, z$. Na base computacional, os operadores de rotação são dados pelas matrizes das Eqs.2.15, 2.16 e 2.17. Note que o adjunto de um operador de rotação é uma rotação no sentido horário ($R_\alpha(\theta)^\dagger = R_\alpha(-\theta)$). A definição do operador de rotação pode ser extendida para um eixo arbitrário, dado pelo vetor unitário

\hat{n} . Se o pulso for aplicado na direção \hat{n} , o operador de evolução será

$$U_{\text{Rf}}(t) = \exp\left(-i\theta\frac{\hat{n}\cdot\vec{\sigma}}{2}\right), \quad (2.55)$$

onde $\vec{\sigma} \equiv (X, Y, Z)$. Como $(\hat{n}\cdot\vec{\sigma})^2 = I$, podemos expandir da mesma forma que na Eq.2.53, para obter

$$R_{\vec{n}}(\theta) \equiv I \cos\frac{\theta}{2} - i(\hat{n}\cdot\vec{\sigma}) \sin\frac{\theta}{2}. \quad (2.56)$$

2.5.2 Porta Hadamard

Uma das operações mais importantes em PIQ é a porta Hadamard. Ela serve para criar uma superposição igual de estados da base computacional. Aplicando aos estados da base computacional, obtemos

$$H|0\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.57)$$

$$H|1\rangle = \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2.58)$$

A porta Hadamard pode ser implementada por uma combinação de rotações, usando $R_z(-\pi)R_y(-\pi/2)$ ou $R_y(\pi/2)R_z(\pi)$. Como as rotações em z podem ser absorvidas no referencial, podemos substituir um par de portas Hadamard pelos operadores

$$h \equiv R_y(-90^\circ) \quad \text{e} \quad h^\dagger \equiv R_y(90^\circ), \quad (2.59)$$

que são chamados de portas pseudo-Hadamard.

2.5.3 Portas controladas

O próximo passo é entender como aplicar portas controladas. Durante uma porta controlada, um operador O é aplicado ao q -bit alvo, somente se o q -bit controle estiver no estado $|1\rangle$ (Fig.2.4). Num espaço de dois q-bits, suponha que o primeiro q-bit seja o alvo e o segundo q-bit seja o controle. O operador que aplica a porta controlada pode ser escrito na forma

$$\text{Ctr } O \equiv I \otimes |0\rangle\langle 0|_c + O \otimes |1\rangle\langle 1|_c. \quad (2.60)$$

Se o controle estiver $|0\rangle_c$, a identidade I não muda o estado do alvo. Se o controle estiver em $|1\rangle_c$, um operador O é aplicado ao alvo. Para implementar portas controladas em RMN com núcleos de spin $1/2$, usamos o acoplamento J , cuja hamiltoniana é dada por

$$\mathcal{H}_J = -\hbar 2\pi J \frac{Z_1}{2} \frac{Z_2}{2}. \quad (2.61)$$

A constante J é uma frequência que determina a intensidade do acoplamento (igual a 215 Hz, em nossos experimentos, para os spins ^1H e ^{13}C do clorofórmio). O operador de evolução será

$$U_L(t) = \exp\left(\frac{t\mathcal{H}_J}{i\hbar}\right) = \exp\left(i\frac{\gamma}{4} Z_1 Z_2\right), \quad (2.62)$$

onde $\gamma \equiv 2\pi Jt$. A evolução sob ação do operador $U_L(t)$ é chamada de *evolução livre*, pois não há campos externos atuando (a interação com o campo B_0 é omitida no referencial girante). Se o segundo spin estiver no estado $|0\rangle_2$, então $Z_2 = +1$. Se estiver no estado $|1\rangle_2$, então $Z_2 = -1$. Assim, podemos reescrever a operação de evolução na forma

$$U_L(t) = \exp\left(i\frac{\gamma}{4} Z_1\right) \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + \exp\left(-i\frac{\gamma}{4} Z_1\right) \otimes |1\rangle\langle 1|_2 \quad (2.63)$$

Note que, de acordo com a definição dos operadores de rotação (Eq.2.54), podemos reescrever o operador de evolução como

$$U_L(t) = R_z^1\left(-\frac{\gamma}{2}\right) \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + R_z^1\left(\frac{\gamma}{2}\right) \otimes |1\rangle\langle 1|_2, \quad (2.64)$$

que tem o mesmo formato do operador $\text{Ctr } O$ (Eq.2.60). Para obter uma porta controlada, precisamos desfazer a rotação aplicada quando o segundo spin está em $|0\rangle_2$ (primeiro termo da soma). Podemos simplesmente aplicar uma rotação de $\frac{\gamma}{2}$ após a evolução livre

(ou antes, pois R_z comuta com $U_L(t)$). O resultado é

$$\begin{aligned}
R_z^1\left(\frac{\gamma}{2}\right) U_L(t) &= R_z^1\left(\frac{\gamma}{2}\right) R_z^1\left(-\frac{\gamma}{2}\right) \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + R_z^1\left(\frac{\gamma}{2}\right) R_z^1\left(\frac{\gamma}{2}\right) \otimes |1\rangle\langle 1|_2. \\
&= I \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + R_z^1(\gamma) \otimes |1\rangle\langle 1|_2 \\
&\equiv \text{Ctr } R_z^1(\gamma).
\end{aligned} \tag{2.65}$$

que é uma rotação de γ em torno do eixo z , controlada pelo segundo spin.

Para o termômetro quântico deste trabalho, utilizamos uma *porta de fase controlada* ($O = Z$) no circuito de espalhamento. O operador de Pauli é obtido escolhendo $\gamma = \pi$, de modo que $R_z(\pi) = -iZ$ (Eq.2.54). A fase que sobra no q-bit alvo ($-i = e^{-i\pi/2}$) pode ser transformada numa fase global, com uma rotação $R_z(\pi/2) = I \cos(\pi/4) - iZ \sin(\pi/4)$ sobre o q-bit alvo. Aplicada nos estados da base computacional, esta rotação fornece

$$R_z\left(\frac{\pi}{2}\right) |0\rangle = e^{-i\pi/4} |0\rangle \tag{2.66}$$

$$R_z\left(\frac{\pi}{2}\right) |1\rangle = e^{+i\pi/4} |1\rangle \tag{2.67}$$

Aplicando na segunda linha da Eq.2.65,

$$\begin{aligned}
R_z^2\left(\frac{\pi}{2}\right) \text{Ctr } R_z^1(\pi) &= R_z^2\left(\frac{\pi}{2}\right) [I \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + -iZ \otimes |1\rangle\langle 1|_2] \\
&= I \otimes e^{-i\pi/4} |0\rangle\langle 0|_2 + e^{-i\pi/2} Z \otimes e^{i\pi/4} |1\rangle\langle 1|_2 \\
&= e^{-i\pi/4} (I \otimes |0\rangle\langle 0|_2 + Z \otimes |1\rangle\langle 1|_2) \\
&= e^{-i\pi/4} \text{Ctr } Z,
\end{aligned} \tag{2.68}$$

ou melhor,

$$\text{Ctr } Z = e^{i\pi/4} R_z^2\left(\frac{\pi}{2}\right) R_z^1\left(\frac{\pi}{2}\right) U_L\left(\frac{1}{2J}\right). \tag{2.69}$$

Assim, a porta de fase controlada $\text{Ctr } Z$ consiste em uma evolução livre com duração $t = 1/2J$, seguida de rotações em ambos os q-bits, de $\pi/2$ em torno de z .

Uma porta controlada genérica $\text{Ctr } O$ pode ser obtida encontrando o operador unitário

T que faça a transformação $TR_z(\gamma)T^\dagger = O$. Então, basta aplicar os operadores T^\dagger e T no q-bit alvo, antes e depois de $\text{Ctr } R_z(\gamma)$. Por exemplo (omitindo o índice do q-bit alvo):

$$R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) \left[\text{Ctr } R_z(\gamma) \right] R_y^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) = \text{Ctr } R_x(\gamma), \quad (2.70)$$

$$R_x^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) \left[\text{Ctr } R_z(\gamma) \right] R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) = \text{Ctr } R_y(\gamma). \quad (2.71)$$

Em particular, para preparar o estado inicial para os experimentos deste trabalho, utilizamos a porta controlada

$$\begin{aligned} \text{Ctr } R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) &= R_x^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) \left[R_z\left(\frac{\pi}{4}\right) U_L\left(\frac{1}{4J}\right) \right] R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ &= R_y\left(\frac{\pi}{4}\right) R_x^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) U_L\left(\frac{1}{4J}\right) R_x\left(\frac{\pi}{2}\right), \end{aligned} \quad (2.72)$$

onde todas as rotações são aplicadas no q-bit alvo, e usamos $R_z(\theta) = R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) R_y(\theta) R_x^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right)$.

2.5.4 Gradiente de campo

O gradiente de campo é uma ferramenta útil para preparar estados pseudo-puros, usados em PIQ com RMN. O gradiente de campo na direção z elimina os termos não-diagonais da matriz densidade. Para entender como funciona, vamos supor que o campo aplicado sobre a amostra $B_0(z)$ dependa da altura z (Fig.2.13a), de modo que um spin nuclear, localizado na altura z , tenha energia $\mathcal{H}(z) = -\hbar\omega_0(z)I_z$, com frequência de Larmor $\omega_0(z) = \gamma B_0(z)$. Assim, cada spin do *ensemble* vai precessar em torno do eixo z com uma velocidade diferente, levando a uma configuração com fases aleatórias (Fig.2.13b). Ao medir a magnetização, as componentes transversais se anulam, sobrando apenas a componente z (Fig.2.13c).

Note que o gradiente de campo é uma operação unitária (reversível) porque, se esperarmos um tempo suficiente, o *ensemble* de spins pode entrar novamente em fase, retornando ao estado original (vetor \vec{r}_0^\rightarrow). É a combinação do gradiente de campo com a medida de magnetização que realiza uma média estatística sobre o *ensemble*, gerando perda de magnetização e, assim, torna a operação irreversível.

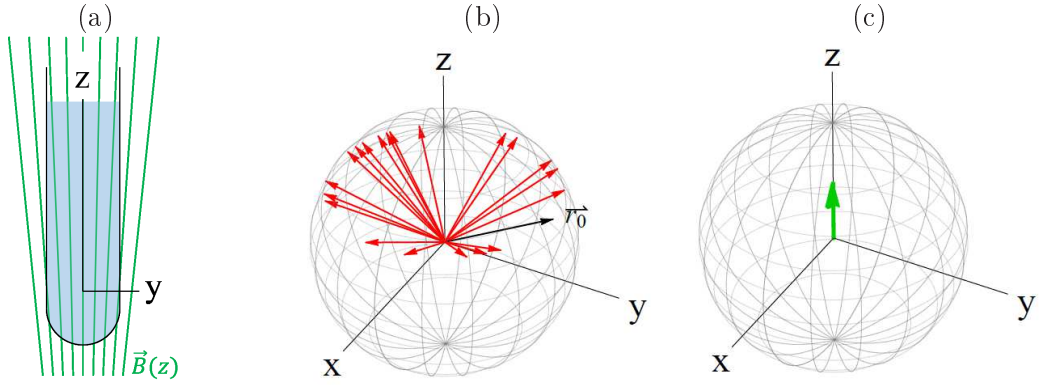


Figura 2.13: (a) Gradiente de campo aplicado sobre a amostra, na direção z . (b) Sem gradiente, o vetor momento magnético permanece estático no referencial girante (\vec{r}_0). Aplicando o gradiente de campo por um determinado tempo, obtemos um ensemble de spins com fases aleatórias (em vermelho). (c) A soma de todos os momentos anula as componentes transversais, sobrando apenas a longitudinal (em verde).

Para spins $1/2$, as componentes transversais do momento magnético estão associadas às variáveis a e b da Eq.2.5 ($M_x \propto a$ e $M_y \propto b$). Portanto, estas variáveis são zeradas por uma aplicação de gradiente seguido de uma medida de magnetização. O operador densidade é transformado de acordo com

$$\rho = \frac{1}{2} (I + a\sigma_x + b\sigma_y + c\sigma_z) \xrightarrow{Gz} \frac{1}{2} (I + c\sigma_z). \quad (2.73)$$

Na base de σ_z , os operadores σ_x e σ_y são responsáveis pelos termos não-diagonais da matriz densidade. Assim, na matriz densidade, o gradiente de campo anula os termos não-diagonais.

Além da preparação de estados pseudo-puros, o gradiente também pode ser usado para simular uma medida projetiva, como no trabalho de Souza *et al.* [53] para testar a violação da desigualdade de Bell usando RMN.

2.6 Estados pseudo-puros

Em geral, algoritmos de PIQ iniciam com um registro contendo q -bits num estado puro, mas experimentos de RMN são realizados com amostras em temperatura ambiente, onde os spins nucleares encontram-se num estado de mistura estatística. No entanto, usando

as técnicas descritas neste capítulo, é possível preparar um estado inicial cuja evolução é semelhante à de um estado puro. Na literatura, este tipo de estado é chamado de *estado pseudo-puro* (PPS, do inglês *pseudo-pure state*). Em RMN, o estado inicial de um sistema de spins nucleares pode ser descrito como uma mistura estatística em equilíbrio térmico no ensemble de Boltzmann-Gibbs, dada pelo operador densidade

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\mathcal{Z}}, \quad (2.74)$$

onde \mathcal{H} é a hamiltoniana dos spins nucleares de uma única molécula do *ensemble*, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e \mathcal{Z} é um fator de normalização. Quando o experimento é realizado à temperatura ambiente, podemos supor que a energia do sistema é muito menor que a energia térmica ($\langle \mathcal{H} \rangle \ll k_B T$), o que nos permite expandir a Eq.2.74 até a primeira ordem em $\mathcal{H}/k_B T$:

$$\rho \simeq \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(I - \frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right), \quad (2.75)$$

onde I é a matriz identidade. A condição de normalização requer

$$\text{Tr} \rho = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\text{Tr} I - \frac{1}{k_B T} \text{Tr} \mathcal{H} \right) = \frac{\text{Tr} I}{\mathcal{Z}} = \frac{D}{\mathcal{Z}} = 1, \quad (2.76)$$

onde $D \equiv \text{Tr} I$ é a dimensão da matriz densidade ($D = 2^n$ para um sistema com n partículas de dois níveis) e assumimos que $\text{Tr} \mathcal{H} = 0$. Assim, obtemos $\mathcal{Z} = D$. Agora, podemos escrever a matriz densidade na forma

$$\rho = \frac{1}{D} (I + \Delta\rho), \quad (2.77)$$

onde definimos a *matriz de desvio* $\Delta\rho \equiv -\mathcal{H}/k_B T$. É importante definir a matriz de desvio, pois representa a parte do estado que podemos manipular e medir com técnicas de RMN. Também é a parte que podemos transformar num PPS. A seguir, veremos dois exemplos de matriz de desvio em sistemas físicos.

Exemplo de um átomo com spin nuclear 1/2

Um exemplo simples é o de um átomo com spin nuclear 1/2, imerso num campo magnético estático, cuja hamiltoniana é dada pela Eq.2.31. Usando a aproximação para altas temperaturas (Eq.2.77), obtemos

$$\rho \simeq \frac{1}{2} \left(I + \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} Z \right), \quad (2.78)$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor do spin. Neste estado, a matriz de desvio é $\Delta\rho = \alpha Z$, com $\alpha \equiv \hbar\omega_0/2k_B T$. Por exemplo, para um campo magnético de 12 T, o spin do hidrogênio adquire uma frequência $\omega_0 \simeq 500$ MHz. Tipicamente, $\alpha \sim \mathcal{O}(10^{-5})$, indicando que a energia do sistema é muito menor que a energia térmica. A ordem de grandeza de α justifica a expansão em série do estado térmico da Eq.2.74.

Exemplo de uma molécula com dois spins nucleares 1/2

Outro exemplo é dado pela molécula de clorofórmio enriquecido, cuja hamiltoniana de interação com o campo magnético é dada por

$$\mathcal{H}_{\text{CHCl}_3} = -\hbar\omega_H I_z^H - \hbar\omega_C I_z^C, \quad (2.79)$$

onde $\omega_{H/C}$ são as frequências de Larmor para os spins nucleares do hidrogênio e carbono-13, respectivamente. Usando o primeiro subespaço de Hilbert para o spin do hidrogênio, e o segundo para o spin do carbono, podemos escrever os operadores de spin na forma

$$I_z^H \equiv \frac{Z}{2} \otimes I = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad I_z^C \equiv I \otimes \frac{Z}{2} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.80)$$

Na molécula de clorofórmio enriquecido, sabemos que $\omega_H/4 = \omega_C \equiv \omega_0$. Usando esta informação, podemos escrever a hamiltoniana na forma de matriz

$$\mathcal{H}_{\text{CHCl}_3} = -\frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{bmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{bmatrix}. \quad (2.81)$$

Na aproximação para altas temperaturas (Eq.2.77), o operador densidade é dado por

$$\rho_{\text{CHCl}_3} = \frac{1}{4} (I + \Delta\rho_0), \quad (2.82)$$

com matriz de desvio $\Delta\rho_0 = \alpha \text{diag}(5, 3, -3, -5)$, onde $\alpha \equiv \hbar\omega_0/2k_B T$.

Estados mistos, como os destes exemplos (Eqs.2.78 e 2.82), podem ser usados para PIQ? De fato, foi provado matematicamente que estados de RMN, em temperatura ambiente, não possuem emaranhamento [54]. O emaranhamento é necessário para obter ganho exponencial de velocidade em algoritmos quânticos. No entanto, há várias técnicas para preparar os PPS, estados que se comportam exatamente como estados puros. A seguir, vamos analisar brevemente as técnicas mais conhecidas que são as de média temporal, média espacial e etiquetagem lógica.

2.6.1 Média espacial

A técnica de média espacial usa gradientes de campo para igualar determinadas populações da matriz densidade. Como exemplo, usaremos a molécula de clorofórmio enriquecido, cujo estado inicial é o de equilíbrio térmico $\rho \simeq \frac{1}{4} (I + \Delta\rho)$ onde a matriz de desvio é $\Delta\rho = \alpha \text{diag}(5, 3, -3, -5)$ (Eq.2.82). Uma possível sequência de operações para preparar o PPS é, da esquerda para a direita,

$$R_x^1 \left(\arccos \frac{1}{4} \right) \rightarrow R_x^2 \left(\frac{\pi}{3} \right) \rightarrow \text{Gz} \rightarrow R_x^1 \left(\frac{\pi}{4} \right) \rightarrow U_L \left(\frac{1}{2J} \right) \rightarrow R_y^1 \left(\frac{\pi}{4} \right) \rightarrow \text{Gz}. \quad (2.83)$$

onde $R_{\hat{n}}^k(\theta)$ indica aplicação de um pulso sobre o k -ésimo spin para rodá-lo de θ radianos em torno do eixo \hat{n} , Gz indica um gradiente de campo na direção z e $U_L(t)$ indica uma evolução livre de tempo t . Ao final, obtemos a matriz de desvio

$$\Delta\rho' = \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.84)$$

O estado PPS é obtido por uma simples manipulação algébrica:

$$\begin{aligned} \rho' &= \frac{1}{4}(I + \Delta\rho') + \frac{\epsilon}{4}(I - I) \\ &= \frac{1-\epsilon}{4}I + \frac{\epsilon}{4}\left(I + \frac{1}{\epsilon}\Delta\rho'\right) \\ &= \frac{1-\epsilon}{4}I + \epsilon\rho_{\text{PPS}}, \end{aligned} \quad (2.85)$$

onde definimos $\rho_{\text{PPS}} \equiv \frac{1}{4}(I + \frac{1}{\epsilon}\Delta\rho')$. Escolhendo $\epsilon = \alpha/2$, obtemos

$$\rho_{\text{PPS}} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = |00\rangle\langle 00|. \quad (2.86)$$

O que fizemos, foi adicionar uma quantidade arbitrária de identidade à parte de desvio, para obter um estado que se comporta como um estado puro. Como o operador identidade não produz nenhum sinal que possa ser detectado no espectrômetro, uma medida sobre o estado total ρ' equivale a uma medida sobre o PPS, multiplicada pela constante ϵ . Por exemplo, suponha que desejamos medir um observável O cujo traço é nulo. Seu valor esperado será

$$\langle O \rangle = \text{Tr}(O\rho') = \frac{1-\epsilon}{4} \text{Tr}(OI) + \epsilon \text{Tr}(O\rho_{\text{PPS}}) = \epsilon \langle O \rangle_{\text{PPS}}. \quad (2.87)$$

Qualquer circuito quântico será aplicado somente ao PPS, pois uma evolução unitária $U = U(t)$ não modifica o operador identidade. Ou seja,

$$\begin{aligned}
\rho'(t) &= U\rho'U^\dagger \\
&= \frac{1-\epsilon}{4}UIU^\dagger + \epsilon U\rho_{\text{PPS}}U^\dagger \\
&= \frac{1-\epsilon}{4}I + \epsilon\rho_{\text{PPS}}(t),
\end{aligned} \tag{2.88}$$

onde $\rho_{\text{PPS}}(t) \equiv U\rho_{\text{PPS}}U^\dagger$.

Assim, o estado obtido se comporta exatamente como um estado puro. Através de uma constante ϵ , qualquer PPS está associado a uma matriz de desvio. Por isso, usamos a palavra “estado” para designar tanto a matriz de desvio quanto o PPS.

2.6.2 Média temporal

A média temporal consiste em realizar experimentos separados, onde as matrizes de desvio iniciais são preparadas de forma que a soma corresponda a um PPS. Para 2 q-bits, são necessários apenas três experimentos, com matrizes iniciais $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ e $\Delta\rho_3$. As matrizes iniciais são preparadas com sequências simples de rotações e evolução livre (mais detalhes nas Refs.[43, 39]). O PPS é dado pela soma $\Delta\rho_{\text{PPS}} = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2 + \Delta\rho_3$. Após o preparo da matriz inicial, o experimento segue normalmente. Por causa da linearidade da Mecânica Quântica, o valor esperado de um observável O , no tempo t , será

$$\begin{aligned}
\langle O(t) \rangle_{\text{PPS}} &= \text{Tr}(OU\Delta\rho_{\text{PPS}}U^\dagger) \\
&= \text{Tr}(OU\Delta\rho_1U^\dagger) + \text{Tr}(OU\Delta\rho_2U^\dagger) + \text{Tr}(OU\Delta\rho_3U^\dagger) \\
&= \langle O(t) \rangle_1 + \langle O(t) \rangle_2 + \langle O(t) \rangle_3,
\end{aligned} \tag{2.89}$$

onde $U \equiv U(t)$ é o operador de evolução para o circuito quântico. Ou seja, o valor esperado é a soma do valores esperados em cada experimento.

A vantagem deste método é que pode ser usado em espectrômetros que não possuem gradiente de campo como ferramenta. A desvantagem é que demora mais tempo para

realizar um experimento completo.

2.6.3 Etiquetagem lógica

A etiquetagem lógica é interessante por sua simplicidade, que consiste em selecionar um subespaço de q-bits que já esteja num PPS. Por exemplo, num sistema de três spins homonucleares (mesma frequência de Larmor ω_L), a hamiltoniana de interação com o campo magnético é dada por

$$\mathcal{H} = -\hbar\frac{\omega_L}{2}(Z_1 + Z_2 + Z_3), \quad (2.90)$$

que, na aproximação de temperatura ambiente, fornece o operador densidade

$$\begin{aligned} \rho \simeq \frac{1}{8}I + \alpha(3|000\rangle\langle 000| + |001\rangle\langle 001| + |010\rangle\langle 010| - |011\rangle\langle 011| + \\ |100\rangle\langle 100| - |101\rangle\langle 101| - |110\rangle\langle 110| - 3|111\rangle\langle 111|), \end{aligned} \quad (2.91)$$

onde α é uma constante positiva. Note que ρ tem um termo com coeficiente 3 e três termos com coeficiente -1 . Seria interessante etiquetar estes estados de modo que fiquem no mesmo subespaço. Isto pode ser feito associando os seguintes estados lógicos:

$$|a\rangle|00\rangle_\ell \equiv |000\rangle \quad |a\rangle|01\rangle_\ell \equiv |011\rangle \quad |a\rangle|10\rangle_\ell \equiv |101\rangle \quad |a\rangle|11\rangle_\ell \equiv |110\rangle \quad (2.92)$$

$$|b\rangle|00\rangle_\ell \equiv |111\rangle \quad |b\rangle|01\rangle_\ell \equiv |100\rangle \quad |b\rangle|10\rangle_\ell \equiv |010\rangle \quad |b\rangle|11\rangle_\ell \equiv |001\rangle \quad (2.93)$$

O primeiro q-bit lógico representa o subespaço, a ou b . Nesta representação, o operador densidade pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{8}I + \alpha|a\rangle\langle a| \otimes (3|00\rangle\langle 00|_\ell - |01\rangle\langle 01|_\ell - |10\rangle\langle 10|_\ell - |11\rangle\langle 11|_\ell) + \\ &\quad \alpha|b\rangle\langle b| \otimes (-3|00\rangle\langle 00|_\ell + |01\rangle\langle 01|_\ell + |10\rangle\langle 10|_\ell + |11\rangle\langle 11|_\ell) \\ &= \frac{1}{8}I + \alpha|a\rangle\langle a| \otimes \Delta\rho_{00} - \alpha|b\rangle\langle b| \otimes \Delta\rho_{00} \\ &= \frac{1}{8}I + \alpha Z_{1\ell} \otimes \Delta\rho_{00} \end{aligned} \quad (2.94)$$

onde $Z_{\ell_1} \equiv |a\rangle\langle a| - |b\rangle\langle b|$ é o operador de Pauli na base lógica e $\Delta\rho_{00} \equiv \text{diag}(3, -1, -1, -1)$ é a matriz de desvio que corresponde ao estado puro $|00\rangle$, conforme visto na Sec.2.6.1. Os dois últimos q-bits lógicos são usados para aplicar o algoritmo desejado. Para medir um observável O , é necessário projetar num dos subespaços, a ou b . Num experimento de RMN, isto pode ser feito medindo o valor esperado de $Z_{\ell_1} \otimes O$. A desvantagem deste método, é que se gasta pelo menos um q-bit para garantir o subespaço com um PPS.

2.7 Tomografia de estado quântico

A tomografia de estado quântico (QST, do inglês *quantum state tomography*) é um procedimento experimental para determinar a matriz densidade de um sistema desconhecido. Dentre outras aplicações, este procedimento é importante para verificar se o estado gerado num certo experimento está de acordo com o estado esperado teoricamente.

Seja ρ o estado desconhecido que queremos determinar. Se o sistema quântico contém apenas um q-bit, o operador densidade pode ser escrito como

$$\rho = \frac{1}{2} (I + aX + bY + cZ), \quad (2.95)$$

que abrange qualquer estado de um q-bit. A matriz densidade é completamente determinada através dos parâmetros a , b e c , que podem ser obtidos através de medidas. O parâmetro a , por exemplo, pode ser obtido pelo valor esperado de X ,

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \text{Tr}(X\rho) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr}(XI + aX^2 + bXY + cXZ) \\ &= \frac{1}{2} (\text{Tr} X + a \text{Tr} I + bi \text{Tr} Z - ci \text{Tr} Y) \\ &= a, \end{aligned} \quad (2.96)$$

onde usamos $X^2 = I$, $XY = iZ$ e $XZ = -iY$. Os operadores de Pauli têm traço nulo e $\text{Tr} I = 2$. Da mesma forma, $b = \langle Y \rangle$ e $c = \langle Z \rangle$. No experimento, os parâmetros são determinados fazendo a média de várias medidas de um observável quântico. Por exemplo,

uma medida de X tem dois resultados possíveis, $+1$ ou -1 . A melhor estimativa de $a = \langle X \rangle$ é a média dos valores obtidos nas medidas de X . Após cada medida, o estado inicial é projetado num auto-estado do observável, e precisamos preparar uma nova cópia de ρ para a próxima medida. Com m cópias de ρ , podemos estimar a média $\langle X \rangle$ com incerteza $\Delta X/\sqrt{m}$, onde $\Delta X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$.

Não é difícil se convencer que o conjunto $\{I, X, Y, Z\} \equiv \{\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\} \equiv B$ forma uma base para matrizes densidade de um q-bit. Esta base é ortonormal, no sentido que $\text{Tr}(\frac{1}{2}\sigma_k\sigma_l) = \delta_{kl}$ (que resume as propriedades usadas para calcular $\langle X \rangle$ na Eq.2.96). Podemos estender a base B para descrever estados de múltiplos q-bits. Por exemplo, $B \otimes B$ descreve o espaço de estados de dois q-bits, com operador densidade

$$\rho = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 c_{kl} \sigma_k \otimes \sigma_l, \quad (2.97)$$

onde os parâmetros c_{kl} são determinados pelas medidas de $\langle \sigma_k \otimes \sigma_l \rangle = c_{kl}$.

Em experimentos de RMN, as médias são obtidas diretamente pela área do espectro, multiplicada por um fator de ganho eletrônico \mathcal{S} , que depende apenas da frequência do sinal. O fator \mathcal{S} aparece devido à amplificação, processamento e conversão do sinal eletrônico. O que se mede, de fato, são os valores $M_x \equiv \mathcal{S}\langle X \rangle$, $M_y \equiv \mathcal{S}\langle Y \rangle$ e $M_z \equiv \mathcal{S}\langle Z \rangle$. Com estes valores, podemos reconstruir a matriz de desvio $\Delta\rho$ a menos de um fator arbitrário [55]. Para reconstruir a matriz total ρ , precisamos determinar o fator \mathcal{S} medindo o operador identidade, $M_I = \mathcal{S}\langle I \rangle = \mathcal{S}$. Assim, $a = M_x/\mathcal{S}$, $b = M_y/\mathcal{S}$ e $c = M_z/\mathcal{S}$. Porém, o operador identidade não pode ser medido com RMN, pois não produz nenhum sinal detectável. Precisamos de uma informação adicional como, por exemplo, a pureza da matriz densidade. Supondo que o estado é puro, então os parâmetros satisfazem

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1 \quad \therefore \quad M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = \mathcal{S}^2. \quad (2.98)$$

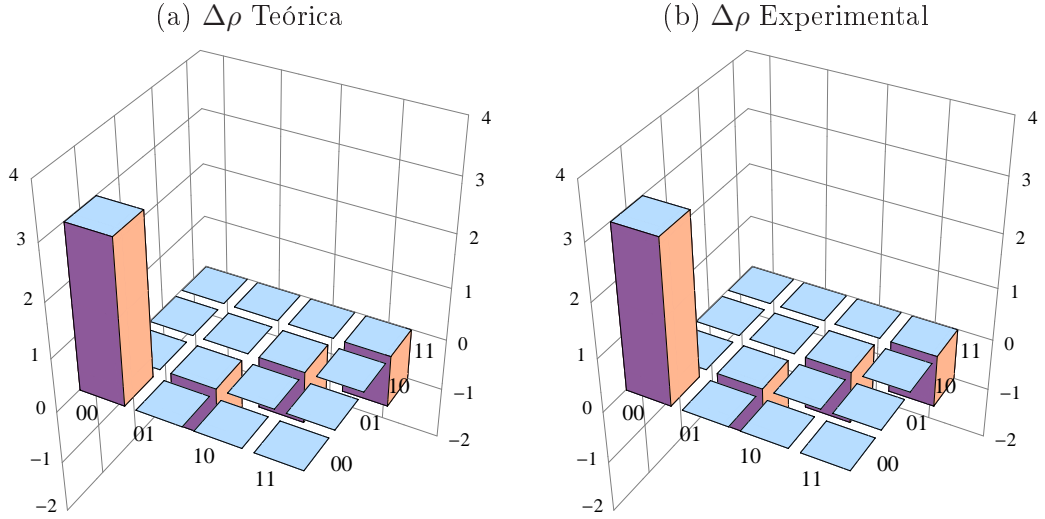


Figura 2.14: Gráfico de barras das matrizes de desvio (a) teórica e (b) experimental (parte real), para o PPS $|00\rangle$. A matriz experimental foi reconstruída usando QST. Cada barra representa um elemento da matriz de desvio. Os eixos horizontais determinam a linha e coluna da matriz, e o eixo vertical corresponde à amplitude relativa do elemento. Por exemplo, a barra da linha 00 e coluna 01, representa a amplitude relativa do estado $|00\rangle\langle 01|$. A escala vertical dos gráficos é arbitrária, o que não influencia a qualidade do estado quântico.

Para comparar uma matriz obtida no experimento com a matriz prevista teoricamente, é útil visualizá-las em gráficos de barras em 3D. Na literatura de RMN, é comum encontrarmos comparações com matrizes de desvio, ao invés de matrizes totais, pois o fator S não é necessário para reconstruir a matriz de desvio. A escala vertical do gráfico é arbitrária, mas isto não influencia a qualidade do estado quântico. Por exemplo, as matrizes de desvio teórica e experimental, para o PPS $|00\rangle$ (Eq.2.84) estão representadas na Fig.2.14.

2.8 Critério de fidelidade

Para comparar dois estados quânticos ρ_0 e ρ_1 , é comum encontrar na literatura, a fidelidade de Uhlmann ([39] Sec.9.2.2),

$$F_1(\rho_0, \rho_1) = \text{Tr} \sqrt{\rho_0^{1/2} \rho_1 \rho_0^{1/2}}. \quad (2.99)$$

Para facilitar o cálculo numérico e analítico da fidelidade, Wang *et al.* [56] propuseram outra medida de fidelidade, dada por

$$F_2(\rho_0, \rho_1) = \frac{|\text{Tr}(\rho_0\rho_1)|}{\sqrt{\text{Tr}(\rho_0^2)\text{Tr}(\rho_1^2)}}. \quad (2.100)$$

Em geral, para verificar a qualidade dos estados quânticos produzidos no experimento, precisamos comparar uma matriz densidade ρ_e obtida no experimento por tomografia (QST), com a matriz calculada teoricamente ρ_t . Em RMN, é conveniente expressar as matrizes densidade na forma

$$\rho_e = \frac{1}{d}(I + \alpha\eta\Delta\rho_e), \quad (2.101)$$

$$\rho_t = \frac{1}{d}(I + \alpha\Delta\rho_t), \quad (2.102)$$

onde d é a dimensão do espaço de Hilbert, $\Delta\rho_e$ e $\Delta\rho_t$ são as matrizes de desvio, α é uma constante que engloba parâmetros físicos do sistema, e a constante η foi inserida para ajustar a amplitude da matriz $\Delta\rho_e$, pois uma QST consegue reconstruir a matriz de desvio a menos de uma constante (ver Seq.2.7). Geralmente, a constante α é absorvida pela matriz de desvio (como na Seq.2.6) mas aqui, deixamos à parte para mostrar que a medida de fidelidade F_2 não é adequada para nossos experimentos.

Usando as Eqs.2.101 e 2.102, podemos calcular

$$\text{Tr}(\rho_e\rho_t) = \frac{1}{d^2}\text{Tr}(I + \alpha\Delta\rho_t + \alpha\eta\Delta\rho_e + \alpha^2\eta\Delta\rho_e\Delta\rho_t) = \frac{d + \alpha^2\eta T_2}{d^2}, \quad (2.103)$$

$$\text{Tr}(\rho_e^2) = \frac{1}{d^2}\text{Tr}(I + 2\alpha\eta\Delta\rho_e + \alpha^2\eta^2\Delta\rho_e^2) = \frac{d + \alpha^2\eta^2 T_e}{d^2}, \quad (2.104)$$

$$\text{Tr}(\rho_t^2) = \frac{1}{d^2}\text{Tr}(I + 2\alpha\Delta\rho_t + \alpha^2\Delta\rho_t^2) = \frac{d + \alpha^2 T_t}{d^2}, \quad (2.105)$$

onde definimos $T_2 \equiv \text{Tr}(\Delta\rho_e\Delta\rho_t)$, $T_e \equiv \text{Tr}(\Delta\rho_e^2)$ e $T_t \equiv \text{Tr}(\Delta\rho_t^2)$. Substituindo na Eq.2.100, obtemos a fidelidade entre os estados teórico e experimental,

$$F_2(\rho_e, \rho_t) = \frac{d + \alpha^2\eta T_2}{\sqrt{(d + \alpha^2\eta^2 T_e)(d + \alpha^2 T_t)}}. \quad (2.106)$$

Para experimentos típicos de RMN, $\alpha \sim \mathcal{O}(10^{-5})$, que nos permite expandir F_2 em torno de $\alpha = 0$,

$$F_2 \simeq 1 - \frac{\alpha^2}{d} (T_t - 2\eta T_2 + \eta^2 T_e). \quad (2.107)$$

Nesta aproximação, temos $\alpha^2 \sim \mathcal{O}(10^{-10})$ enquanto $T_t \sim \eta T_2 \sim \eta^2 T_e \sim \mathcal{O}(10)$. Assim, obtemos $F_2 \simeq 1$ para estados térmicos à temperatura ambiente. Por isso, a fidelidade de Wang *et al.* (Eq.2.100) não é uma medida conveniente para a qualidade de estados pseudo-puros com uma parte em equilíbrio térmico.

Alternativamente, podemos construir um critério baseado em uma medida de distância relativa r , definida por

$$r^2 \equiv \frac{\text{Tr}(\rho_t - \rho_e)^2}{\text{Tr}(\rho_t - I/d)^2} \quad (2.108)$$

para $\rho_t \neq I/d$. r mede a distância entre os estados experimental e teórico, relativo à distância entre os estados teórico e de mistura máxima (I/d). Se o estado tomografado for igual ao esperado teoricamente ($\rho_e = \rho_t$), então $r = 0$. Se o estado tomografado for uma mistura máxima ($\rho_e = I/d$), então $r = 1$. A medida r não constitui uma métrica no espaço de operadores densidade, pois não é uma função simétrica de suas entradas: $r(\rho_0, \rho_1) \neq r(\rho_1, \rho_0)$. Podemos expressar r^2 em termos das matrizes de desvio. Usando as Eqs.2.101 e 2.102, o numerador da Eq.2.108 fica

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_t - \rho_e)^2 &= \text{Tr} \left(\frac{I + \alpha \Delta \rho_t}{d} - \frac{I + \alpha \eta \Delta \rho_e}{d} \right)^2 \\ &= \text{Tr} \frac{\alpha^2}{d^2} (\Delta \rho_t - \eta \Delta \rho_e)^2 \\ &= \text{Tr} \frac{\alpha^2}{d^2} (\Delta \rho_t^2 - \eta \Delta \rho_t \Delta \rho_e - \eta \Delta \rho_e \Delta \rho_t + \eta^2 \Delta \rho_e^2) \\ &= \frac{\alpha^2}{d^2} (T_t - 2\eta T_2 + \eta^2 T_e), \end{aligned} \quad (2.109)$$

enquanto o denominador fica

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr} \left(\rho_t - \frac{I}{d} \right)^2 &= \mathrm{Tr} \left(\frac{I + \alpha \Delta \rho_t}{d} - \frac{I}{d} \right)^2 \\
&= \mathrm{Tr} \frac{\alpha^2}{d^2} (\Delta \rho_t)^2 \\
&= \frac{\alpha^2}{d^2} T_t.
\end{aligned} \tag{2.110}$$

Assim, o quadrado da distância relativa fica

$$r^2 = \frac{\eta^2 T_e - 2\eta T_2}{T_t} + 1. \tag{2.111}$$

Para dois estados puros ρ_0 e ρ_1 , podemos relacionar a fidelidade de Uhlmann F_1 com a distância de traço $D(\rho_0, \rho_1) \equiv \frac{1}{2} \mathrm{Tr} \sqrt{(\rho_0 - \rho_1)^\dagger (\rho_0 - \rho_1)}$, através da equação

$$F_1^2 + D^2 = 1, \tag{2.112}$$

([39] Sec.9.2.3). Por analogia com esta equação, escrevemos a relação entre fidelidade f e distância r como $f^2 + r^2 = 1$. Assim, a fidelidade f pode ser escrita como

$$f = \sqrt{1 - r^2} = \sqrt{\frac{-\eta^2 T_e + 2\eta T_2}{T_t}}. \tag{2.113}$$

Em geral, escolhemos o valor de η que maximiza a fidelidade, de forma a aproximar a matriz experimental da matriz teórica. O valor de η que maximiza a fidelidade é encontrado pela derivada

$$\left. \frac{df^2}{d\eta} \right|_{\eta=\eta^*} = \frac{-2\eta^* T_e + 2T_2}{T_t} = 0, \tag{2.114}$$

que fornece $\eta^* = T_2/T_e$, exceto para o estado de mistura máxima, com $\Delta \rho_e = 0$. Substituindo na Eq.2.113, obtemos a fidelidade máxima $f^* = |T_2|/\sqrt{T_e T_t}$. Em termos das matrizes de desvio,

$$f^*(\Delta \rho_e, \Delta \rho_t) = \frac{|\mathrm{Tr}(\Delta \rho_e \Delta \rho_t)|}{\sqrt{\mathrm{Tr}(\Delta \rho_e^2) \mathrm{Tr}(\Delta \rho_t^2)}}. \tag{2.115}$$

Note que f^* é igual a medida F_2 com os operadores densidade substituídos por seus respectivos desvios. Uma vantagem de usar a medida f^* , é que as matrizes de desvio podem ser multiplicadas por um fator arbitrário sem alterar a fidelidade. Assim, as matrizes de desvio obtidas por tomografia, com um fator arbitrário η , podem ser usadas diretamente na função f^* .

Por fim, é fácil mostrar que f^* está limitada entre 0 (mínima qualidade) e 1 (máxima qualidade). Olhando a imagem da função f na Eq.2.113, percebemos que ela tem um limite superior de 1. Como f deve ser real, seu domínio está restrito aos valores de r tais que $r^2 - 1 \geq 0$, ou $\eta \leq 2T_2/T_e$, que é sempre verdade para $\eta = \eta^*$. Portanto, $0 \leq f^* \leq 1$.

2.9 Circuito de espalhamento

O circuito de espalhamento pode ser utilizado para conhecer a propriedade de um sistema ρ (de um ou mais q-bits) sem fazer uma medida direta sobre o mesmo. O nome vem da semelhança com a colisão entre duas partículas, onde podemos calcular a variação de momento de uma partícula conhecendo a variação de momento da outra. No circuito de espalhamento, fazemos o sistema ρ interagir com um q-bit auxiliar de maneira específica (Fig.2.15). O q-bit auxiliar é chamado de *q-bit sonda*, porque vai sondar (ou investigar) os *q-bits sistema*. Ao final do circuito, os observáveis medidos no q-bit sonda fornecem informações sobre o sistema.

Vamos calcular, passo a passo, qual será o resultado da medida do q-bit sonda. O q-bit sonda começa no estado puro $|0\rangle\langle 0|$ enquanto o(s) q-bit(s) sistema começam no estado ρ . Para facilitar, vamos utilizar uma notação compacta onde apenas o q-bit sonda (no subespaço da esquerda) é escrito na notação matricial. O estado inicial da sonda com o sistema é dado por

$$\psi_0 = |0\rangle\langle 0| \otimes \rho \doteq \begin{bmatrix} \rho & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.116)$$

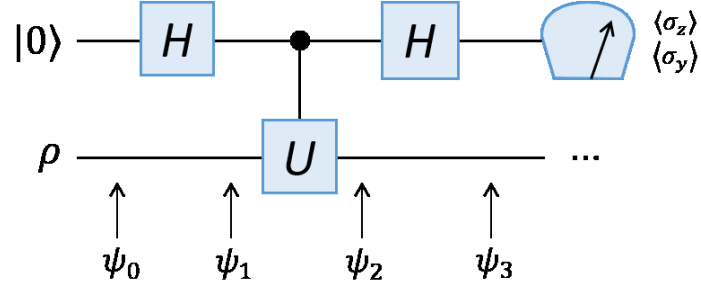


Figura 2.15: O circuito de espalhamento. O q-bit sonda começa no estado puro $|0\rangle$. A porta Hadamard coloca-o na superposição coerente $|0\rangle + |1\rangle$. Em seguida, o unitário U é aplicado ao sistema somente se o q-bit sonda estiver no estado $|1\rangle$ (operação controlada). A última porta Hadamard prepara o q-bit sonda para a medida. A informação sobre ρ é lida no q-bit sonda usando os operadores de Pauli. Os três pontos à direita indicam que o estado do sistema, em geral, não pode ser reaproveitado.

Após a primeira porta Hadamard, obtemos

$$\psi_1 = (H \otimes I) \psi_0 (H \otimes I)^\dagger \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} I & I \\ I & -I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & I \\ I & -I \end{bmatrix} \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho & \rho \\ \rho & \rho \end{bmatrix}. \quad (2.117)$$

O próximo passo é aplicar um porta controlada $\text{Ctr } U$, onde o unitário U é aplicado ao sistema somente se o q-bit sonda estiver no estado $|1\rangle$:

$$\psi_2 = (\text{Ctr } U) \psi_1 (\text{Ctr } U)^\dagger \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & U \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho & \rho \\ \rho & \rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & U^\dagger \end{bmatrix} \doteq \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho & \rho U^\dagger \\ U \rho & U \rho U^\dagger \end{bmatrix}. \quad (2.118)$$

Após a última porta Hadamard, o estado final será

$$\begin{aligned} \psi_3 &= (H \otimes I) \psi_2 (H \otimes I)^\dagger \\ &\doteq \frac{1}{4} \begin{bmatrix} I & I \\ I & -I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho & \rho U^\dagger \\ U \rho & U \rho U^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & I \\ I & -I \end{bmatrix} \\ &\doteq \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \rho + U \rho U^\dagger + (U \rho + \rho U^\dagger) & \rho - U \rho U^\dagger + (U \rho - \rho U^\dagger) \\ \rho - U \rho U^\dagger - (U \rho - \rho U^\dagger) & \rho + U \rho U^\dagger - (U \rho + \rho U^\dagger) \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.119)$$

Ao final do circuito de espalhamento, medimos apenas o q-bit sonda para obter informação sobre o sistema. Aplicando o traço parcial sobre o sistema (segundo subespaço), obtemos

o estado reduzido do q-bit sonda,

$$\rho_s = \text{Tr}_2(\psi_3) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \text{Re} [\text{Tr} (U\rho)] & i \text{Im} [\text{Tr} (U\rho)] \\ -i \text{Im} [\text{Tr} (U\rho)] & 1 - \text{Re} [\text{Tr} (U\rho)] \end{bmatrix}, \quad (2.120)$$

onde usamos a propriedade cíclica do traço e $\text{Tr} (U\rho)^* = \text{Tr} (\rho U^\dagger)$, para simplificar a expressão. Finalmente, no q-bit sonda, medimos os observáveis correspondentes aos operadores de Pauli para spin 1/2. Seus valores esperados são

$$\langle \sigma_x \rangle = \langle 0|\rho_s|1 \rangle + \langle 1|\rho_s|0 \rangle = 0, \quad (2.121)$$

$$\langle \sigma_y \rangle = i \langle 0|\rho_s|1 \rangle - i \langle 1|\rho_s|0 \rangle = -\text{Im} [\text{Tr} (U\rho)], \quad (2.122)$$

$$\langle \sigma_z \rangle = \langle 0|\rho_s|0 \rangle - \langle 1|\rho_s|1 \rangle = \text{Re} [\text{Tr} (U\rho)]. \quad (2.123)$$

Assim, podemos usar este circuito para medir o valor esperado de U no sistema ρ . Um conjunto adequado de operadores U pode ser utilizado para determinar completamente o estado ρ . Este procedimento equivale a uma tomografia de estado quântico (QST) [57, 58]. O procedimento inverso, onde o operador U é obtido através de um conjunto adequado de estados ρ , é chamado de tomografia de processo quântico [59]. Entre vários exemplos de uso do circuito de espalhamento, também podemos citar a violação do realismo macroscópico através da inequação de Legget-Garg [60], medida de funções de correlação em problemas de muitos corpos (Fano-Anderson) [61], determinação de funções de Wigner discretas [57] e a reconstrução experimental da distribuição de trabalho [62].

Em ótica quântica, o circuito de espalhamento é implementado usando um interferômetro de Mach-Zehnder, como mostra o esquema da Fig.2.16. São usados dois graus de liberdade dos fótons, espacial e de polarização. O q-bit auxiliar representa o caminho dos fótons ($|0\rangle$ para o caminho a e $|1\rangle$ para o caminho b). O segundo q-bit representa a polarização do fóton ($|0\rangle$ para H e $|1\rangle$ para V). O divisor de feixe implementa uma porta Hadamard, colocando o fóton de entrada em uma superposição de dois caminhos. Quando ele passa pelo caminho a , as placas de meia onda ($\lambda/2$) e quarto de onda ($\lambda/4$) modificam a polarização e fase do fóton, análogo à porta controlada $\text{Ctr} U$. Um segundo divisor de

feixe faz a interferência entre os dois caminhos e informação sobre o fóton pode ser obtida combinando as correntes geradas nos dois detectores. Pensando nisto, percebemos que implementar uma versão do experimento de Wheeler com um divisor de feixes em superposição quântica, para testar o princípio de complementaridade de Bohr, é mais simples com RMN [63, 64] (mas neste caso, o segundo q-bit representa a presença do segundo divisor de feixe).

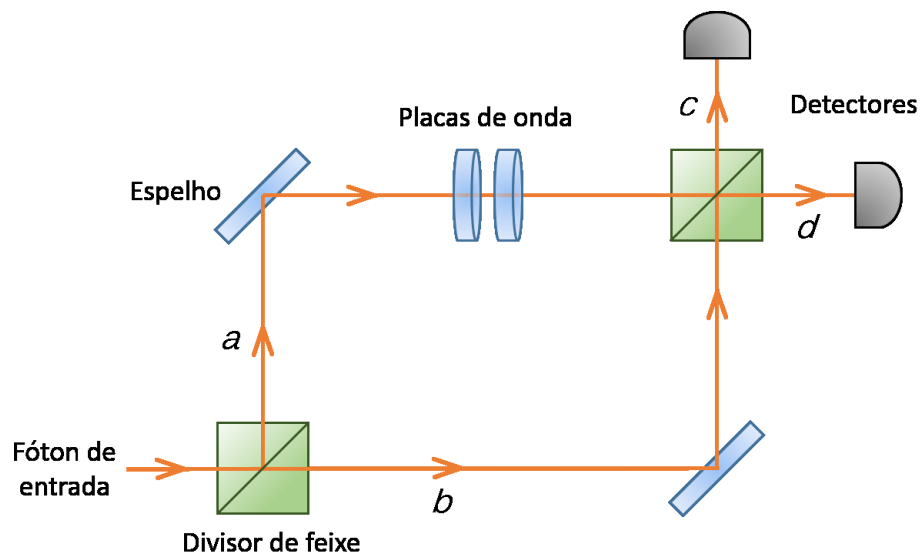


Figura 2.16: Interferômetro de Mach-Zehnder. Um único fóton entra pela esquerda, no primeiro divisor de feixes (DF), onde é redirecionado para os caminhos a ou b com 50% de probabilidade. O fóton do caminho a passa por placas de onda que modificam seu estado. Mais especificamente, uma *placa de meia onda* ($\lambda/2$) altera a amplitude relativa entre as polarizações H e V; e uma *placa de quarto de onda* ($\lambda/4$) adiciona uma fase ϕ . Os fótons são recombinados no segundo DF e saem pelos caminhos c e d , com probabilidades $\cos^2(\phi/2)$ e $\sin^2(\phi/2)$, respectivamente.

2.10 Termômetro quântico

O circuito de espalhamento quântico (Seç.2.9) pode ser usado para medir a temperatura de um sistema quântico de dois níveis em equilíbrio térmico. Neste caso, o q-bit sonda atua como um termômetro quântico. Supondo que o sistema encontra-se num estado de equilíbrio térmico no *ensemble* de Boltzmann-Gibbs, temos

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-\mathcal{H}}{k_B T}\right), \quad (2.124)$$

onde \mathcal{Z} é a função de partição, \mathcal{H} é a hamiltoniana, k_B é o fator de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Muitos sistemas podem ser descritos ou aproximados por um sistema de dois níveis com hamiltoniana $\mathcal{H} = -\epsilon\sigma_z/2$, onde ϵ é a diferença entre os níveis de energia. Como a diferença de população está associada com temperatura, escolhemos $U = \sigma_z$ (que comuta com a hamiltoniana). A medida de população também foi considerada ideal nas Refs.[24, 27, 28]. De acordo com a Eq.2.123, a medida realizada usando o circuito de espalhamento resulta em

$$m_z = \langle \sigma_z \rangle = \tanh\left(\frac{\epsilon}{2k_B T}\right). \quad (2.125)$$

Para RMN de líquidos em temperaturas ambientes, $\epsilon \ll k_B T$, e podemos fazer uma aproximação que recupera a Lei de Curie,

$$m_z \propto \frac{1}{T}. \quad (2.126)$$

Assim, medindo m_z e usando esta relação, podemos encontrar a temperatura de um sistema de dois níveis. Desta forma, um circuito de espalhamento pode ser usado como um termômetro quântico.

Capítulo 3

Resultados

Os resultados obtidos com o termômetro quântico (TQ) são apresentados neste Capítulo. Nosso principal resultado é a medida de temperatura, que comprova o funcionamento do TQ. Ao introduzir relaxação no circuito, provamos que o termômetro funciona devido ao estado de superposição quântica do q-bit sonda, e que a qualidade da medida deteriora quando o estado decai num estado mistura. Na Seq.3.4, apresentamos um experimento em que parte da magnetização do spin sistema é retirada para simular temperaturas diferentes da temperatura do banho. Na Seq.3.5, fizemos uma análise dos erros experimentais que influenciam a medida de temperatura.

3.1 Procedimento experimental

Vamos descrever cada passo para implementar o TQ com RMN. Para realizar o experimento, nós usamos um espectrômetro Varian de 500 MHz. Os q-bits são spins nucleares do carbono (^{13}C) e hidrogênio (^1H) de moléculas de clorofórmio de uma amostra líquida. A amostra foi preparada com 50 mg de clorofórmio enriquecido à 99,9%, diluídos em 0,7 ml de acetona deuterada. Cada molécula de clorofórmio pode ser vista como um sistema independente de dois q-bits. O spin do carbono foi usado como q-bit sonda, enquanto o spin do hidrogênio foi usado como spin do sistema cuja temperatura queremos medir. A constante de acoplamento carbono-hidrogênio é $J = 215,1$ Hz, e as frequências de Larmor são $\omega_H/2\pi = 500$ MHz e $\omega_C/2\pi = 125$ MHz. Em 25°C, os tempos de relaxação longi-

tudinal são $T_1^H = 2,5$ s e $T_1^C = 7,0$ s; e os de relaxação transversal são $T_2^H = 0,31$ s e $T_2^C = 0,12$ s. A seguir, descreveremos cada etapa do TQ, que são: a preparação do PPS, a sequência de pulsos do TQ e sua calibração para obter o fator de ganho.

3.1.1 Preparação do estado pseudo-puro

Antes de iniciar qualquer computação no espectrômetro, esperamos tempo suficiente para que a amostra chegue ao equilíbrio térmico. A hamiltoniana para os spins nucleares do carbono e hidrogênio, na molécula de clorofórmio enriquecido, pode ser escrita como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_J, \quad (3.1)$$

onde \mathcal{H}_B representa a energia de interação dos spins com o campo estático, na direção z , e \mathcal{H}_J representa a energia de acoplamento J . As duas partes podem ser escritas como:

$$\mathcal{H}_B = -\hbar\omega_H \frac{\sigma_z^H}{2} - \hbar\omega_C \frac{\sigma_z^C}{2}, \quad (3.2)$$

$$\mathcal{H}_J = -\hbar 2\pi J \frac{\sigma_z^H \sigma_z^C}{4}, \quad (3.3)$$

onde $\sigma_z^H \equiv \sigma_z \otimes I_2$, $\sigma_z^C \equiv I_2 \otimes \sigma_z$, e I_2 é a matriz identidade 2x2. Para tratar o estado de equilíbrio, podemos desprezar a energia de acoplamento, pois $2\pi J \ll \omega_H, \omega_C$. Também supomos que outras energias, como a cinética, não afetam substancialmente o estado nuclear. Assim, o estado de equilíbrio térmico, no *ensemble* de Boltzmann-Gibbs, é dado por

$$\rho_0 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \simeq \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(\alpha_H \sigma_z^H + \alpha_C \sigma_z^C), \quad (3.4)$$

onde $\alpha_k \equiv \hbar\omega_k/2k_B T$ ($k = H, C$). Para temperaturas próximas da ambiente, temos $\alpha_H, \alpha_C \sim \mathcal{O}(10^{-5})$, sugerindo que o estado de equilíbrio é muito próximo da identidade. Por isso, podemos expandir a exponencial em série, até primeira ordem em α_k ,

$$\rho_0 \simeq \frac{1}{\mathcal{Z}} (I + \alpha_H \sigma_z^H + \alpha_C \sigma_z^C). \quad (3.5)$$

Como $\text{Tr } \rho_0 = 1$, o fator de normalização deve ser $\mathcal{Z} \simeq 4$. Nesta aproximação, os momentos magnéticos do hidrogênio e carbono são α_H e α_C , respectivamente. Podemos definir matriz de desvio $\Delta\rho_0 \equiv \alpha_H\sigma_z^H + \alpha_C\sigma_z^C$, para escrever o estado de equilíbrio na forma

$$\rho_0 = \frac{1}{4} (I + \Delta\rho_0). \quad (3.6)$$

Note que $\omega_H = 4\omega_C$, portanto $\alpha_H = 4\alpha_C$. Assim, também podemos escrever o estado de equilíbrio como uma matriz diagonal (como demonstrado na Seç.2.6),

$$\Delta\rho_0 = \alpha_C \begin{bmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

No entanto, deixamos os parâmetros α_H e α_C separados para entender como a magnetização do hidrogênio ($\propto \alpha_H$) é modificada durante a preparação do PPS.

Para preparar o PPS, utilizamos a seguinte sequência de operações:

$$R_y^C \rightarrow Gz \rightarrow \text{Ctr } R_y^H \rightarrow Gz, \quad (3.8)$$

onde R_y^C significa uma rotação do spin do carbono de 90° em torno do eixo y , Gz indica a aplicação de um gradiente de campo na direção z (para anular os termos não-diagonais da matriz densidade) e Ctr indica uma porta controlada (usando o carbono como controle). Como se trata de um sistema pequeno, podemos calcular o que acontece com a matriz de desvio em cada passo da sequência. Os dois primeiros passos são:

$$\Delta\rho_0 \xrightarrow{R_y^C} \alpha_H\sigma_z^H + \alpha_C\sigma_x^C \quad (3.9)$$

$$\xrightarrow{Gz} \alpha_H\sigma_z^H \quad (3.10)$$

Estes passos servem para eliminar toda a magnetização do q-bit sonda (carbono), de modo que a magnetização medida tenha origem somente no q-bit sistema (hidrogênio). Os dois

passos seguintes colocam o q-bit sonda num estado puro $|0\rangle\langle 0|$.

$$\xrightarrow{\text{Ctr } R_y^H} \alpha_H (\sigma_z \otimes |0\rangle\langle 0| + \sigma_x \otimes |1\rangle\langle 1|) \quad (3.11)$$

$$\xrightarrow{G_z} \alpha_H \sigma_z \otimes |0\rangle\langle 0| \equiv \Delta\rho_1. \quad (3.12)$$

Assim, obtemos a matriz de desvio do PPS

$$\Delta\rho_1 = \left(\frac{\hbar\omega_H}{2k_B T} \right) \sigma_z \otimes |0\rangle\langle 0|, \quad (3.13)$$

que é um estado térmico no hidrogênio e pseudo-puro no carbono. Como efeito colateral, esta sequência divide o momento magnético do hidrogênio pela metade. Isto é, dado o estado total $\rho_1 = (I + \Delta\rho_1)/4$, o momento magnético é dado por

$$\text{Tr}(\sigma_z^H \rho_1) = \frac{1}{4} \text{Tr}(\sigma_z^H I) + \frac{\alpha_H}{4} \text{Tr}[(\sigma_z \sigma_z) \otimes (I|0\rangle\langle 0|)] = \frac{\alpha_H}{4} 2 = \frac{\alpha_H}{2}, \quad (3.14)$$

que é metade do momento inicial (α_H). Então a temperatura do hidrogênio é multiplicada por um fator 2, que aparece na medida de temperatura com o TQ. Para medir a temperatura original, devemos assumir que a magnetização medida é metade da magnetização original ($M_z \rightarrow M_z/2$). A Fig.3.1 apresenta a sequência de pulsos para preparar o PPS (Eq.3.8), lembrando que a rotação controlada $\text{Ctr } R_y^H$ vem da Eq.2.72.

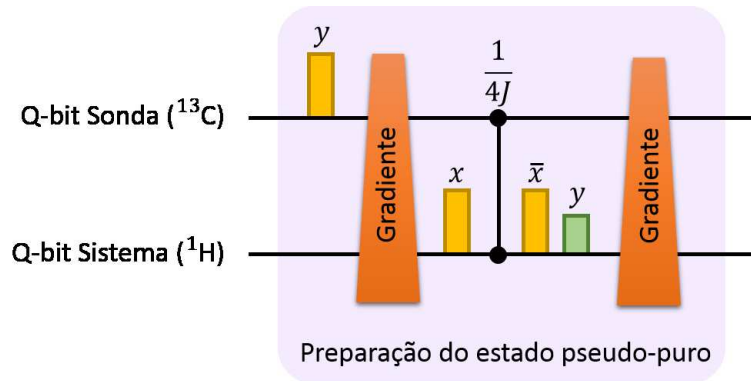


Figura 3.1: Sequência de pulsos para preparar o PPS. As barrinhas amarelas representam pulsos de $\pi/2$. A barrinha verde (menor) representa um pulso de $\pi/4$. A direção dos pulsos é dada pela letra acima. As caixas laranjas representam gradientes de campo na direção z . A linha vertical que une os dois q-bits indica uma evolução livre de duração $1/4J$.

3.1.2 Sequência do termômetro quântico

Agora, vamos verificar o que acontece com o estado preparado ao passar pelo circuito do TQ. Neste momento, é melhor usar a notação matricial, lembrando que o primeiro subespaço representa o spin do hidrogênio e o segundo representa o spin do carbono. A matriz de desvio para o PPS (Eq.3.13) é dada por

$$\Delta\rho_1 = \alpha_H \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

A sequência de operações do TQ consiste em aplicar uma Hadamard no q-bit sonda, uma porta Ctr Z (usando o q-bit sonda como controle) e outra Hadamard no q-bit sonda. A matriz de desvio final será

$$\Delta\rho_1 \xrightarrow{I \otimes H} \frac{\alpha_H}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

$$\xrightarrow{\text{Ctr } Z} \frac{\alpha_H}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$\xrightarrow{I \otimes H} \frac{\alpha_H}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \equiv \Delta\rho_2. \quad (3.18)$$

Na notação de operadores, o estado final é escrito como

$$\Delta\rho_2 = \frac{\alpha_H}{2} (\sigma_z^H + \sigma_z^C). \quad (3.19)$$

Assim, a magnetização medida no q-bit sonda (carbono) será proporcional a

$$\text{Tr}(\sigma_z^C \rho_2) = \frac{1}{4} \text{Tr}(\sigma_z^C \Delta\rho_2) = \frac{\alpha_H}{2}, \quad (3.20)$$

que é metade da magnetização inicial do spin sistema (hidrogênio), como esperado, devido à preparação do PPS.

Para implementar o TQ com RMN, contruímos a sequência de pulsos usando as portas pseudo-Hadamard (Eq.2.59) e de fase controlada (Eq.2.69). A sequência de pulsos pode ser simplificada:

$$\begin{aligned} h_2^\dagger (\text{Ctr } Z) h_2 &= R_y^2\left(\frac{\pi}{2}\right) \left[R_z^2\left(\frac{\pi}{2}\right) \underbrace{R_z^1\left(\frac{\pi}{2}\right)}_{\text{omitida}} U_L(\pi) \right] R_y^2\left(-\frac{\pi}{2}\right) \\ &= R_y^2\left(\frac{\pi}{2}\right) R_y^2\left(-\frac{\pi}{2}\right) R_x^2\left(\frac{\pi}{2}\right) R_y^2\left(\frac{\pi}{2}\right) U_L\left(\frac{1}{2J}\right) R_y^2\left(-\frac{\pi}{2}\right) \\ &= R_x^2\left(\frac{\pi}{2}\right) R_y^2\left(\frac{\pi}{2}\right) U_L\left(\frac{1}{2J}\right) R_y^2\left(-\frac{\pi}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se aos q-bits sistema e sonda, respectivamente. A rotação omitida, sobre o q-bit sistema, não interfere nas medidas sobre o q-bit sonda. A sequência de pulsos reduzida é mostrada na Fig.3.2.

3.1.3 Calibração do termômetro quântico

Assim como termômetros comuns, o termômetro quântico precisa ser calibrado. Para fazer isto, precisamos determinar o *fator de ganho* do espectrômetro. Em RMN, a magnetização é proporcional à área do espectro, como foi mostrado na Seç.2.4.4. O espectro é obtido através de um sinal eletrônico que passa por vários estágios de processamento, antes de ser digitalizado. Calculando a área do espectro, obtemos o valor M_z , que é proporcional

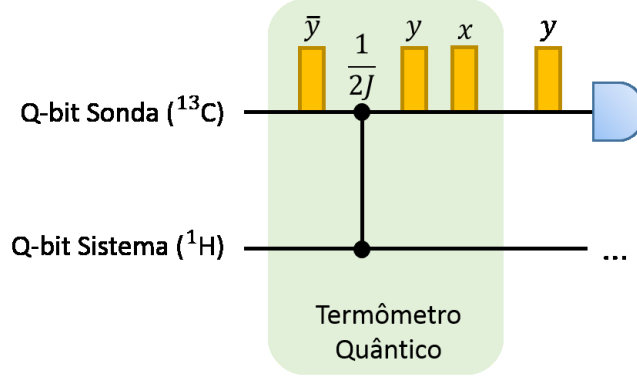


Figura 3.2: Sequência de pulsos reduzida para o TQ. As barras amarelas representam pulsos de $\pi/2$ cuja direção é dada pela letra em cima. A linha vertical que une os dois q-bits é uma evolução livre de duração $1/2J$. O último pulso antes da medida é um pulso de leitura.

à magnetização nuclear m_z através de um fator de ganho $\mathcal{S}(\omega)$,

$$M_z = \mathcal{S}(\omega) m_z. \quad (3.22)$$

O fator $\mathcal{S}(\omega)$ pode ser determinado medindo a magnetização do carbono no equilíbrio, como função do inverso da temperatura, medida por um termômetro comum. A magnetização do carbono m_z pode ser calculada usando a matriz de desvio $\Delta\rho_0$ (Eq.3.6),

$$m_z = \frac{1}{4} \text{Tr} (\sigma_z^C \Delta\rho_0) = \alpha_C = \frac{\hbar\omega_C}{2k_B T}. \quad (3.23)$$

Com esta equação, escrevemos M_z na forma

$$M_z = \mathcal{S}(\omega) m_z + \gamma = \frac{G}{T} + \gamma, \quad (3.24)$$

onde $G = \mathcal{S}(\omega) \hbar\omega_C/2k_B$. Os parâmetros G e γ podem ser determinados através de um ajuste linear, como mostrado na Fig.3.3. O parâmetro γ representa a magnetização medida logo após um pulso de leitura que, idealmente, deveria ser nula. O pequeno desvio pode ser atribuído à relaxação e inhomogeneidade do campo magnético. Para fazer o experimento de calibração, medimos a temperatura $T = T_S$ da amostra usando o termômetro embutido no espectrômetro, enquanto M_z foi calculado pela área do espectro.

Um ajuste linear com a Eq.3.24 fornece

$$G = 874(26) \text{ K}, \quad (3.25)$$

$$\gamma = -2,0(1). \quad (3.26)$$

Deixamos a magnetização medida M_z sem unidades, já que desejamos apenas relacionar seu valor numérico com a temperatura. Neste caso, a unidade de G é kelvin, para combinar as unidades da Eq.3.24.

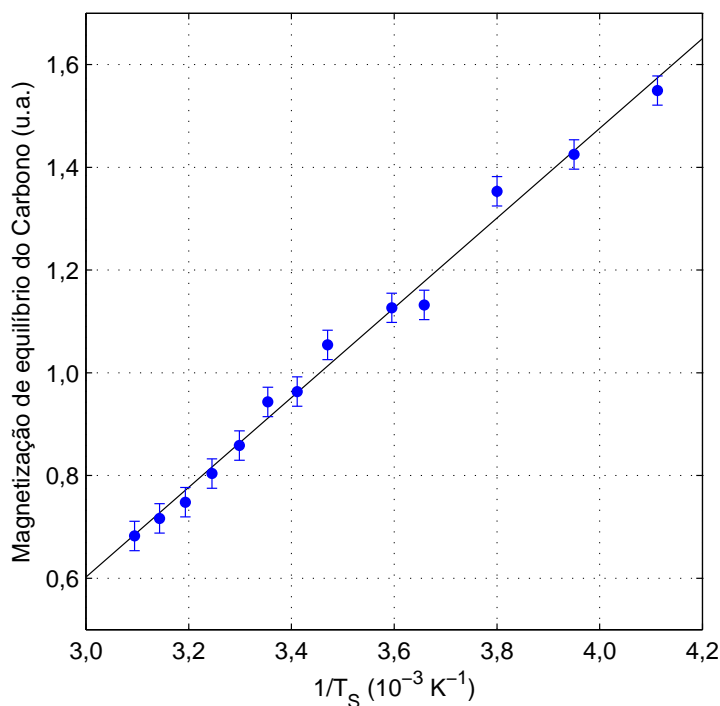


Figura 3.3: Magnetização de equilíbrio do carbono em função do inverso da temperatura da amostra ($1/T_S$). As barras de erro correspondem ao desvio padrão dos dados em relação à reta ajustada ($\pm 0,03$).

3.2 Medidas de temperatura

Após o procedimento de calibração, testamos o TQ para 13 temperaturas de amostra. Para aquecer ou esfriar a amostra, utilizamos o controlador de temperatura (CT) embutido no espectrômetro. O CT consiste no conjunto de um termômetro mais uma resistência. A resistência aquece, se necessário, o ar que passa constantemente pela amostra (Fig.3.4).

Para resfriar a amostra abaixo da temperatura ambiente, conectamos um cilindro de gás nitrogênio ao roteador pneumático. O cilindro foi regulado para manter uma pressão constante de 40 psi. Uma parte da saída do roteador pneumático serve para a sustentação do espectrômetro. Outra parte passa por uma espira de metal, em volta da qual colocamos gelo seco. Ao passar pela espira, o gás nitrogênio é resfriado e segue em direção à amostra. A amostra, por sua vez, é resfriada pelo gás nitrogênio.

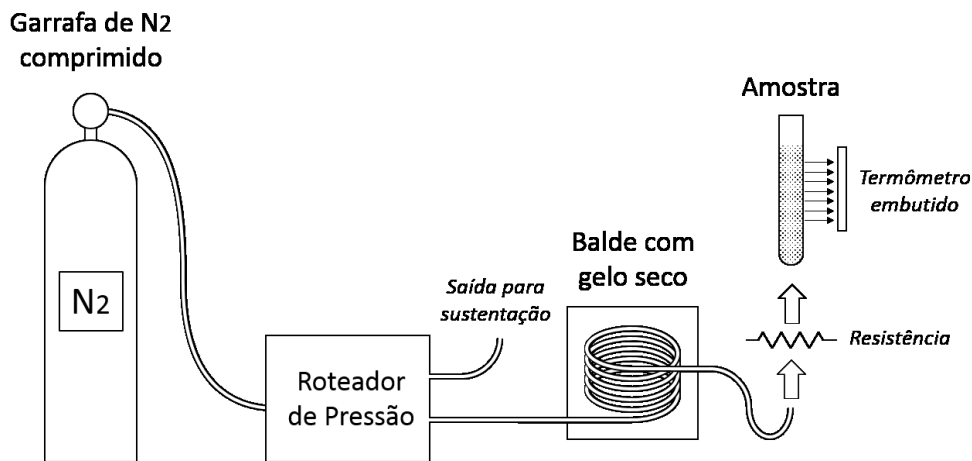


Figura 3.4: Esquema para o resfriamento da amostra.

Para cada temperatura, as sondas do hidrogênio e carbono foram sintonizadas, através de sua impedância, para obter a melhor resposta aos sinais magnéticos do hidrogênio e carbono. Os pulsos de $\pi/2$ foram calibrados no observador e desacoplador para a maioria das temperaturas (vide Seç.3.5.2, para uma avaliação do erro experimental). A baixas temperaturas ($< 20^\circ\text{C}$), devido ao tempo limitado de experimento (um cilindro de N_2 dura aproximadamente 8 horas), as durações dos pulsos de Rf foram estimadas.

Para medir temperatura com o TQ, aplicamos a sequência para preparar o PPS (Seç.3.1.1) seguida do algoritmo do TQ (Seç.3.1.2). Caso a amostra não estivesse em equilíbrio térmico, devido a uma aplicação prévia do circuito, esperávamos 80 s para voltar ao equilíbrio. A temperatura pode ser calculada invertendo a Eq.3.24, com uma modificação: substituímos M_z por $M_z/2$, pois a preparação do PPS reduz a magnetização do sistema pela metade, de modo que a magnetização esperada deve ser metade da original. Portanto,

$$T = \frac{G}{M_z/2 - \gamma}. \quad (3.27)$$

A Fig.3.5 é um gráfico da temperatura medida pelo TQ em função da temperatura medida no CT (um termômetro comum), mostrando que o algoritmo mede corretamente a temperatura. Note que as escalas horizontal e vertical têm o mesmo intervalo, de modo o comportamento esperado para os pontos é de uma reta diagonal, mostrando que as duas formas de medir temperatura são equivalentes. Um ajuste linear fornece um coeficiente angular de $0,99(3)$, confirmando esta equivalência. Ressaltamos que o TQ foi usado para medir temperaturas reais, num intervalo de 80 K (que corresponde à temperaturas de -30°C a $+50^{\circ}\text{C}$).

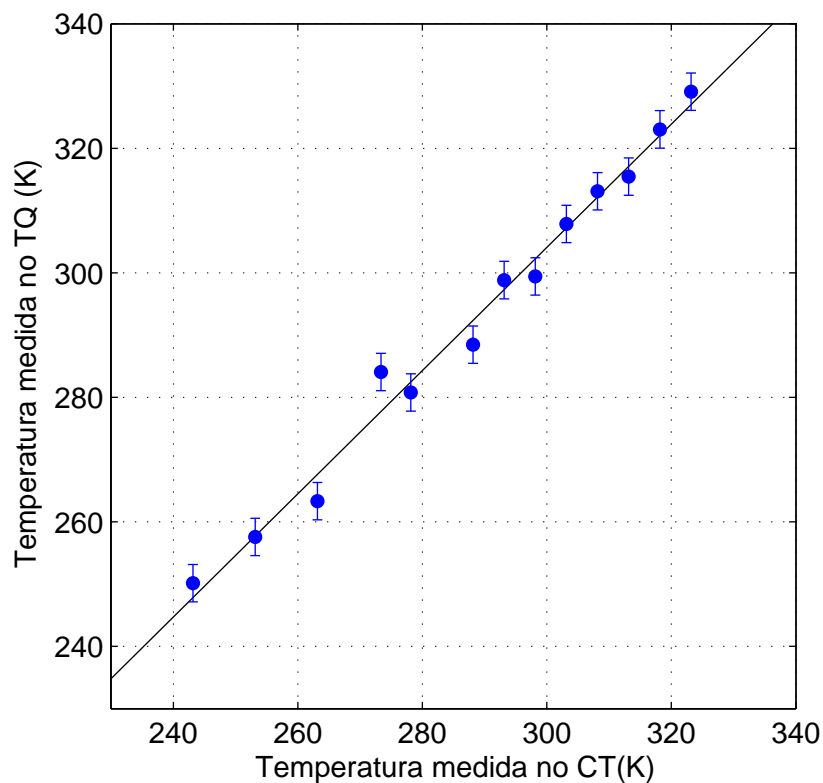


Figura 3.5: Temperatura medida pelo termômetro quântico em função da temperatura (da amostra) medida pelo CT. A linha preta é um ajuste linear com coeficiente angular de $0,99(3)$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dos dados em relação à reta ajustada (± 3 K).

Para mostrar que o TQ funciona corretamente, tomografamos o estado quântico em várias etapas do circuito. A Fig.3.6 mostra as matrizes de desvio obtidas no equilíbrio, após a preparação do PPS e ao final do circuito. Todas as matrizes têm fidelidade acima de 99,6%, em relação aos estados previstos teoricamente.

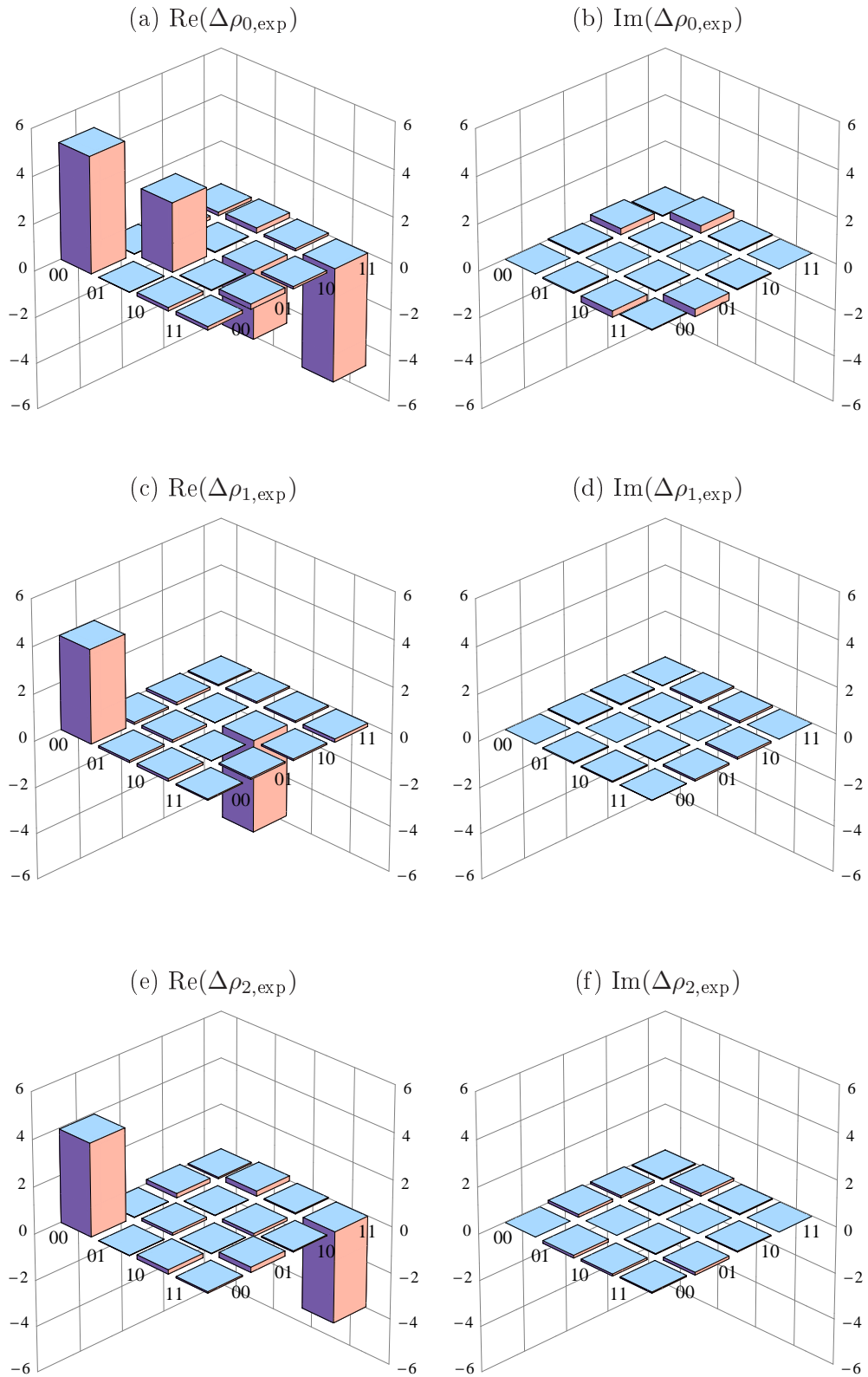


Figura 3.6: Tomografias de estado quântico em várias etapas do experimento. Matrizes de desvio para (a,b) estado de equilíbrio $\Delta\rho_{0,\text{exp}}$, (c,d) estado PPS $\Delta\rho_{1,\text{exp}}$ e (e,f) estado final $\Delta\rho_{2,\text{exp}}$. As matrizes teóricas são dadas pelas Eqs.3.7, 3.15 e 3.18, respectivamente. As matrizes teóricas não são apresentadas aqui por estarem muito próximas das matrizes experimentais.

Para tornar a comparação mais clara, podemos olhar apenas o q-bit sonda. Na temperatura de 303,2(4) K medida no CT (ou 308(3) K medida no TQ), a matriz de desvio reduzida do q-bit sonda, ao final do circuito, é dada por

$$\Delta\rho_{\text{exp}} = \begin{bmatrix} 3,84 & 0,03 + i0,08 \\ 0,03 - i0,08 & -3,84 \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Este estado deve ser comparado com a previsão teórica, dada pela Eq.2.120,

$$\Delta\rho_{\text{teo}} \propto \begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & -4 \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

A fidelidade é 99,9%, mostrando que o q-bit sonda funciona, de fato, como um termômetro.

3.3 Efeitos da relaxação sobre o termômetro

Para mostrar que a superposição quântica é necessária para o funcionamento do termômetro, introduzimos um tempo de espera após a primeira porta Hadamard do circuito (Fig.3.7). Durante o tempo de espera, os spins sofrem efeitos de relaxação. A relaxação transversal não modifica o momento magnético do spin sistema, que já se encontra na direção z (o canal de atenuação de fase não altera a componente z , ver Eq.2.29). Porém, a relaxação transversal destrói o estado de superposição do q-bit sonda. Como resultado, a eficácia do termômetro diminui.

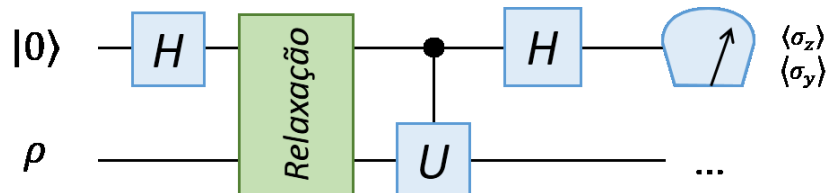


Figura 3.7: Circuito do termômetro quântico com relaxação. Um tempo de espera foi introduzido após a primeira porta Hadamard, indicada pela porta *Relaxação* (caixa verde). Note que a relaxação transversal não modifica o momento magnético do spin sistema, que já se encontra na direção z .

Para eliminar o efeito do acoplamento J , medimos a magnetização do q-bit sonda, ao fim do circuito, para tempos de espera curtos (Fig.3.8). A amostra foi mantida na temperatura de $25,2(4)^\circ\text{C}$. Segundo a teoria apresentada nas Seç.2.2 e 2.4, o formato esperado, para a curva de magnetização, é uma senóide que decai no tempo,

$$m_z(t) = \text{sen}\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right) e^{-t/T_2} \quad (3.30)$$

onde τ é o período e T_2 é o tempo característico de relaxação transversal. Ajustando a função $m_z(t)$ ao dados, obtivemos um período de $\tau \simeq 9,3$ ms.

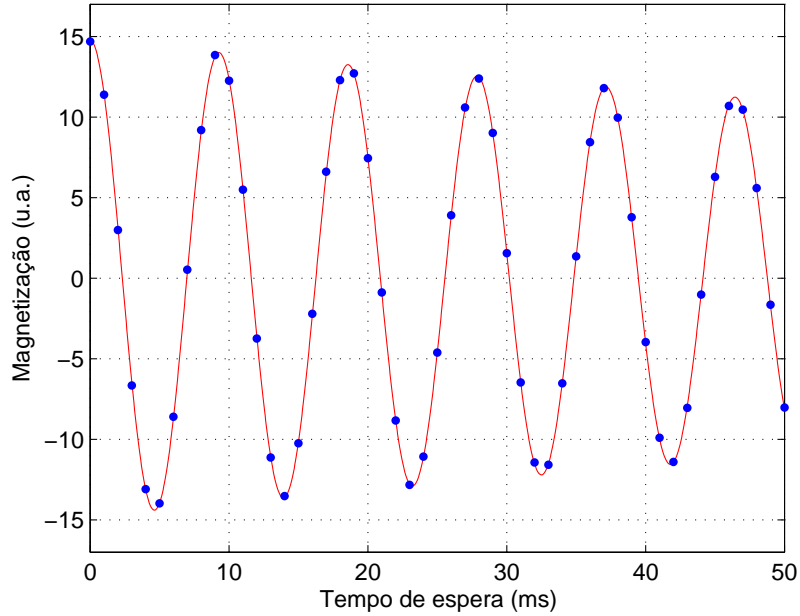


Figura 3.8: Magnetização do q-bit sonda no TQ com relaxação. Os pontos azuis representa as medidas de magnetização na direção z . As barras de erro são menores que os pontos. A curva vermelha é um ajuste da magnetização com uma senóide que decai no tempo.

Para mostrar que a qualidade do TQ cai devido à relaxação, repetimos o experimento com tempos de espera aumentando em intervalos de $5\tau = 46$ ms. Para cada tempo de espera, tomografamos a matriz de desvio ao final do circuito. Com as matrizes tomografadas, calculamos a fidelidade (Eq.2.115) entre o estado experimental (com relaxação) e o estado ideal (sem relaxação).

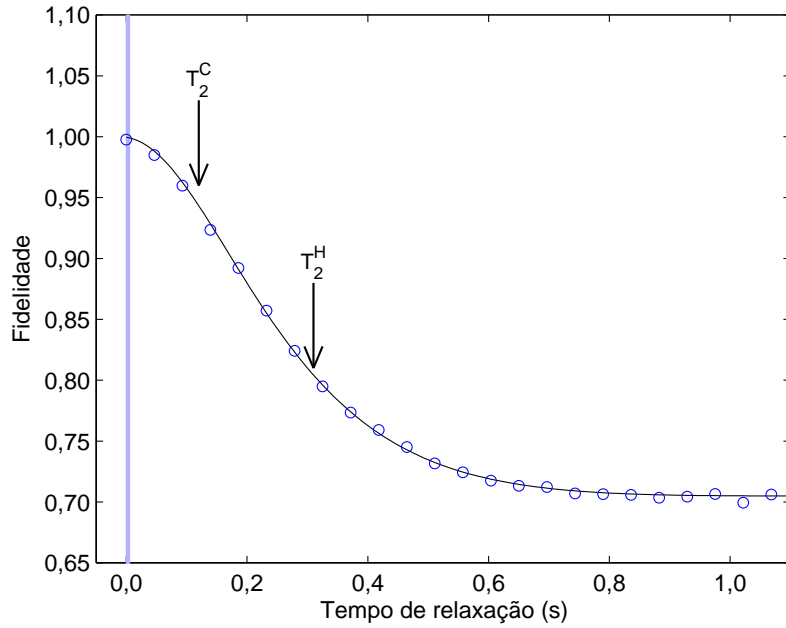


Figura 3.9: Fidelidade do estado final quando um tempo de espera é introduzido após a primeira porta Hadamard. A curva preta mostra a fidelidade esperada teoricamente. A reta vertical azul, na origem, mostra o intervalo de 5,5 ms, necessário para rodar o circuito do TQ (incluindo o preparo do PPS). As flechas apontam para os tempos de relaxação transversais T_2^H e T_2^C . Os tempos de relaxação longitudinais T_1^H e T_1^C estão à direita do gráfico e não aparecem na figura.

A matriz de desvio teórica é dado pela Eq.3.18, ou seja

$$\Delta\rho_{\text{teo}} \propto \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.31)$$

A Fig.3.9 mostra um gráfico da fidelidade em função do tempo de espera. A curva preta apresenta a fidelidade calculada com uma simulação numérica do TQ. Para simular os efeitos da relaxação, utilizamos os canais quânticos apresentados na Seç.2.2, com os tempos característicos de relaxação fornecidos na Seç.3.1.

Na Fig.3.9, a região azul indica o tempo necessário para rodar o circuito do TQ, que é muito menor que qualquer tempo característico de relaxação do experimento. A fidelidade decresce como esperado, pois a relaxação leva o estado de superposição coerente, criado pela primeira porta Hadamard, para um estado mistura. Enquanto a fidelidade decresce para seu valor assintótico, a magnetização medida vai a zero (e a temperatura vai a

infinito), impossibilitando o funcionamento do TQ. A Fig.3.9 não mostra que os tempos de relaxação longitudinais (T_1^H e T_1^C), pois encontram-se à direita do gráfico, muito além do término do circuito.

3.4 Simulação de temperaturas

Também podemos simular um sistema com diferentes temperaturas. Para isto, eliminamos parte da magnetização do spin nuclear do hidrogênio (sistema), durante a preparação do PPS. Ao aplicar uma rotação seguida de um gradiente de campo, a componente transversal da magnetização é eliminada. Sobra a componente longitudinal, dada por $M_z(\theta) = M_{\text{eq}} \cos \theta$, onde M_{eq} é a magnetização medida no equilíbrio e θ é o ângulo da rotação.

Para calcular a temperatura, usamos a fórmula para a magnetização medida num *ensemble* térmico à temperatura T (Eq.2.125),

$$M = \mathcal{S} \tanh \frac{\zeta}{T}, \quad (3.32)$$

onde \mathcal{S} é o fator de ganho (definido na Seç.3.1.3) e ζ é um parâmetro determinado pelas características do spin. Invertendo a Eq.3.32, obtemos

$$T = \frac{\zeta}{\text{atanh} \frac{M}{\mathcal{S}}}. \quad (3.33)$$

Queremos simular temperaturas até zero absoluto. Isto é possível supondo que $\mathcal{S} = M_{\text{eq}}$, pois quando $M \rightarrow M_{\text{eq}}$, o denominador da Eq.3.33 tende a infinito, então $T \rightarrow 0$. Falta definir o parâmetro ζ . Podemos usar um ponto de referência $(M_{\text{R}}, T_{\text{R}})$, de modo que

$$\zeta = T_{\text{R}} \text{atanh} \left(\frac{M_{\text{R}}}{M_{\text{eq}}} \right). \quad (3.34)$$

Usando nossa amostra de clorofórmio enriquecido, realizamos um experimento para medir temperaturas simuladas, com ângulos de rotação entre 0° e 80° . Durante todo o experimento, a amostra permaneceu na temperatura de $37,2(4)^\circ\text{C}$, como medida pelo CT.

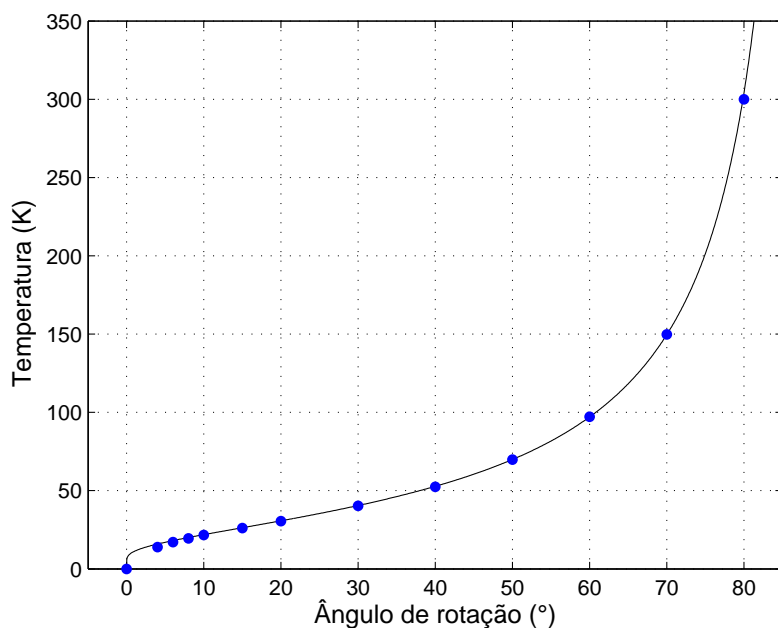


Figura 3.10: Medidas temperaturas simuladas. Os pontos azuis fornecem a temperatura medida pelo TQ. A curva preta é uma previsão teórica da temperatura do spin sistema, após parte de sua magnetização ter sido eliminada durante a preparação do PPS.

Para definir o parâmetro ζ , escolhemos o ponto de referência ($M_R = M_z(80^\circ)$, $T_R = 300$ K). O resultado é mostrado na Fig.3.10. A curva preta é uma previsão da temperatura do spin sistema, usando a Eq.3.33 com $M = M_z(\theta)$ e os parâmetros ζ e \mathcal{S} já citados. Os pontos azuis fornecem a temperatura medida pelo TQ.

3.5 Erros Experimentais

Tendo em mente que o espectrômetro de RMN não é um aparelho dedicado à medida de temperatura usando efeitos quânticos, a precisão obtida em nosso trabalho é comparável à precisão de um termômetro clássico. Mesmo assim, gostaríamos de analisar as fontes de erros e prever o erro obtido em uma medida de temperatura com o TQ.

3.5.1 Erro de leitura de magnetização

Aqui, apresentamos um experimento para verificar a precisão na leitura de magnetização, usando um espectrômetro Varian de 500 MHz. Usamos a amostra de clorofórmio enriquecido descrita em Seç.3.1, à temperatura de 25°C. Primeiro, calibramos o *pulso de*

leitura para girar o spin do carbono de $\pi/2$ radianos. Em seguida, repetimos 340 medidas de magnetização de um spin nuclear em equilíbrio térmico após aplicação de um pulso de leitura. As medidas de magnetização fornecem o histograma mostrado na Fig.3.11. A distribuição se aproxima de uma distribuição normal (curva em vermelho), mostrando que há um erro inerente ao processo de medida. Como a magnetização é medida com um fator de ganho (descrito em Sec.3.1.3), calculamos o desvio padrão relativo à média, que é 0,35%. Neste trabalho, usamos o desvio padrão como medida de erro.

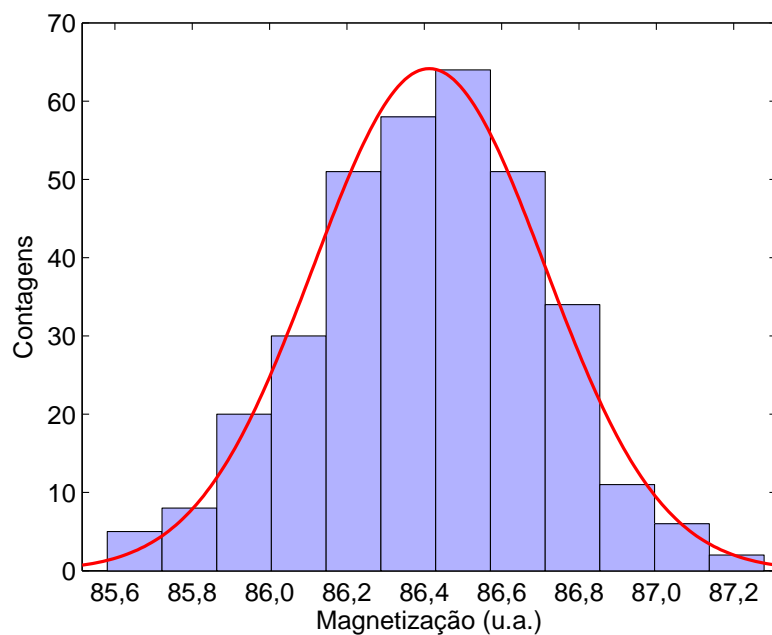


Figura 3.11: Histograma da magnetização medida no spin do carbono. A linha vermelha corresponde à uma distribuição normal ajustada ao histograma. O desvio padrão relativo à média encontrado foi de 0,35%, e fornece uma medida de erro para a leitura de magnetização.

3.5.2 Erro na duração dos pulsos

Para que o TQ funcione corretamente, é necessário calibrar a duração dos pulsos de Rf para efetuar rotações de $\pi/2$ radianos nos spins nucleares (os pulsos de Rf foram descritos na Sec.2.4.3). Porém, a calibração não é perfeita e a duração dos pulsos tem um erro associado.

Para calibrar um pulso de $\pi/2$, quando o spin está no canal observador, desenhamos um gráfico da componente x da magnetização em função da duração do pulso de Rf, como mostrado na Fig.3.12a. Quando um pulso de Rf é aplicado na direção y , sobre um spin

em equilíbrio térmico, o valor da componente x da magnetização será

$$M_x(\theta) = M_{\text{eq}} \text{sen}(\theta), \quad (3.35)$$

onde M_{eq} é a magnetização de equilíbrio e θ é o ângulo de rotação, que é proporcional à duração do pulso. A componente x se anula quando a duração corresponde a uma rotação de π radianos. Para encontrar esta duração, fazemos um ajuste linear na região $\theta \simeq \pi$. No exemplo da Fig.3.12a, o ajuste fornece os coeficientes $a = -9,1(3) \mu\text{s}^{-1}$ e $b = 200(5)$ para a equação $y = ax + b$. Para π radianos, a duração será $x = -b/a$. Para $\pi/2$ radianos, a duração será metade deste valor,

$$t = -\frac{b}{2a} = 11,0 \mu\text{s}. \quad (3.36)$$

O erro associado pode ser calculado usando lei de propagação de erros,

$$\sigma_t = t \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} = 0,4 \mu\text{s}. \quad (3.37)$$

Assim, a duração de um pulso de $\pi/2$, no canal observador, é de $11,0(4) \mu\text{s}$.

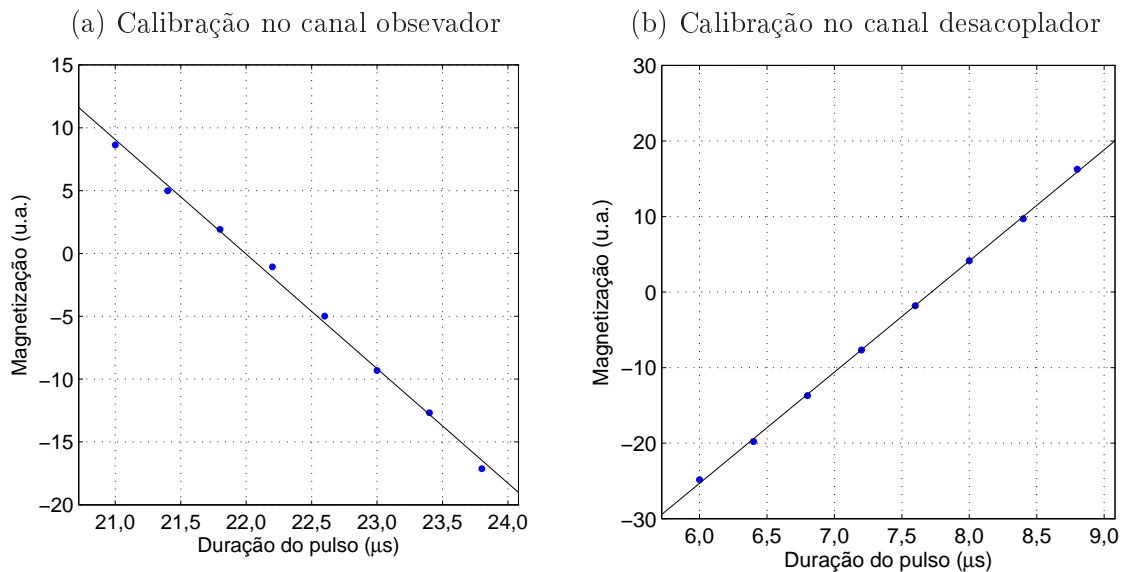


Figura 3.12: Gráficos de calibração da duração do pulso. Os pontos representam os valores de magnetização e a reta é uma ajuste linear dos dados. A reta ajustada corta o eixo horizontal para uma rotação (a) de π no canal observador e (b) $\pi/2$ no canal desacoplador.

Temperatura (°C)	t_C (μs)	σ_{t_C} (μs)	t_H (μs)	σ_{t_H} (μs)	Erro m_z^C
-30	10,0		7,1		
-20	10,0		7,1		
-10	9,9	0,7	7,2	0,1	0,8 %
0,2	10,0		7,1		
5	10,5	0,5	7,3	0,1	0,5 %
15	10,0		7,4	0,1	
20	10,5	0,7	8,0	0,1	0,7 %
25	10,4	0,7	7,5	0,1	0,8 %
30	10,7	0,5	7,8	0,1	0,5 %
35	10,8	0,6	7,7	0,1	0,6 %
40	11,0	0,4	7,7	0,1	0,2 %
45	11,0	0,6	7,8	0,1	0,4 %
50	11,1	0,4	7,9	0,1	0,3 %

Tabela 3.1: Duração dos pulsos de $\pi/2$ para o Carbono no canal observador e Hidrogênio no canal desacoplador, e seus respectivos erros na magnetização. Espaços em brancos foram deixados onde não foi possível calcular o desvio padrão.

Após a calibração para o spin do canal observador (spin 1), podemos calibrar o spin no canal desacoplador (spin 2). Aplicamos sequência $(\frac{\pi}{2})_{-x}^1 - U_L(\frac{1}{2J}) - (\theta)_{-y}^2$ ao sistema em equilíbrio térmico, onde θ é uma rotação próxima de $\pi/2$. Neste caso, a magnetização M_x do spin 1 será nula quando a duração corresponder a uma rotação de $\pi/2$ no spin 2. Também fazemos um ajuste linear para obter a duração precisa, como mostrado na Fig.3.12b. O resultado é $t = 7,7 \mu\text{s}$ com erro padrão $\sigma_t = 0,1 \mu\text{s}$. Então, a duração de um pulso de $\pi/2$, no canal desacoplador, é de $7,7(1) \mu\text{s}$.

Em nossos experimentos, geralmente os tempos de pulso mudavam quando mudávamos a temperatura da amostra. A calibração da duração dos pulsos foi realizada para a maioria das temperaturas, com resultados resumidos na Tab.3.1. Abaixo de 0°C , devido ao estoque limitado de gás nitrogênio, tivemos que estimar as durações.

Estamos interessados no erro de magnetização gerado por um pulso de $\pi/2$. O erro pode ser calculado usando a Lei de Propagação de Erros [65],

$$\sigma_{M_x} = \left| \frac{\partial M_x}{\partial \theta} \sigma_\theta \right| = M_{\text{eq}} |\cos \theta| \sigma_\theta, \quad (3.38)$$

que, neste caso, não funciona corretamente. Para um pulso de $\pi/2$, o erro na magnetização será $\sigma_{M_x} = 0$. No entanto, podemos estimar o erro na magnetização usando o Alg.3.1,

Algoritmo 3.1 (MATLAB) Propagando erro de duração do pulso para magnetização.

```
sd = 6.6/100; % Erro relativo no pulso de pi/2
delta = 1e-4; % Passo para integração
t = (1-8*sd):delta:(1+8*sd); % Lista de ângulos relativos
mag = sin(t*pi/2); % Magnetizações em torno de pi/2
w = normpdf(t,1,sd); % Pesos com probabilidade normal

% Integra a magnetização
m = (mag*w')*delta; % Valor médio
v = (((mag-m).^2)*w')*delta; % Variância
s = sqrt(v); % Desvio padrão

fprintf('Erro relativo = %7.4f',s/m*100)
```

que propaga o erro de duração numericamente (este erro não terá necessariamente uma distribuição normal). Com este código, calculamos o erro percentual na magnetização, produzido por um pulso de $\pi/2$ no carbono (última coluna da Tab.3.1).

3.5.3 Erro esperado na magnetização final

Realizamos simulações em numéricas para saber o erro esperado na magnetização final. Para tanto, usamos os erros estimados nas seções anteriores, de leitura de magnetização e duração dos pulsos de Rf. Estas simulações levaram em conta os canais de atenuação de amplitude generalizada e atenuação de fase, com tempos característicos fornecidos na Seq.3.1. Foram consideradas os erros máximos nas durações dos pulsos de $\pi/2$, que são $0,7\ \mu\text{s}$ para o carbono e $0,1\ \mu\text{s}$ para o hidrogênio (Seq.3.5.2). Foi considerado um erro na leitura de magnetização de 0,35% (Seq.3.5.1). Após repetir a simulação 10^5 vezes, obtivemos um erro relativo de $\sigma_M/M = 2,9\%$ na magnetização final.

3.5.4 Erro na temperatura medida com o TQ

Nesta Seção, vamos avaliar o erro esperado na temperatura medida pelo TQ, usando Lei de Propagação de Erros (LPE) [65]. Como descrito na Seq.3.2, a temperatura pode ser encontrada pela equação

$$T = \frac{G}{M/2 - \gamma}. \quad (3.39)$$

De acordo com a LPE, o quadrado do erro propagado na temperatura será

$$\begin{aligned}
\sigma_T^2 &= \left(\frac{\partial T}{\partial G}\sigma_G\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial M}\sigma_M\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\sigma_\gamma\right)^2 \\
&= \left(\frac{T}{G}\sigma_G\right)^2 + \left(-\frac{T^2}{2G}\sigma_M\right)^2 + \left(\frac{T^2}{G}\sigma_\gamma\right)^2 \\
&= \frac{T^2}{G^2} \left[\sigma_G^2 + T^2 \left(\frac{1}{2}\sigma_M^2 + \sigma_\gamma^2 \right) \right].
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Então,

$$\sigma_T = \frac{T}{G} \sqrt{\sigma_G^2 + T^2 \left(\frac{1}{2}\sigma_M^2 + \sigma_\gamma^2 \right)}. \tag{3.41}$$

Em média, a magnetização final foi $M \simeq 2$, então $\sigma_M = M \times 2,9/100 \simeq 0,06$ (Sec.3.5.3). Os outros erros são $\sigma_G = 26$ K e $\sigma_\gamma = 0,1$ (Sec.3.1.3). Assumindo uma temperatura média de $T \simeq 300$ K, obtemos um erro na temperatura de

$$\sigma_T \simeq \frac{300}{874} \sqrt{26^2 + 300^2 (0,5 \times 0,06^2 + 0,1^2)} = 14 \text{ K}.$$

Claramente, este erro é uma super-estimativa para o gráfico da Fig.3.5. Por esta razão, usamos o desvio padrão dos dados em relação à reta ajustada (± 3 K), ao invés da estimativa obtida com a LPE.

3.5.5 Erro na temperatura medida com o CT

Em nossos experimentos, usamos CT para fixar e medir a temperatura da amostra (que supomos ser a mesma temperatura do spin sistema). Para saber qual é a precisão deste termômetro, fizemos um experimento de calibração usando uma amostra padrão de etileno-glicol (HO-CH₂CH₂-OH). O deslocamento químico (distância), entre as linhas dos grupos CH e OH, diminui com a temperatura. A relação entre deslocamento químico $\Delta\nu$ e temperatura T foi medida com precisão por Raiford *et al.* [37], num espectrômetro Varian de 220 MHz. Reescrevemos esta relação para um espectrômetro de 500 MHz:

$$T(\Delta\nu) = 466,5 - 0,2028 |\Delta\nu|. \tag{3.42}$$

Usamos o CT para fixar a temperatura da amostra em valores entre 20°C e 50°C. Para cada temperatura, medimos o deslocamento químico e calculamos a temperatura esperada pela Eq.3.42. Os valores medidos encontram-se na Tab.3.2 e desenhamos um gráfico na Fig.3.13. Pode-se ver que os dois métodos de medida têm uma grande concordância. O desvio padrão dos dados fornece a precisão com que o CT pode fixar e medir a temperatura,

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{\sum_1^n [T(\Delta\nu) - T_{CT}]^2}{n - 2}} = 0,4 \text{ K.} \quad (3.43)$$

Assim, concluímos que o CT pode fixar e medir a temperatura com uma precisão de $\pm 0,4 \text{ K}$, no intervalo de temperaturas considerado. Assumimos que a mesma precisão vale para todo o intervalo de temperaturas considerado neste trabalho (de -30°C a $+50^\circ\text{C}$). Note que esta precisão é melhor que a precisão anunciada no manual do CT, de $\pm 2 \text{ K}$.

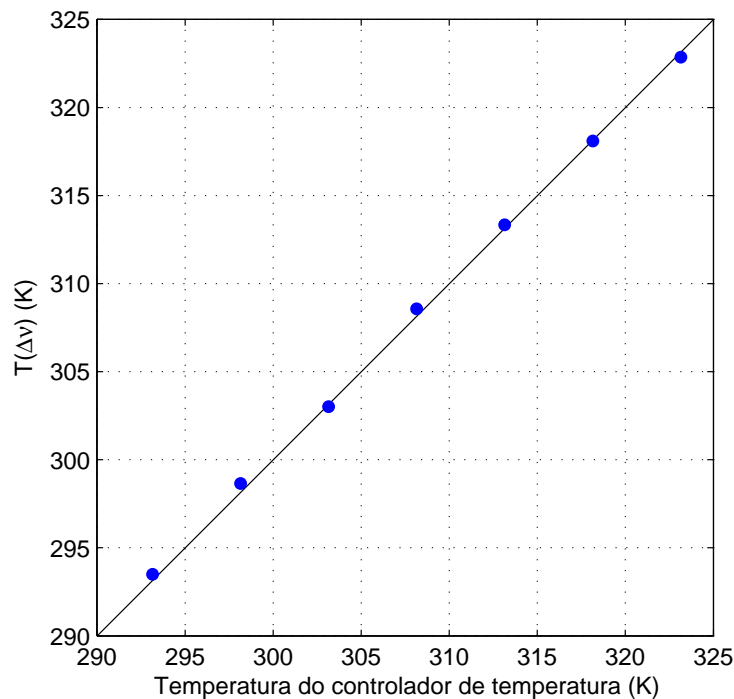


Figura 3.13: Calibração de temperatura usando etileno-glicol. Os pontos azuis representam a temperatura medida pelo deslocamento químico. A reta preta representa o comportamento ideal, onde as duas medidas de temperatura fornecem o mesmo valor.

$T_{CT} (^{\circ}C)$	$\Delta\nu$ (Hz)
20	852,93
25	827,50
30	805,98
35	778,59
40	755,11
45	731,64
50	708,16

Tabela 3.2: Medidas de temperatura e deslocamento químico.

Capítulo 4

Conclusão e Perspectivas

A partir de agora, a pesquisa sobre o TQ pode seguir duas linhas. A primeira linha seria aumentar o número de q-bits no sistema. Podemos estudar como a temperatura varia em sistemas com correlações quânticas, ou simular a medida de um oscilador harmônico quântico truncado. Na segunda linha de pesquisa, podemos aumentar o número de q-bits usados como termômetro para verificar a escala de Heisenberg para a sensibilidade da medida ($\propto N$).

Um circuito para medir a temperatura de dois spins é mostrado na Fig.4.1. Podemos investigar a temperatura de sistemas que apresentam correlações quânticas em temperaturas finitas. Por exemplo, um sistema que seja composto por dois spins num campo estático, com acoplamento transverso, dado pela hamiltoniana

$$\mathcal{H}_x = -\frac{Z_1}{2} - \frac{Z_2}{2} - j\frac{X_1X_2}{4}, \quad (4.1)$$

onde j é a intensidade do acoplamento. Para simplificar a análise, usamos o sistema de unidades onde $\hbar = k_B = 1$. A *discórdia quântica* (DQ) serve como medida de todas as correlações quânticas presentes no sistema [66]. Nós calculamos a DQ para este sistema, em equilíbrio térmico no *ensemble* de Boltzmann-Gibbs, à temperatura T (Fig.4.2a). Encontramos que este sistema apresenta correlações quânticas maiores que 1% para $T \lesssim 5$.

Suponha que possamos interagir apenas com o primeiro spin (ou que não tenhamos conhecimento do segundo spin). Neste caso, a segunda porta controlada teria $U_2 = I$,

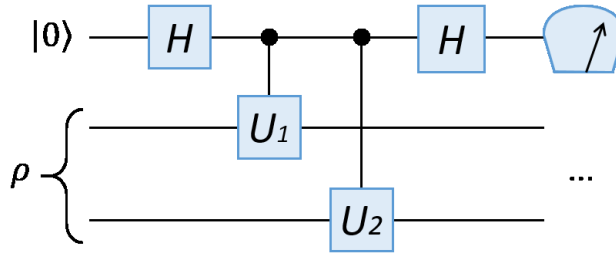


Figura 4.1: TQ para medir um sistema bipartido. A diferença, em relação ao TQ usado em nossos experimentos, são as portas controladas Ctr U_1 e Ctr U_2 , aplicadas individualmente aos spins do sistema ρ .

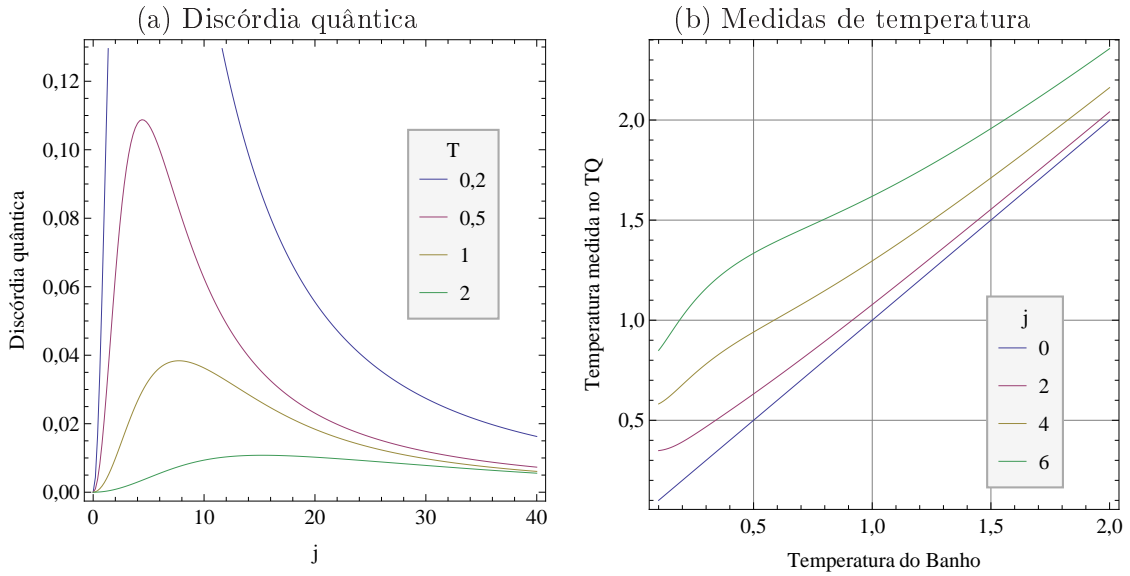


Figura 4.2: Exemplos para um sistema de dois spins. (a) DQ para um sistema de dois spins, com hamiltoniana \mathcal{H}_x , em equilíbrio térmico à temperatura T . O sistema apresenta correlações quânticas maiores que 1% para $T \lesssim 5$. (b) Temperatura medida com o TQ da Fig.4.1, em função da temperatura do banho T . A presença de acoplamento transversal aumenta a temperatura do sistema ρ . Quando $T \rightarrow \infty$, todas as linhas colapsam na linha com $j = 0$. Ou seja, as correlações quânticas são suprimidas pela energia térmica.

porque não podemos interagir com o segundo spin. Uma escolha natural para a primeira porta controlada seria $U_1 = Z$ (medida de população). Note que um aumento do parâmetro j também aumenta a temperatura do primeiro spin (Fig.4.2b). Portanto, um aumento de temperatura de um spin pode indicar a presença de correlações quânticas no sistema.

A DQ também pode ser usada para detectar transições de fases quânticas (TFQ) nos modelos XXZ e XY em equilíbrio térmico [67, 68]. Usando um TQ, podemos estudar a temperatura destes sistemas ao passar por uma TFQ (no sentido que, “termalização resulta do emaranhamento entre o sistema e o ambiente” como proposto por Popescu, Short e Winter [69]; assim, pontos críticos que podem ser detectados por sua assinatura

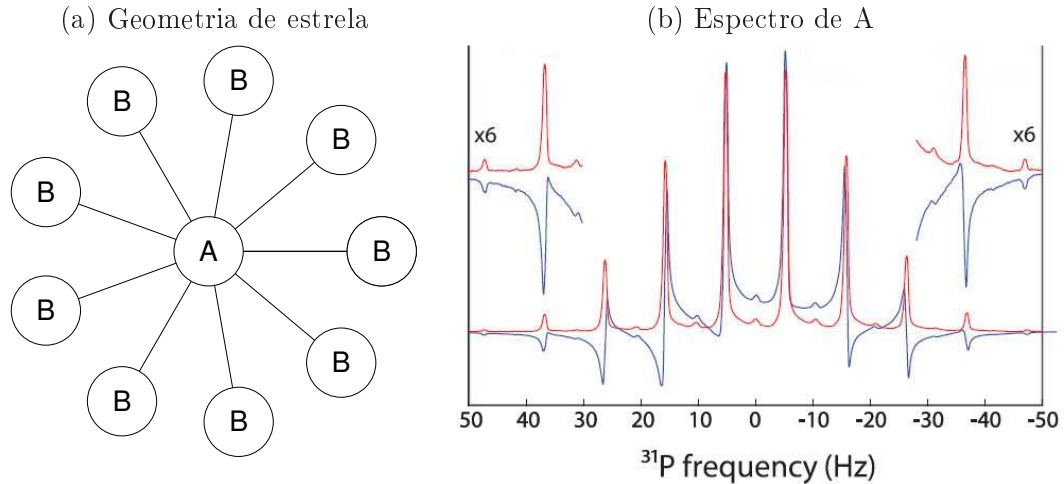


Figura 4.3: Geometria de estrela e espectros do TMP. (a) Uma molécula com geometria de estrela consiste num spin central A com $N - 1$ spins periféricos B. (b) Espectros inicial (vermelho) e final (azul) do fósforo ^{31}P na molécula TMP (adaptado da Ref.[20]). A primeira linha corresponde ao estado NOON (com $k = 1$) e ganha uma fase proporcional à N .

em correlações quânticas [70], poderiam se manifestar também na temperatura de um spin de uma cadeia de spins).

Como mencionado na Introdução, a sensibilidade de medidas quânticas pode ser aumentada com estados emaranhados, chegando até o limite de N , imposto pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Usando estados NOON em termometria, pode-se chegar ao limite de Heisenberg [23]. A RMN é uma ferramenta ideal para produzir estados NOON, com algumas moléculas específicas. Tais moléculas possuem uma geometria de estrela, com um spin central A e $N - 1$ spins periféricos B (Fig.4.3a). Dois exemplos de moléculas adequadas são o tetrametil-fosfito (TMP) usada na Ref.[20], e o tetrametil-silano (TMS) usada na Ref.[21]. Os spins B são quimicamente indistinguíveis e não podem ser manipulados individualmente. No entanto, a intensidade de acoplamento é igual para cada par A e B. Cada linha do espectro representa um estado com k spins para baixo e $N - k$ spins para cima (Fig.4.3b). O estado fundamental ($k = 0$) é representado pela linha mais à esquerda do espectro. A segunda linha representa o estado com um dos spins para baixo ($k = 1$), e assim por diante.

Um exemplo de TQ com uma sonda de dois q-bits é mostrado na Fig.4.4. A sequência para preparar um estado NOON é simples: uma porta Hadamard é aplicada ao spin A, seguida de uma porta CNOT aplicada aos spins B (controlada por A). Assim, obtemos

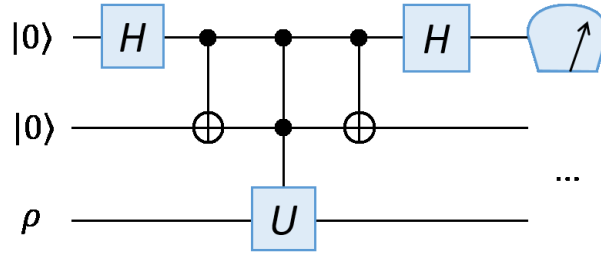


Figura 4.4: TQ usando uma sonda com dois q-bits num estado NOON. As portas Hadamard e CNOT preparam um estado NOON nos q-bits da sonda. Em seguida, os q-bits da sonda adquirem uma fase ao interagir com o sistema ρ (porta Ctr U). A segunda CNOT e Hadamard mapeiam a fase total no primeiro q-bit (no caso, o spin A da molécula com geometria de estrela).

uma superposição de um estado com todos os spins para cima com outro estado com todos os spins para baixo,

$$|NOON\rangle = \frac{|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{|N_{\uparrow}\rangle |0_{\downarrow}\rangle + |0_{\uparrow}\rangle |N_{\downarrow}\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (4.2)$$

Para medir um observável, deixamos os q-bits sonda interagir com o sistema ρ (porta Ctr U), onde adquirem uma fase. Depois, aplicamos uma segunda CNOT aos spins B, para mapear a fase total no spin A. A última porta Hadamard muda apenas a base de medida. Como N q-bits interagem ao mesmo tempo com o sistema, a fase total adquirida é multiplicada por N , fazendo com que a medida tenha precisão proporcional à N (e incerteza $\propto 1/N$).

Não é necessário preparar um PPS para usar este circuito. Como podemos ver no espectro (Fig.4.4b), o estado inicial é uma mistura estatística, com uma linha para cada $k \in [0, 10]$. A primeira linha ($k = 0$) corresponde ao estado NOON, pois é a única que tem estado inicial $|\uparrow \dots \uparrow\rangle$. As outras linhas ($k \neq 0$) correspondem a estados intermediários. No entanto, o procedimento pode ser aplicado à todos os estados ao mesmo tempo, contanto que a fase seja medida na linha com $k = 0$, *pós-selecionando* o estado NOON.

A termometria quântica pode ter muitas aplicações. A vantagem de usar um circuito de espalhamento é que a temperatura de um sistema, qualquer que seja seu tamanho, pode ser codificada no estado de um único q-bit. Uma gota de clorofórmio enriquecido, ou de qualquer outro sistema de dois q-bits, dissolvida em solvente adequado, pode ser usada como um termômetro em situações onde o contato físico é difícil para termômetros

comuns.

Neste trabalho, demonstramos o princípio de funcionamento de um termômetro quântico baseado num circuito de espalhamento. O termômetro mede a temperatura de um sistema em equilíbrio térmico, num tempo muito menor que qualquer tempo característico de relaxação. Ou seja, a informação sobre temperatura é adquirida muito antes que a sonda entre em equilíbrio térmico com o sistema. Neste sentido, o TQ entra conflito com a Lei Zero da Termodinâmica, que assume equilíbrio térmico entre as partes para que a temperatura possa ser medida.

A calibração do TQ foi realizada de forma indireta, usando a magnetização do carbono no equilíbrio térmico. Um grande intervalo de temperaturas (80 K) foi testado, aquecendo ou resfriando a temperatura da amostra. Apesar do espectrômetro de RMN não ser um dedicado à termometria, o desvio padrão obtido nas medidas de temperatura foi pequeno (± 3 K). O caráter quântico do termômetro foi demonstrado introduzindo relaxação dentro do circuito. A relaxação destrói a superposição quântica do q-bit sonda e diminui a fidelidade do estado final.

Também realizamos testes com temperaturas simuladas. Usando gradientes de campo, podemos suprimir parte da magnetização do spin sistema e, usando parâmetros adequados para a relação entre magnetização e temperatura, podemos simular um spin nuclear com qualquer temperatura. Completamos esta tese com uma avaliação dos erros experimentais, que inclui erros na leitura de magnetização, na duração dos pulsos de Rf e na temperatura medida pelo termômetro do espectrômetro. Estes erros foram usados numa simulação numérica para estimar o erro esperado na magnetização medida usando o TQ. A Lei de Propagação de Erros foi usada para estimar o erro na temperatura medida com o TQ.

Referências Bibliográficas

- [1] LEFF, H. S., E REX, A. F. *Maxwell's Demon 2 - Entropy, Classical and Quantum Information, Computing*. Institute of Physics Publishing, 2002.
- [2] SILVA, J. P. P., SARTHOUR, R. S., SOUZA, A. M., OLIVEIRA, I. S., GOOLD, J., MODI, K., SOARES-PINTO, D. O., E CÉLERI, L. C. Experimental demonstration of information to energy conversion in a quantum system at the Landauer Limit. arXiv:1412.6490 [quant-ph] (2014).
- [3] BÉRUT, A., ARAKELYAN, A., PETROSYAN, A., CILIBERTO, S., DILLEN SCHNEIDER, R., E LUTZ, E. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics. *Nature* 483 (2012), 187–189.
- [4] BENNETT, C. Demons, engines and the second law. *Sci. Am.* 257 (1987), 108.
- [5] LLOYD, S. Quantum optics: Cool computation, hot bits. *Nature Photonics* 8 (2014), 90–91.
- [6] BRUNNER, N., LINDEN, N., POPESCU, S., E SKRZYPCZYK, P. Virtual qubits, virtual temperatures, and the foundations of thermodynamics. *Phys. Rev. E* 85 (2012), 051117.
- [7] LINDEN, N., POPESCU, S., E SKRZYPCZYK, P. How Small Can Thermal Machines Be? The Smallest Possible Refrigerator. *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), 130401.
- [8] RENNER, R. Thermodynamics: The fridge gate. *Nature* 482 (2012), 164–165.

- [9] BRASSARD, G., ELIAS, Y., FERNANDEZ, J. M., GILBOA, H., JONES, J. A., MOR, T., WEINSTEIN, Y., E XIAO, L. Experimental heat-bath cooling of spins. *The European Physical Journal Plus* 129 (2014), 266.
- [10] BAUGH, J., MOUSSA, O., RYAN, C. A., NAYAK, A., E LAFLAMME, R. Experimental implementation of heat-bath algorithmic cooling using solid-state nuclear magnetic resonance. *Nature* 438 (2005), 470–473.
- [11] XU, J.-S., YUNG, M.-H., XU, X.-Y., BOIXO, S., ZHOU, Z.-W., LI, C.-F., ASPURU-GUZIĆ, A., E GUO, G.-C. Demon-like algorithmic quantum cooling and its realization with quantum optics. *Nature Photonics* 8 (2014), 113–118.
- [12] CHANG, H. *Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress*. Oxford University Press, 2004.
- [13] KELVIN, L. On an Absolute Thermometric Scale. *Philosophical Magazine* (1848).
- [14] HALLIDAY, D., RESNICK, R., E WALKER, J. *Fundamentos da Física*, 9a ed. LTC, 2012.
- [15] MONTGOMERY, D. C., E RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [16] GIOVANNETTI, V., LLOYD, S., E MACCONE, L. Quantum-enhanced measurements: beating the standard quantum limit. *Science* 306 (2004), 1330.
- [17] GIOVANNETTI, V., LLOYD, S., E MACCONE, L. Quantum Metrology. *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), 10401.
- [18] DOWLING, J. P. Kitten catch phase. *Science* 450 (2007), 362.
- [19] O’BRIEN, J. L. Precision Without Entanglement. *Science* 318 (2007), 1393.
- [20] JONES, J. A., KARLEN, S. D., FITZSIMONS, J., ARDAVAN, A., BENJAMIN, S. C., BRIGGS, G. A. D., E MORTON, J. J. L. Magnetic Field Sensing Beyond the

- Standard Quantum Limit Using 10-Spin NOON States. *Science* *324* (2009), 1166–1168.
- [21] SIMMONS, S., JONES, J. A., KARLEN, S. D., ARDAVAN, A., E MORTON, J. J. L. Magnetic field sensors using 13-spin cat states. *Phys. Rev. A* *82* (2010), 022330.
- [22] HIGGINS, B. L., BERRY, D. W., BARTLETT, S. D., WISEMAN, H. M., E PRYDE, G. J. Entanglement-free Heisenberg-limited phase estimation. *Nature* *450* (2007), 393.
- [23] STACE, T. M. Quantum limits of thermometry. *Phys. Rev. A* *82* (2010), 011611(R).
- [24] CORREA, L. A., MEHBOUDI, M., ADESSO, G., E SANPERA, A. Individual quantum probes for optimal thermometry. arXiv:1411.2437 [quant-ph] (2014).
- [25] CRAMÉR, H. *Mathematical methods of statistics*, vol. 9. Princeton University Press, 1999.
- [26] JEVTIC, S., NEWMAN, D., RUDOLPH, T., E STACE, T. M. Single-qubit thermometry. *Phys. Rev. A* *91* (2015), 012331.
- [27] BRUNELLI, M., OLIVARES, S., E PARIS, M. G. A. Qubit thermometry for micro-mechanical resonators. *Phys. Rev. A* *84* (2011), 32105.
- [28] BRUNELLI, M., OLIVARES, S., PATERNOSTRO, M., E PARIS, M. G. A. Qubit-assisted thermometry of a quantum harmonic oscillator. *Phys. Rev. A* *86* (2012), 12125.
- [29] HIGGINS, K. D. B., LOVETT, B. W., E GAUGER, E. M. Quantum thermometry using the ac Stark shift within the Rabi model. *Phys. Rev. B* *88* (2013), 155409.
- [30] BRAUNSTEIN, S., E CAVES, C. Statistical distance and the geometry of quantum states. *Phys. Rev. Lett.* *72* (1994), 3439–3443.
- [31] MARTÍN-MARTÍNEZ, E., DRAGAN, A., MANN, R. B., E FUENTES, I. Berry phase quantum thermometer. *New J. Phys.* *15* (2013), 53036.

- [32] NEUMANN, P., JAKOBI, I., DOLDE, F., BURK, C., REUTER, R., WALDHERR, G., HONERT, J., WOLF, T., BRUNNER, A., SHIM, J. H., SUTER, D., SUMIYA, H., ISOYA, J., E WRACHTRUP, J. High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond. *Nano Letters* 13 (2013), 2738–2742.
- [33] TOYLI, D. M., DE LAS CASAS, C. F., CHRISTLE, D. J., DOBROVITSKIB, V. V., E AWSCHALOM, D. D. Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond. *PNAS* 110 (2013), 8417.
- [34] SOKOLOV, K. Nanotechnology: Tiny thermometers used in living cells. *Nature* 500 (2013), 36–37.
- [35] JARENWATTANANON, N. N., GLÖGGLER, S., OTTO, T., MELKONIAN, A., MORRIS, W., BURT, S. R., YAGHI, O. M., E BOUCHARD, L.-S. Thermal maps of gases in heterogeneous reactions. *Nature* 502 (2013), 537–540.
- [36] KUCSKO, G., MAURER, P. C., YAO, N. Y., KUBO, M., NOH, H. J., LO, P. K., PARK, H., E LUKIN, M. D. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature* 500 (2013), 54–58.
- [37] RAIFORD, D. S., FISK, C. L., E BECKER, E. D. Calibration of Methanol and Ethylene Glycol Nuclear Magnetic Resonance Thermometers. *Anal. Chem.* 51 (1979), 2050.
- [38] RAITZ, C., SOUZA, A. M., AUCCAISE, R., SARTHOUR, R. S., E OLIVEIRA, I. S. Experimental implementation of a nonthermalizing quantum thermometer. *Quantum Information Processing* 14 (2015), 37–46.
- [39] NIELSEN, M. A., E CHUANG, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 2000.
- [40] SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance with Examples from Solid State Physics*, 3 ed. Harper & Row, 1963.

- [41] FUKUSHIMA, E., E ROEDER, S. B. W. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [42] KEELER, J. Understanding NMR Spectroscopy.
<http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/Irvine/>.
- [43] OLIVEIRA, I. S., BONAGAMBA, T. J., SARTHOUR, R. S., FREITAS, J. C. C., E DE AZEVEDO, E. R. *NMR Quantum Information Processing*. Elsevier, 2007.
- [44] JONES, J. A. Quantum computing with NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 59 (2011), 91–120.
- [45] BENIOFF, P. The computer as a physical system: A microscopic quantum mechanical Hamiltonian model of computers as represented by Turing machines. *Journal of Statistical Physics* 22 (1980), 563–591.
- [46] DEUTSCH, D. Quantum Theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 400 (1985), 97–117.
- [47] COLLINS, D., KIM, K. W., E HOLTON, W. C. Deutsch-Jozsa algorithm as a test of quantum computation. *Phys. Rev. A* 58 (1998), R1633.
- [48] EINSTEIN, A., PODOLSKY, B., E ROSEN, N. Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.* 47 (1935), 777.
- [49] BELL, J. S. On the Einstein-Podolsky-Rosen paradox. *Physics* 1 (1964), 195.
- [50] NAKAHARA, M., OTA, Y., RAHIMI, R., KONDO, Y., E TADA-UMEZAKI, M. *Molecular Realizations of Quantum Computing 2007*. World Scientific, 2009.
- [51] KAMPERMANN, H., E VEEMAN, W. S. Quantum Computing Using Quadrupolar Spins in Solid State NMR. *Quantum Information Processing* 1 (2003), 327–344.
- [52] FREEMAN, R. Shaped radiofrequency pulses in high resolution NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 32 (1998), 59–106.

- [53] SOUZA, A. M., MAGALHÃES, A., TELES, J., DEAZEVEDO, E. R., BONAGAMBA, T. J., OLIVEIRA, I. S., E SARTHOUR, R. S. NMR analog of Bell's inequalities violation test. *New J. Phys.* *10* (2008), 033020.
- [54] BRAUNSTEIN, S., CAVES, C., JOZSA, R., LINDEN, N., POPESCU, S., E SCHACK, R. Separability of Very Noisy Mixed States and Implications for NMR Quantum Computing. *Phys. Rev. Lett.* *83* (1999), 1054–1057.
- [55] LEE, J.-S. The quantum state tomography on an NMR system. *Phys. Lett. A* *305* (2002), 349–353.
- [56] WANG, X., YU, C.-S. S., E YI, X. X. An alternative quantum fidelity for mixed states of qudits. *Phys. Lett. A* *373* (2008), 58–60.
- [57] LEONHARDT, U. Quantum-State Tomography and Discrete Wigner Function. *Phys. Rev. Lett.* *74* (1995), 4101.
- [58] MIQUEL, C., PAZ, J. P., SARACENO, M., KNILL, E., LAFLAMME, R., E NEGREVERGNE, C. Interpretation of tomography and spectroscopy as dual forms of quantum computation. *Nature* *418* (2002), 59–62.
- [59] ALTEPETER, J. B., BRANNING, D., JEFFREY, E., WEI, T. C., KWIAT, P. G., THEW, R. T., O'BRIEN, J. L., NIELSEN, M. A., E WHITE, A. G. Ancilla-Assisted Quantum Process Tomography. *Phys. Rev. Lett.* *90* (2003), 193601.
- [60] SOUZA, A. M., OLIVEIRA, I. S., E SARTHOUR, R. S. A scattering quantum circuit for measuring Bell's time inequality: a nuclear magnetic resonance demonstration using maximally mixed states. *New J. Phys.* *13* (2011), 53023.
- [61] NEGREVERGNE, C., SOMMA, R., ORTIZ, G., KNILL, E., E LAFLAMME, R. Liquid-state NMR simulations of quantum many-body problems. *Phys. Rev. A* *71* (2005), 32344.
- [62] BATALHÃO, T., SOUZA, A. M., MAZZOLA, L., AUCCAISE, R., OLIVEIRA, I. S., GOOLD, J., DE CHIARA, G., PATERNOSTRO, M., E SERRA, R. M. Experimental

- Reconstruction of Work Distribution and Study of Fluctuation Relations in a Closed Quantum System. *Phys. Rev. Lett.* *113* (2014), 140601.
- [63] AUCCAISE, R., SERRA, R. M., FILGUEIRAS, J. G., SARTHOUR, R. S., OLIVEIRA, I. S., E CÉLERI, L. C. Experimental analysis of the quantum complementarity principle. *Phys. Rev. A* *85* (2012), 032121.
- [64] ROY, S. S., SHUKLA, A., E MAHESH, T. S. NMR implementation of a quantum delayed-choice experiment. *Phys. Rev. A* *85* (2012), 022109.
- [65] TAYLOR, B. N., E KUIATT, C. E. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. *NIST Technical Note 1297* (1994).
- [66] OLLIVIER, H., E ZUREK, W. H. Quantum Discord: A Measure of the Quantumness of Correlations. *Phys. Rev. Lett.* *88* (2001), 017901.
- [67] MAZIERO, J., CÉLERI, L. C., SERRA, R. M., E SARANDY, M. S. Long-range quantum discord in critical spin systems. *Physics Letters A* *376* (2012), 1540–1544.
- [68] MAZIERO, J., AUCCAISE, R., CÉLERI, L. C., SOARES-PINTO, D. O., DE AZEVEDO, E. R., BONAGAMBA, T. J., SARTHOUR, R. S., OLIVEIRA, I. S., E SERRA, R. M. Quantum Discord in Nuclear Magnetic Resonance Systems at Room Temperature. *Brazilian Journal of Physics* *43* (2013), 86–104.
- [69] POPESCU, S., SHORT, A. J., E WINTER, A. Entanglement and the foundations of statistical mechanics. *Nature Physics* *2* (2006), 754–758.
- [70] WERLANG, T., RIBEIRO, G. A. P., E RIGOLIN, G. Spotlighting quantum critical points via quantum correlations at finite temperatures. *Phys. Rev. A* *83* (2011), 062334.